

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PARMA

Dottorato di ricerca in Ingegneria Civile e Architettura

Ciclo XXIX

STUDI PER L'IDENTIFICAZIONE ANALITICA  
DELL'ODORE DEL BITUME  
NELLE DIVERSE FASI DI COSTRUZIONE  
DELLE PAVIMENTAZIONI STRADALI

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. Ing. Andrea Carpinteri

Tutor:

Chiar.mo Prof. Ing. Felice Giuliani

Dottorando: Dott. Ing. Federico Autelitano



# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>		1
<b>CAPITOLO I</b>	<b>EMISSIONI IN ATMOSFERA DI UN IMPIANTO DI CONGLOMERATO BITUMINOSO</b>	3
	<b>1.1 Emissioni in atmosfera</b>	3
	1.1.1 Emissioni degli impianti di conglomerato bituminoso	10
	1.1.1.1 <i>Esposizione lavorativa ai fumi di bitume</i>	14
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	20
<b>CAPITOLO II</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DELL'ODORE</b>	23
	<b>2.1 Sistema olfattivo umano</b>	24
	<b>2.2 Caratteristiche degli stimoli odorosi</b>	26
	2.2.1 Concentrazione	26
	2.2.2 Percettibilità o soglia	26
	2.2.3 Intensità	28
	2.2.4 Diffusibilità o volatilità	29
	2.2.5 Qualità	30
	2.2.6 Tono edonico	31
	<b>2.3 Metodologie per la quantificazione degli odori</b>	32
	2.3.1 Metodi analitici	32
	2.3.2 Metodi sensoriali	33
	2.3.3 Metodi analitico-sensoriali: il naso elettronico	35

	2.3.3.1	<i>Evoluzione storica</i>	35
	2.3.3.2	<i>Architettura del naso elettronico</i>	37
	2.3.3.3	<i>Stato dell'arte</i>	45
	<b>2.3</b>	<b>Normative nazionali ed internazionali</b>	48
		<b>Riferimenti bibliografici</b>	54
<b>CAPITOLO III</b>		<b>IDENTIFICAZIONE DEL BITUME STRADALE MEDIANTE IMPRONTA ODOROSA</b>	63
	<b>3.1</b>	<b>Introduzione</b>	63
	<b>3.2</b>	<b>Caratterizzazione dei materiali</b>	65
	3.2.1	Viscosità	70
	3.2.2	Limiti di linearità	71
	3.2.3	Temperature limite	72
	<b>3.3</b>	<b>Metodi</b>	75
	3.3.1	Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma	76
	3.3.2	Spettrofotometria infrarossa	79
	3.3.3	Tecniche analitico-sensoriali	79
	3.3.3.1	<i>ISE Nose 2000</i>	79
	3.3.3.2	<i>Cyranose 320</i>	84
	<b>3.4</b>	<b>Risultati</b>	87
	3.4.1	Analisi TLC-FID	87
	3.4.2	Analisi FTIR-ATR	89
	3.4.3	Analisi con ISE Nose 2000	92
	3.4.4	Analisi con Cyranose 320	95
	<b>3.5</b>	<b>Conclusioni</b>	99
		<b>Riferimenti bibliografici</b>	101



<b>CAPITOLO IV</b>	<b>EMISSIONI GENERATE DAL RISCALDAMENTO DEL BITUME ALLE DIVERSE TEMPERATURE DI PROCESSO</b>	105
	<b>4.1 Introduzione</b>	105
	<b>4.2 Caratterizzazione dei materiali</b>	109
	<b>4.3 Metodi</b>	110
	4.3.1 Analisi del legante bituminoso	110
	4.3.1.1 <i>Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma</i>	110
	4.3.2 Analisi delle emissioni del bitume	111
	4.3.2.1 <i>Gascromatografia-spettrometria di massa</i>	111
	4.3.2.2 <i>Fotoionizzazione</i>	113
	<b>4.4 Risultati</b>	114
	4.4.1 Analisi TLC-FID	114
	4.4.2 Analisi GC-MS	116
	4.4.3 Analisi PID	125
	<b>4.5 Conclusioni</b>	127
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	128
<b>CAPITOLO V</b>	<b>EMISSIONI ODORIGENE DEL BITUME STRADALE</b>	133
	<b>5.1 Introduzione</b>	133
	<b>5.2 Caratterizzazione dei materiali</b>	135
	5.2.1 Misure di viscosità	136
	5.2.2 Misure in regime oscillatorio	137
	5.2.3 Misure della zero-shear viscosity	139
	<b>5.3 Metodi</b>	141
	5.3.1 Fotoionizzazione	142
	5.3.2 Tecnica analitico-sensoriale: Cyranose 320	142
	<b>5.4 Risultati</b>	143
	<b>5.5 Conclusioni</b>	154

	<b>Riferimenti bibliografici</b>	155
<b>CAPITOLO VI</b>	<b>INFLUENZA DEGLI ADDITIVI SULLE EMISSIONI ODORIGENE DEL BITUME STRADALE</b>	157
	<b>6.1 Introduzione</b>	157
	<b>6.2 Caratterizzazione dei materiali</b>	159
	6.2.1 Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma	160
	6.2.2 Analisi reologica	162
	6.2.1.1 Misure di viscosità	162
	6.2.1.2 Misure in regime oscillatorio	165
	6.2.1.3 Misure della zero-shear viscosity	168
	<b>6.3 Metodi</b>	169
	6.3.1 Fotoionizzazione	169
	6.3.2 Tecnica analitico-sensoriale: Cyranose 320	170
	<b>6.4 Risultati</b>	171
	6.4.1 Analisi PID	171
	6.4.2 Analisi con Cyranose 320	173
	<b>6.5 Conclusioni</b>	181
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	181
	<b>CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE</b>	183

# INTRODUZIONE

La Tesi di Dottorato è finalizzata a perseguire i più recenti ed autorevoli indirizzi internazionali del settore della progettazione e della costruzione delle infrastrutture viarie e, più specificatamente, delle sovrastrutture stradali, in materia di sviluppo innovativo mirato in modo preponderante all'integrazione ambientale dei materiali e dei processi nel contesto produttivo ed in cantiere. Scopo principale dell'attività di ricerca è stato, in particolare, quello di esaminare differenti aspetti legati alla compatibilità ambientale dei materiali e delle tecniche di confezionamento e stesa che caratterizzano i conglomerati bituminosi, per poter concepire nuove metodologie che possano essere di facile traduzione nel miglioramento del progetto.

Nello specifico l'attenzione è stata rivolta nei confronti di una problematica ancora non risolta ed oggetto di numerose e contraddittorie posizioni della comunità scientifica di settore, ovvero la generazione ed il contenimento dell'odore prodotto dai materiali bituminosi per le pavimentazioni stradali. Sebbene a tali emissioni odorigene sia solo raramente associato un reale rischio tossicologico-sanitario, sia per la natura generalmente non pericolosa degli odoranti che per le concentrazioni abitualmente molto basse delle sostanze aerodisperse, tali flussi osmogeni possono limitare fortemente la fruibilità del territorio, rappresentando una causa di indubbia e persistente molestia olfattiva per la popolazione residente nelle vicinanze degli impianti, oggi molto spesso inseriti nel tessuto urbano.

La Tesi è stata pertanto articolata in differenti studi che propongono l'utilizzo di nuove metodologie di misura ad alto contenuto tecnologico per la valutazione analitico-sensoriale dell'odore generato dai bitumi per usi stradali nelle diverse fasi della filiera produttiva dei conglomerati bituminosi. Dopo un'approfondita valutazione delle tecniche di rilievo dell'odore nella letteratura scientifica e nel quadro normativo internazionale, anche in ambiti apparentemente lontani da quello delle costruzioni stradali, si è deciso di focalizzare l'attività di ricerca sulla caratterizzazione dell'odore dei leganti bituminosi e delle relative emissioni attraverso due differenti approcci

metodologici complementari, ovvero quello analitico e quello basato sui sistemi olfattivi artificiali definiti anche nasi elettronici. Tali dispositivi, il cui impiego rappresenta una soluzione ben conosciuta in svariati settori industriali per il controllo qualità e il monitoraggio in continuo, si configurano come strumenti, composti da una matrice di sensori e da un sistema di elaborazione, capaci di riconoscere odori semplici e complessi, con meccanismi riconducibili a quelli del sistema olfattivo umano.

L'utilizzo di tecniche analitiche consolidate consente una caratterizzazione qualitativa e quantitativa dei composti che costituiscono la matrice del legante e la miscela odorosa emessa alle varie temperature di processo, mentre i sistemi olfattivi artificiali permettono l'individuazione di una caratteristica globale della miscela odorosa, la cosiddetta impronta digitale odorosa o *odour fingerprint*.

# CAPITOLO I

## EMISSIONI IN ATMOSFERA DI UN IMPIANTO DI CONGLOMERATO BITUMINOSO

L'attenzione rivolta alle emissioni in atmosfera, in particolare a quelle odorigene, connesse ai siti di produzione industriale e di conglomerato bituminoso in specifico, si è accentuata negli ultimi anni, anche in virtù della crescente sensibilità nei confronti dell'ambiente e della salute umana, ma anche a causa della frequente vicinanza delle sorgenti emissive a zone urbanizzate. L'inserimento di un impianto industriale e l'accettazione da parte della popolazione è, infatti, quasi sempre condizionata, oltre che dagli impatti ambientali legati alle emissioni inquinanti anche, in maniera sempre crescente, dall'impatto olfattivo molesto spesso associato a tali installazioni. La normativa nazionale non prevede norme specifiche e valori limite in materia di emissioni di odori. Tuttavia, nella disciplina relativa alla qualità dell'aria e inquinamento atmosferico e nelle leggi sanitarie si possono individuare alcuni criteri atti a disciplinare le attività produttive in modo da limitare le molestie olfattive.

### **1.1 Emissioni in atmosfera**

La norma quadro in Italia in materia di prevenzione e limitazione delle emissioni in atmosfera è costituita dal Decreto Legislativo 3 Aprile 2006 n. 152 (Testo Unico Ambientale - TUA) e successive modifiche. Tutti gli stabilimenti che producono emissioni in atmosfera sono assoggettati alle disposizioni contenute nel Titolo I alla Parte V del TUA - *Prevenzione e limitazione delle emissioni in atmosfera di impianti e*

*attività*, che stabilisce i valori di emissione, le prescrizioni, i metodi di campionamento e di analisi delle emissioni ed i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati ai valori limite. Con valore limite di emissione (VLE) si definisce “il fattore di emissione, la concentrazione, la percentuale, o il flusso di massa di sostanze inquinanti nelle emissioni che non devono essere superati”. Secondo tale decreto ogni sostanza o gruppo di sostanze immesse in atmosfera che possano in qualche modo pregiudicare la salute umana, la qualità dell’aria o dell’ambiente, ma nel caso più generale ogni modifica allo stato chimico dell’atmosfera, contribuiscono al cosiddetto inquinamento atmosferico.

Il Testo Unico Ambientale è modificato dal D.Lgs. 128/2010 e dal D.Lgs. 46/2014 che recepisce la DIR 2010/75/UE relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell’inquinamento). L’allegato I alla parte V fissa i valori limite di emissioni per le sostanze inquinanti di alcune particolari tipologie di impianti, raffinerie e impianti per la coltivazione di idrocarburi e dei flussi geotermici. Tali valori di emissione vengono espressi in  $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ , dove  $\text{Nm}^3$  rappresenta il Normal metro cubo, ovvero la quantità di gas necessaria ad occupare un metro cubo di volume a 0 °C di temperatura e 1,013 bar assoluti di pressione (equivalente alla pressione atmosferica sul livello del mare).

Il D.Lgs. 128/2010 aggiunge inoltre che tali valori limite di emissione “espressi come concentrazione, sono stabiliti con riferimento al funzionamento dell’impianto nelle condizioni di esercizio più gravose e, salvo diversamente disposto dal presente titolo o dall’autorizzazione, si intendono stabiliti come media oraria”.

Le tabelle 1.1-1.5 riportano le soglie di rilevanza e i valori limite di emissione riferite a differenti tipologie di sostanze:

Tabella 1.1 - Soglia di rilevanza e VLE delle sostanze cancerogene e/o tossiche e/o mutagene

	<b>Soglie di rilevanza</b> (esprese come flusso di massa)	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Classe I	0,5 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	0,1 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$
Classe II	5 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	1 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$
Classe III	25 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	5 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$

Tabella 1.2 - Soglia di rilevanza e VLE delle sostanze di tossicità e cumulabilità elevate

	<b>Soglie di rilevanza</b> (espresse come flusso di massa)	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Classe I	0,02 g·h <sup>-1</sup>	0,01 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe II	0,5 g·h <sup>-1</sup>	0,5 mg·Nm <sup>-3</sup>

Tabella 1.3 - Soglia di rilevanza e VLE delle sostanze prevalentemente in polvere

	<b>Soglie di rilevanza</b> (espresse come flusso di massa)	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Classe I	1 g·h <sup>-1</sup>	0,2 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe II	5 g·h <sup>-1</sup>	1 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe III	25 g·h <sup>-1</sup>	5 mg·Nm <sup>-3</sup>

Tabella 0.4 - Soglia di rilevanza e VLE delle sostanze prevalentemente allo stato aeriforme

	<b>Soglie di rilevanza</b> (espresse come flusso di massa)	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Classe I	10 g·h <sup>-1</sup>	1 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe II	50 g·h <sup>-1</sup>	5 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe III	300 g·h <sup>-1</sup>	30 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe IV	2000 g·h <sup>-1</sup>	250 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe V	5000 g·h <sup>-1</sup>	500 mg·Nm <sup>-3</sup>

Tabella 1.5 - Soglia di rilevanza e VLE delle sostanze prevalentemente in polvere o allo stato aeriforme

	<b>Soglie di rilevanza</b> (espresse come flusso di massa)	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Classe I	25 g·h <sup>-1</sup>	5 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe II	100 g·h <sup>-1</sup>	20 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe III	2000 g·h <sup>-1</sup>	150 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe IV	3000 g·h <sup>-1</sup>	300 mg·Nm <sup>-3</sup>
Classe V	4000 g·h <sup>-1</sup>	600 mg·Nm <sup>-3</sup>

Parallelamente al TUA vige anche il Decreto Legislativo 13 Agosto 2010 n. 155, che rappresenta la norma quadro in materia di controllo dell'inquinamento atmosferico. Tale decreto, che recepisce la direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, definisce i valori limite, i valori obiettivo, le soglie di informazione e di allarme, i livelli critici degli inquinanti in atmosfera, nonché gli

obiettivi a lungo termine da raggiungere per la salvaguardia della salute umana e dell'ambiente.

Il Decreto individua le sostanze inquinanti (primarie e secondarie) per le quali è obbligatorio il monitoraggio (NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Benzene, Benzo(a)pirene, Piombo, Arsenico, Cadmio, Nichel, Mercurio, precursori dell'ozono) e stabilisce le modalità con cui le regioni e le province autonome devono trasmettere le informazioni sullo stato della qualità dell'aria al Ministero dell'Ambiente. Gli inquinanti primari, direttamente immessi in atmosfera a causa di attività antropiche o fenomeni naturali, sono il monossido di carbonio (CO), l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), il monossido di azoto (NO), il biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), i composti organici volatili (COV), il particolato (Polveri Totali Sospese). Gli inquinanti secondari, i quali si formano in seguito a reazioni fisico-chimiche degli inquinanti primari, sono il triossido di zolfo (SO<sub>3</sub>), l'acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), l'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), l'ozono (O<sub>3</sub>) e altri acidi vari come aldeidi o chetoni.

L'Italia ha recepito, nel D.Lgs. 155/2010, la Direttiva Europea 2008/50/CE "relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa", della quale si riportano alcune definizioni:

- *livello*: concentrazione nell'aria ambiente di un inquinante o deposizione dello stesso su una superficie in un dato periodo di tempo;
- *valore limite*: livello fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e/o per l'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e in seguito non deve essere superato;
- *livello critico*: livello fissato in base alle conoscenze scientifiche al di sopra del quale vi possono essere effetti negativi diretti su recettori quali piante, alberi o ecosistemi naturali, esclusi gli esseri umani;
- *marginale di tolleranza*: percentuale di tolleranza del valore limite consentita alle condizioni stabilite dalla presente direttiva;
- *valore-obiettivo*: livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e/o per l'ambiente nel suo complesso, da conseguirsi, ove possibile, entro un termine prestabilito;



- soglia di allarme: livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata della popolazione nel suo insieme e raggiunto il quale gli Stati membri devono adottare provvedimenti immediati.

Nell'allegato XI del D.Lgs. 155/2010 (Tabb. 1.6 e 1.7) vengono elencati i valori limite per la protezione della salute umana e i margini di tolleranza degli inquinanti principali atmosferici e le rispettive definizioni:

Tabella 1.6 - Valori limite e margini di tolleranza dei principali inquinanti atmosferici

Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Limite temporale
<b>Biossido di zolfo SO<sub>2</sub></b>			
1 ora	350 µg·m <sup>-3</sup>		- (1)
1 giorno	125 µg·m <sup>-3</sup>		- (1)
<b>Biossido di azoto NO<sub>2</sub> *</b>			
1 ora	200 µg·m <sup>-3</sup>	50% il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
Anno civile	40 µg·m <sup>-3</sup>	50% il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
<b>Benzene *</b>			
Anno civile	5,0 µg·m <sup>-3</sup>	5,0 mg/m <sup>3</sup> il 13 dicembre 2000, con una riduzione il 1° gennaio 2006 e successivamente ogni 12 mesi di 5,0 mg/m <sup>3</sup> fino a raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
<b>Monossido di carbonio CO</b>			
Media massima giornaliera calcolata su 8 ore (2)	10 µg·m <sup>-3</sup>	50% il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante	1° gennaio 2010
<b>Piombo Pb</b>			
Anno civile	0,5 µg·m <sup>-3</sup> (3)		- (1) (3)
<b>PM10**</b>			
1 giorno	50 µg·m <sup>-3</sup>	50% il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante	- (1)

Anno civile	40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	50% il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2005	- (1)
<b>PM2,5: FASE 1</b>			
Anno civile	25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	20% l'11 giugno 2008, con una riduzione il 1° gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2015	1° gennaio 2015
<b>PM2,5: FASE 2 (4)</b>			
Anno civile	(4)		1° gennaio 2020

(1) Già in vigore dal 1° gennaio 2005.

(2) La massima concentrazione media giornaliera su 8 ore si determina con riferimento alle medie consecutive su 8 ore, calcolate sulla base di dati orari e aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore in tal modo calcolata è riferita al giorno nel quale la serie di 8 ore si conclude: la prima fascia di calcolo per un giorno è quella compresa tra le ore 17:00 del giorno precedente e le ore 01:00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per un giorno è quella compresa tra le ore 16:00 e le ore 24:00 del giorno stesso.

(3) Tale valore limite deve essere raggiunto entro il 1° gennaio 2010 in caso di aree poste nelle immediate vicinanze dalle fonti industriali localizzate presso siti contaminati da decenni di attività industriali. In tali casi il valore limite da rispettare fino al 1° gennaio 2010 è pari a 1,0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le aree in cui si applica questo valore limite non devono comunque estendersi per una distanza superiore a 1000 m rispetto a tali fonti industriali.

(4) Valore limite da stabilire con successivo decreto ai sensi dell'articolo 22, comma 6, tenuto conto del valore indicativo di 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e delle verifiche effettuate dalla Commissione europea alla luce di ulteriori informazioni circa le conseguenze sulla salute e sull'ambiente, la fattibilità tecnica e l'esperienza circa il perseguimento del valore obiettivo negli Stati membri.

\* Per le zone e gli agglomerati per cui è concessa la deroga prevista dall'articolo 9, comma 10, i valori limite devono essere rispettati entro la data prevista dalla decisione di deroga, fermo restando, fino a tale data, l'obbligo di rispettare tali valori aumentati del margine di tolleranza massimo.

\*\* Per le zone e gli agglomerati per cui è concessa la deroga prevista dall'articolo 9, comma 10, i valori limite devono essere rispettati entro l'11 giugno 2011, fermo restando, fino a tale data, l'obbligo di rispettare tali valori aumentati del margine di tolleranza massimo.

Tabella 1.7 - Livelli critici di SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> per la protezione della vegetazione

Livello critico annuale (anno civile)	Livello critico invernale (1° ottobre - 31 marzo)	Margine di tolleranza
<b>Biossido di zolfo SO<sub>2</sub></b>		
20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Nessuno
<b>Ossidi di azoto NO<sub>x</sub></b>		
30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		Nessuno

Le soglie di allarme per gli inquinanti diversi dall'ozono sono inseriti nell'Allegato XII (Tab. 1.8).

Tabella 1.8 - Soglie di allarme per SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>

Inquinante	Soglia di allarme
Biossido di zolfo (SO <sub>2</sub> )	500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Biossido di azoto (NO <sub>2</sub> )	400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tali concentrazioni devono essere misurate su tre ore consecutive, presso siti di campionamento aventi un'area rappresentativa di almeno 100 km<sup>2</sup> oppure pari all'estensione dell'intera zona o dell'intero agglomerato se tale zona o agglomerato sono meno estesi.

Le soglie di informazione e di allarme per l'ozono sono le seguenti (Tab. 1.9):

Tabella 1.9 - Soglie di informazione e allarme per l'O<sub>3</sub>

<b>Finalità</b>	<b>Periodo di mediazione</b>	<b>Soglia</b>
Informazione	1 ora	180 µg·m <sup>-3</sup>
Allarme	1 ora <sup>(1)</sup>	240 µg·m <sup>-3</sup>

<sup>(1)</sup> Ai fini dell'attuazione dell'articolo 24, il superamento della soglia deve essere misurato o previsto per tre ore consecutive

Nell'Allegato XII sono elencati i valori obiettivo per l'arsenico, cadmio, nichel e benzo(a)pirene (Tab. 1.10).

Tabella 1.10 - Valori obiettivo per l'As, Cd, Ni e benzo(a)pirene

<b>Inquinante</b>	<b>Valore obiettivo <sup>(*)</sup></b>
Arsenico	6,0 µg·m <sup>-3</sup>
Cadmio	5,0 µg·m <sup>-3</sup>
Nichel	20,0 µg·m <sup>-3</sup>
Benzo[a]pirene	1,0 µg·m <sup>-3</sup>

<sup>(\*)</sup> il valore obiettivo è riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su anno civile

Il D.Lgs. 155/2010 introduce importanti novità in merito ai criteri e procedure per un'attenta e ottimale zonizzazione delle aree, fondamentale per le valutazioni e pianificazioni territoriali successive.

La normativa previgente (D.Lgs. 351/99: "Attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente" e D.M. 60/02: "Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene e monossido di carbonio") imponeva di fatto alle Regioni di effettuare una valutazione preliminare della qualità dell'aria e di suddividere il proprio territorio in zone omogenee; tuttavia non si

soffermava sulle procedure da seguire e i risultati ottenuti a livello nazionale erano piuttosto diversificati e disomogenei.

Anche il Codice Penale ed il Codice Civile si esprimono in materia di inquinamento atmosferico.

L'Art. 674 del Codice Penale afferma che chiunque getti o versi, in un luogo di pubblico transito o luogo privato ma di comune o altrui uso, cose atte a offendere o imbrattare o molestare persone, ovvero, nei casi non consentiti dalla legge, provoca emissioni di gas, vapori o fumo atti a cagionare tali effetti, è punito con l'arresto o con un'ammenda.

L'Art. 844 del Codice Civile afferma, invece, che il proprietario di un fondo non può impedire le immissioni di fumo o calore, esalazioni, [...] derivanti dal fondo del vicino, se non superano la normale tollerabilità, avuto anche riguardo alla condizione dei luoghi.

### **1.1.1 Emissioni degli impianti di conglomerato bituminoso**

Il processo di produzione del conglomerato bituminoso consiste sostanzialmente nella miscelazione di aggregati lapidei preventivamente essiccati e bitume liquefatto. Tuttavia, ogni singolo impianto possiede caratteristiche proprie e peculiari in funzione di svariati fattori: potenzialità oraria, tipo di combustibile, tipologia di impianto e torre di miscelazione, materie prime e prodotto finito da realizzare. Durante il ciclo produttivo, l'aggregato viene riscaldato ed essiccato ad una temperatura di circa 170÷180 °C e successivamente mescolato con bitume anch'esso preventivamente riscaldato intorno ai 150÷160 °C. Il forno di essiccazione degli inerti a tamburo rotante è dotato di un bruciatore in cui la fiamma ed i relativi prodotti di combustione vengono a contatto con il prodotto da essiccare (riscaldamento diretto). Il bitume invece viene riscaldato in apposite cisterne coibentate tramite il contatto con resistenze elettriche o serpentine in cui circola olio diatermico (riscaldamento per convezione). Bitume e aggregati lapidei si incontrano in seguito nel mescolatore per dar luogo alla produzione del conglomerato bituminoso, per mezzo dell'azione meccanica di pale in movimento.

Le emissioni in atmosfera generate da tale processo negli impianti possono essere suddivise in due categorie principali:

- *emissioni convogliate*: prodotte durante le fasi di “essiccazione” e “mescolamento”, caratterizzate da punti di emissione ben definiti e con VLE specifici della tecnologia di produzione dei conglomerati bituminosi;
- *emissioni diffuse*: prodotte durante le fasi di “carico/scarico materiali” e altre fasi “accessorie al funzionamento dell’intero lay-out impiantistico” prive di un punto specifico di misurazione ma “riducibili” ricorrendo all’adozione di particolari soluzioni di abbattimento studiate appositamente in base alla causa che le produce.

Una tipica distribuzione percentuale delle concentrazioni dei gas emessi dagli impianti di produzione dei conglomerati bituminosi è riportata in tabella 1.11 (Institute of Technology del Massachusetts, 2008).

Tabella 1.11 - Distribuzione percentuale delle concentrazioni dei gas emessi dagli impianti di produzione dal conglomerato bituminoso

<b>Composto</b>	<b>Concentrazione [%]</b>
Azoto (N)	67.7%
Acqua (H <sub>2</sub> O)	20.0%
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	9.5%
Anidride Carbonica (CO <sub>2</sub> )	2.8%
Monossido di Carbonio (CO)	0.02%
Diossido di Zolfo (SO <sub>2</sub> )	0.004%
Ossidi di Azoto (NO <sub>x</sub> )	0.005%
Composti Organici Volatili (VOC)	0.004%

La tabella 1.11 evidenzia come il 99% dei fumi prodotti in impianto durante la produzione del conglomerato bituminoso sia composto da azoto, ossigeno, vapore acqueo e anidride carbonica. Inoltre, la percentuale di CO<sub>2</sub> risulta essere nettamente inferiore rispetto a quella emessa da altri impianti di combustione, generalmente quantificabile nel 10-12%.

La parte III dell’allegato I del D.Lgs. 152/06 definisce chiaramente i limiti per le emissioni (convogliate e diffuse) per questa tipologia di impianti (impianti per la produzione o la fusione di miscele composte da bitumi o da catrami e prodotti minerali, compresi gli impianti per la preparazione di materiali da costruzione stradali a base di bitume e gli impianti per la produzione di pietrisco di catrame). I limiti numerici, riferiti

ad un tenore di ossigeno nell'effluente gassoso pari al 17%, riguardano le polveri, gli ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (Tab. 1.12).

Tabella 1.12 - Valore di emissione delle polveri e degli ossidi di zolfo

<b>Inquinante</b>	<b>Valore di emissione</b> (espresso come concentrazione)
Polveri	20 mg·Nm <sup>-3</sup> per l'effluente gassoso proveniente dall'essiccatore a tamburo e dal miscelatore
Ossidi di zolfo	1700 mg·Nm <sup>-3</sup>
IPA	0,1 mg·Nm <sup>-3</sup>

La formazione di polveri, solitamente captate dal filtro a maniche principale dell'impianto, può essere riconducibile fondamentalmente a tre fasi del processo produttivo: essiccazione degli inerti nel cilindro essiccatore, mescolazione in torre e carico del silo del filler d'apporto. Generalmente nella torre di mescolazione un sistema di aspirazione provvede a mantenere in depressione tutta la zona di vagliatura, stoccaggio aggregati caldi, dosaggio e mescolazione. Per ridurre le emissioni di polveri all'uscita del filtro a maniche, è possibile anteporre al filtro stesso un pre-separatore o dei cicloni per separare la parte più grossa dei fini aspirati dal cilindro essiccatore; evidentemente, una superficie filtrante maggiorata in modo tale da rallentare la velocità di attraversamento dei fini attraverso le maniche ed anche l'utilizzo di maniche con una grammatura maggiorata, può ulteriormente ridurre la quantità di polveri emesse in atmosfera.

Il processo di combustione nell'essiccatore è invece la principale causa della formazione di SO<sub>x</sub>, in particolare di SO<sub>2</sub>, ed è sostanzialmente influenzato dal contenuto di zolfo nel combustibile. Per ridurre le emissioni di ossidi di zolfo è pertanto consigliato l'utilizzo di oli combustibili a basso tenore di zolfo.

Gli idrocarburi policiclici aromatici - IPA (*polycyclic aromatic hydrocarbon* - PAH), a causa delle loro note proprietà mutagene e cancerogene, rappresentano la principale insidia tossicologica presente nei fumi generati dal conglomerato bituminoso. Tali composti caratterizzati dalla presenza di due o più anelli aromatici condensati, contenuti nel petrolio grezzo, sono generati dalla combustione incompleta di materiali fossili o dalla pirolisi di materiali organici. Quando il petrolio viene frazionato nella torre di distillazione per ottenere il bitume, a temperature di 400°C vengono eliminati dal

residuo i composti chimici a basso e medio peso molecolare e quindi la maggior parte degli IPA. Gli idrocarburi aromatici policiclici vengono emessi insieme alle parti più volatili del bitume quando questo viene portato ad alta temperatura e spruzzato sugli aggregati lapidei caldi.

Qualsiasi altro valore limite, come ad esempio quello relativo al carbonio organico totale (COT), viene richiamato esclusivamente dalla normativa rifiuti che individua un algoritmo di calcolo per determinare un valore limite totale delle emissioni per altri inquinanti. Nell’impianto di essiccazione, la fiamma e i fumi prodotti dalla reazione di combustione sono utilizzati per il riscaldamento diretto degli aggregati e, dal momento che non tutto il combustibile reagisce con l’aria, si formano dei composti intermedi come monossido di carbonio (CO), carbonio organico totale (COT) e ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>). Tale tecnologia assicura il migliore rendimento energetico per ottenere l’essiccazione ed il riscaldamento degli aggregati ed è l’unica utilizzata, a livello mondiale, negli impianti di produzione di conglomerato bituminoso. Questi, quindi, non fanno riferimento ai limiti imposti agli “impianti di combustione con potenza termica inferiore ai 50 MW”. Relativamente al processo di riscaldamento ed essiccazione, il legislatore nazionale non impone dei limiti a tali emissioni in materia di carbonio organico totale (COT) e di monossido di carbonio (CO).

Le uniche emissioni che devono essere monitorate sono quelle relative alle polveri, agli SO<sub>x</sub> (ossidi di zolfo), agli NO<sub>x</sub> (ossidi di azoto) e IPA, che devono essere misurate mediante valori medi rilevati durante un significativo intervallo temporale di analisi, come peraltro sono i VLE comunemente utilizzati. La concessione delle autorizzazioni necessarie all’esercizio delle attività è quasi sempre demandata alle autorità locali (Regioni e Province) (Tab. 1.13).

Tabella 1.13 - Valori limite di emissioni delle polveri, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e IPA per gli impianti che sfruttano il riscaldamento diretto

Sostanza in emissione	VLE [mg·Nm <sup>-3</sup> ]	Note
Polveri	20	Conforme ad Allegato I, Parte III, Paragrafo 12
Ossidi di zolfo (come SO <sub>2</sub> )	600	Conforme ad Allegato I, Parte II, Punto 4
Ossidi di azoto (come NO <sub>2</sub> )	600	Conforme ad Allegato I, Parte II, Punto 4
IPA	0,1	Conforme ad Allegato I, Parte II; Punto 1.1, sottoposto ad autocontrollo saltuario

Tutti gli impianti, sia esistenti che di nuova installazione, sono dotati delle migliori tecnologie disponibili - MTD (*best available techniques* - BAT) che impiegano il filtro a maniche per il trattamento delle emissioni convogliate, nella considerazione che:

- la tecnologia del filtro a maniche è specifica esclusivamente per il parametro emissivo “Polveri”;
- la tecnologia di filtrazione impiegata a valle del processo di essiccazione in base alle MTD non consente alcun trattamento specifico per l’abbattimento dei parametri emissivi “CO” e “COT”.

L’Associazione Italiana bitume asfalto strade (SITEB) propone dei valori di riferimento (VR) per i parametri che esulano dal D.Lgs. 152/2006 e rilevati in un consistente numero di impianti funzionanti (1.14).

Tabella 1.14 - Valori di riferimento per CO e COT proposti dal SITEB, al netto dei derivati composti metanici che alcune strumentazioni non distinguono

Sostanza in emissione	VR
CO	500 mg·Nm <sup>-3</sup>
COT	150 mg·Nm <sup>-3</sup>

In merito alle emissioni diffuse, si ritiene di poter intervenire con specifiche soluzioni di mitigazione in relazione alla loro origine, anche convogliandole, ove tecnicamente possibile, nel camino principale, stante la scarsa rilevanza delle stesse nel quadro delle emissioni dell’intero processo produttivo

#### **1.1.1.1 Esposizione lavorativa ai fumi di bitume**

Quando si riscalda un bitume o un materiale bituminoso, si determina la produzione di fumi, a cui possono essere esposti gli operatori addetti alle lavorazioni di produzione o al caricamento del bitume (raffinerie), dei conglomerati bituminosi (impianti di produzione a caldo) e di applicazioni del prodotto o dei suoi derivati nei diversi campi delle costruzioni o delle manutenzioni (stradali e aeroportuali) (CONCAWE, 1992; Boczkaj, Przyjazny, & Kamiński, 2014; ISPELS, 2008). L’esposizione ai fumi di bitumi sui luoghi di lavoro può avvenire sia per inalazione che per assorbimento attraverso la pelle; l’intensità dell’esposizione dipende dalle caratteristiche del luogo di lavoro, dal tipo di applicazione e dalle misure di prevenzione e protezione adottate (IARC, 2013).



I fumi di bitumi sono costituiti dal particolato aeriforme e da vapore e sono caratterizzati in parte da particelle di natura inorganica (polveri di diversa provenienza o altri inquinanti inorganici) e in parte da sostanze organiche. La composizione chimica dei fumi di bitume risulta essere alquanto variabile in funzione del grezzo di partenza, del processo di produzione e del tipo di applicazione. I composti volatili includono generalmente CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, IPA, metanolo, acido formico, fenoli, composti aromatici, etc. (Chong et al., 2014; Ventura, Lorino & Le Guen, 2015; Xu et al., 2014). Il riscaldamento, specie se non adeguatamente controllato, può dare origine a processi di *cracking* con la possibile formazione di quantità maggiori di IPA o di altre sostanze normalmente non presenti nel bitume (Asphalt Institute & Eurobitume, 2011 Trumbore et al., 2011).

La determinazione analitica della composizione dei fumi prevede l'utilizzo di "campionatori" su di un filtro (o meglio su di un sistema di filtri) per il particolato aeriforme, mentre i vapori sono catturati tramite un tubo assorbente posto in serie al campionario. La caratterizzazione dei singoli IPA prevede invece l'utilizzo di tecniche analitiche tra cui quella basata su cromatografia liquida (LC), cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC) abbinata a fluorescenza ultravioletta (UV) o gascromatografia abbinata alla spettrografia di massa (GC-MS) (CONCAWE, 1992; IARC, 2013; NIOSH, 1998).

Nello specifico, viene definito particolato totale (*total particulate matter* - TPM) l'insieme di tutte le particelle inalabili e respirabili trasportate dall'aria che possono essere raccolte su di un apposito filtro tarato. La parte organica del TPM è solubile generalmente in solventi organici, ad esempio in benzene, e in tal caso prende il nome di sostanza solubile in benzene (*benzene soluble matter* - BSM). La solubilizzazione permette di differenziare la parte organica del particolato, corrispondente ai fumi di bitume, da quella inorganica (polveri). Dato che il benzene si caratterizza come un prodotto cancerogeno, in vari casi sono stati impiegati altri solventi (cicloesano, cloruro di metile, etc.) per la separazione della parte organica del particolato. Resta in ogni caso difficile effettuare dei confronti tra i risultati ottenuti nei vari casi, a causa della diversa capacità estrattiva dei solventi, per cui in definitiva a tutt'oggi si ritiene (NIOSH, 2000) che il benzene fornisca la migliore prestazione di solubilità tra tutti i solventi. La quantità di BSM può raggiungere anche valori del 90% del TPM raccolto. La parte di

materiale presente nei fumi di bitume non costituito dal particolato aeriforme è formata da vapori organici; questi materiali chiamati SV (sostanze volatili) non sono trattenuti sul filtro, ma possono essere intrappolati da un tubo assorbente messo in serie dopo il filtro. Insieme, BSM e SV rappresentano la sostanza organica totale (*total organic matter* - TOM) raccolta. Le relative quantità di BSM e SV nel TOM variano in modo significativo in funzione del tipo di applicazione.

Per valutare se l'esposizione ad una sostanza, come nella fattispecie i fumi di bitume, può avere influenza sulla salute dei lavoratori, è necessario confrontare le concentrazioni rilevate nei campioni raccolti nell'ambiente di lavoro con un valore limite. I valore limite di soglia (*threshold limit value* - TLV) sono le concentrazioni ambientali delle sostanze chimiche aerodisperse al di sotto delle quali si ritiene che la maggior parte dei lavoratori possa rimanere esposta ripetutamente giorno dopo giorno, per una vita lavorativa, senza alcun effetto negativo per la salute. L'Associazione degli Igienisti Industriali Americani (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists* - ACGIH) individua valori limite di soglie riferite ad un'esposizione lavorativa su base settimanale e a breve termine:

- TLV-TWA (*time-weighted average*): esprime la concentrazione limite, calcolata come media ponderata nel tempo (8 ore/giorno; 40 ore settimanali), alla quale tutti i lavoratori possono essere esposti, giorno dopo giorno senza effetti avversi per la salute per tutta la vita lavorativa.
- TLV-STEL (*short-term exposure limit*): è il valore massimo consentito per esposizioni brevi - non oltre 15 minuti - ed occasionali - non oltre quattro esposizioni nelle 24 ore, intervallate almeno ad un'ora di distanza l'una dall'altra. Il TLV-STEL è la concentrazione alla quale si ritiene che i lavoratori possano essere esposti per breve periodo senza che insorgano: irritazione, danno cronico o irreversibile ai tessuti, effetti tossici dose risposta, narcosi di grado sufficiente ad accrescere le probabilità di infortuni o di influire sulle capacità di mettersi in salvo o ridurre materialmente l'efficienza lavorativa.

Nel corso degli anni alcuni Paesi hanno specificato dei limiti per l'esposizione ai fumi di bitume, altri hanno specificato dei limiti per il benzo(a)pirene o per l'insieme dei composti policiclici aromatici (PAC) presenti nei fumi. In altri casi non sono stati fissati

dei limiti specifici, ma si fa riferimento a limiti generici per le polveri (GESTIS, 2011; IARC, 2013; NAPA & EPA, 2011) (1.15).

Tabella 1.15 - Limiti di esposizione lavorativa ai fumi di bitume a livello internazionale

<b>Paese</b>	<b>Valore limite</b>	<b>Tipologia di soglia</b>	<b>Target di riferimento</b>
Australia	5		Fumi
Belgio	5	TWA	TPM
Canada (Quebec)	5	TWA	TPM
Danimarca	1	TWA	Cicloesano-frazione solubile
	2	STEL	Cicloesano-frazione solubile
Finlandia	5	TWA	Polveri organiche
Francia	Nessun limite		
Germania	Nessun limite		
Giappone	Nessun limite		
Irlanda	0.5	TWA	BSM
	10	STEL (15 min)	BSM
Italia	Nessun limite		
Nuova Zelanda	5	TWA	
Norvegia	5	TWA	TPM
Polonia	5	TWA	TPM
Portogallo	0,5	TWA	Benzene
Regno Unito	5	TWA	TPM
	10	STEL (15 min)	TPM
Singapore	5	TWA	TPM
Spagna	0,5	Limite giornaliero	Benzene
Svizzera	10	TWA	Idrocarburi totali
Ungheria	Nessun limite		
Unione Europea	Nessun limite		
USA	Nessun limite		
NIOSH	5	TWA	TPM
ACGIH	0,5	TWA	Benzene

Il riferimento più autorevole a livello internazionale per quanto riguarda i limiti d'esposizione professionale è, in ogni caso, rappresentato dalle raccomandazioni dell'ACGIH. Si ricorda che l'ACGIH è un'associazione professionale, quindi le sue indicazioni non hanno in sé valore legale, tuttavia in molti casi i valori indicati vengono

recepiti dalle leggi, o come in Italia, vengono inseriti all'interno di contratti collettivi di lavoro, assumendo perciò un effettivo valore legale. All'origine, l'ACGIH consigliava un valore di  $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  come limite per i fumi di bitume, mentre ora il limite indicato per i fumi di bitume è pari a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , calcolato come parte solubile in benzene della frazione inalabile del particolato nell'aria (*benzene-soluble inhalable particulate* - BS-IP).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) nel 2005 ha suggerito valori guida di concentrazioni degli inquinanti al di sotto delle quali, per il tempo di esposizione associato, non si sono riscontrati danni alla salute umana (Tab. 1.16).

Tabella 1.16 - Valori guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità

Sostanza	Valore guida	Tempo di mediazione
NO <sub>2</sub>	200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 ora
	40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Annuale
CO	100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	15 min
	60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	30 min
	30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 ora
	10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8 ore
O <sub>3</sub>	100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8 ore
SO <sub>2</sub>	20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	24 ore
	500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	10 min
Toluene	260 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Media settimanale
Xilene	4800 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Media su 24 ore

Gli effetti avversi sulla salute umana provocati dai fumi di bitume sembrano però essere legati in modo preponderante alla presenza degli IPA ed alle loro note proprietà mutagene e cancerogene; in particolare, gli analoghi solforati degli IPA rappresentano i composti maggiormente genotossici nelle emissioni di bitume (IARC, 2013; Kriech, & Osborn, 2014; Schreiner, 2011). L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (*International Agency for Research on Cancer* - IARC), sulla base di evidenze epidemiologiche e di studi condotti in animali di laboratorio, ha classificato alcuni IPA come cancerogeni certi (1), possibili (2A) o probabili (2B) per l'uomo; sei di questi sono stati posti dall'Unione Europea tra le sostanze ad attività cancerogena nota (categoria 2) ed etichettati con la frase di rischio R45 ("può provocare il cancro") (Tab. 1.17).

Tabella 1.17 - IPA considerati tossici dalla IARC e Unione Europea

Denominazione	N° CAS	IARC	Unione Europea
Acenaftene	83-32-9	-	-
Acenaftilene	208-96-8	-	-
Antracene	120-12-7	-	-
Benzo(a)antracene	56-55-3	2A	2-R45
Benzo(a)pirene	50-55-3	2A	2-R45
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	2B	2-R45
Benzo(j)fluorantene	205-82-3	2B	2-R45
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	2B	2-R45
Benzo(g,h,ik)perilene	191-24-2	3	-
Crisene	218-01-9	3	-
Dibenzo(a,b)antracene	53-70-3	2B	2-R45
Fenantrene	85-01-8	3	-
Fluorantene	206-44-0	3	-
Fluorene	86-73-7	3	-
Ideno(1,2,3-c)pirene	193-39-5	2B	-
Naftalene	91-20-3	2B	-
Pirene	129-00-0	3	-

Sebbene il livello di esposizione dei lavoratori sia generalmente basso, c'è la possibilità di effetti a lungo termine sulla salute dovuti ad un'esposizione cronica per inalazione o contatto cutaneo (Lauby-Secretan et al., 2011; Mickelsen et al., 2006; Tepper et al., 2006). Principali organi bersaglio risultano essere i polmoni, la vescica, la pelle ed il tratto laringo-faringeo, ma la presenza di IPA è stata evidenziata in tutti gli organi ricchi di tessuto adiposo, in quanto questo funge da deposito (Boffetta & Burstyn, 2003; IARC, 2013; Olsson et al., 2010). Il meccanismo con cui gli IPA agiscono come cancerogeni è ancora poco chiaro. Test in vivo ed in vitro hanno permesso di evidenziare alterazioni del DNA a livello dei polmoni e dei linfociti di sangue periferico (Fayerweather, 2007; Fusht et al., , 2007; Reinke et al., 2000)

Studi sugli effetti nell'uomo ed in modelli animali mostrano risultati contraddittori, principalmente dovuti a differenze nella qualità (diversa composizione dei bitumi utilizzati) e quantità di esposizione (intensità). Anche gli studi epidemiologici mostrano risultati contrastanti: sebbene ci sia per lo più un'associazione tra aumento di rischio di cancro ed esposizione professionale a fumi di asfalto, non ci sono ancora prove

sufficienti per stabilire una relazione causale tra esposizione e rischio, importante per decidere i limiti di esposizione professionale ed ambientale. In particolare, i risultati di campagne di monitoraggio ambientale e biologico effettuate sugli asfaltatori, mostrano un'esposizione ad IPA che oscilla tra livelli simili a quelli riscontrabili nella popolazione di un'area metropolitana e livelli più elevati (Cavallari et al., 2012a,b; Kriech et al., 2002; Kriech, & Osborn, 2014).

## **Riferimenti bibliografici**

- Boczka, G., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2014). Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. *Chemosphere*, 107, 23-30.
- Boffetta, P. & Burstyn, I. (2003). Studies of carcinogenicity of bitumen fume in humans. *American Journal of Industrial Medicine*, 43, 1-2.
- Cavallari, J.M., Osborn, L.V., Snawder, J.E., Kriech, A.J., Olsen, L.D., Herrick, R.F., & McClean, M.D. (2012a). Predictors of airborne exposures to polycyclic aromatic compounds and total organic matter among hot-mix asphalt paving workers and influence of work conditions and practices. *Annals of Occupational Hygiene*, 56(2), 138-147.
- Cavallari, J.M., Osborn, L.V., Snawder, J.E., Kriech, A.J., Olsen, L.D., Herrick, R.F., & McClean, M.D. (2012b). Predictors of dermal exposures to polycyclic aromatic compounds among hot-mix asphalt paving workers. *Annals of Occupational Hygiene*, 56(2), 125-137.
- Chong, D., Wang, Y., Guo, H., & Lu, Y. (2014). Volatile organic compounds generated in asphalt pavement construction and their health effects on workers. *Journal of Construction Engineering and Management*, 140(2), 1-11.
- CONCAWE. (1992). *Bitumens and bitumen derivatives*, Dossier n. 104. CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Groups: Brussel, Belgium.
- Fayerweather, W.E. (2007). Meta-analysis of lung cancer in asphalt roofing and paving workers with external adjustment for confounding by coal tar. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(1), 175-200.
- Fuhst, R., Creutzenberg, O., Ernst, H., Hansen, T., Pohlmann, G., Preiss, A., & Rittinghausen, S. (2007). 24 months inhalation carcinogenicity study of bitumen fumes in wistar (WU) rats. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(1), 20-43.
- GESTIS (2011). *International Limit Values database*. Available at: <http://limitvalue.ifa.dguv.de>.

- IARC. (2013). *Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Volume 103. IARC Monograph. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- ISPESL. (2008). *Esposizione lavorativa ai fumi d'asfalto*. ISPESL, Dipartimento di Medicina del Lavoro. Roma.
- Kriech, A.J., & Osborn, L.V. (2014). Review and implications of IARC monograph 103 outcomes for the asphalt pavement industry. *Road Materials and Pavement Design*, 15(2), 406-419.
- Kriech, A.J., Kurek, J.T., Wissel, H.L., Osborn, L.V., & Blackburn, G. R. (2002). Evaluation of worker exposure to asphalt paving fumes using traditional and nontraditional techniques. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 63(5), 628-635.
- Lauby-Secretan, B., Baan, R., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, V., Guha, N., Galichet, L., & Straif, K. (2011). Bitumens and bitumen emissions, and some heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncology*, 12(13), 1190-1191.
- Mickelsen, R.L., Shulman, S.A., Kriech, A.J., Osborn, L.V., & Redman, A.P. (2006). Status of worker exposure to asphalt paving fumes with the use of engineering controls. *Environmental Science & Technology*, 40, 5661-5667.
- NAPA & EAPA. (2011). *The Asphalt Paving Industry: A Global Perspective*, 2nd edition. National Asphalt Pavement Association and European Asphalt Pavement Association. Global Series 101.
- NIOSH. (2001). *Health Effects of occupational exposure to asphalt*. U.S. Department of Health and Human Services - National Institute for Occupational Safety and Health: Cincinnati, OH, USA.
- Olsson, A., Kromhout, H., Agostini, M., Hansen, J., Lassen, C. F., Johansen, C., ... & Boffetta, P. (2010). A case-control study of lung cancer nested in a cohort of European asphalt workers. *Environmental Health Perspectives*, 118, 1418-1424.
- Reinke, G., Swanson, M., Paustenback, D., & Beach, J. (2000). Chemical and mutagenic properties of asphalt fume condensates generated under laboratory and field conditions. *Mutation Research*, 469(1), 41-50.
- Schreiner, C.A. (2011). Review of mechanistic studies relevant to the potential carcinogenicity of asphalts. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 59, 270-284.
- Tepper, A.L., Burr, G.A., Feng, H.A., Singal, M., Miller, A.K., Hanley, K.W., & Olsen, L.D. (2006). Acute symptoms associated with asphalt fume exposure among road pavers. *American Journal of Industrial Medicine*, 49, 728-739.

- Ventura, A., Lorino, T., & Le Guen, L., 2015. Modeling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons stack emissions from a hot mix asphalt plant for gate-to-gate Life Cycle Inventory. *Journal of Cleaner Production*, 93, 151-158.
- Xu, T., Shi, H., Wang, H., & Huang X. (2014). Dynamic evolution of emitted volatiles from thermal decomposed bituminous materials. *Construction and Building Materials*, 64, 47-53.



# CAPITOLO II

## CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DELL'ODORE

L'odore è la proprietà di una sostanza, o meglio, di una miscela di sostanze, dipendente dalla concentrazione, capace di attivare il senso dell'olfatto e tale da innescare la sensazione di odore (APAT, 2013). Può essere definito come “qualunque emanazione percepibile attraverso il senso dell'olfatto” (Mantarro, 2010), come “risposta soggettiva ad una stimolazione delle cellule olfattive presenti nella sede del naso, da parte di molecole gassose” (Caronno & Foschi, 1998) o più rigorosamente come “caratteristica organolettica percepibile dall'organo olfattivo durante l'inalazione di alcune sostanze volatili” (ISO 5492).

I recettori presenti nel naso umano, una volta attivati dalle molecole odoranti disperse nell'aria, attivano il processo fisiologico. Le esperienze, i ricordi e le emozioni che ciascun soggetto associa ad un determinato odore scatenano invece il processo psicologico (Frechen & Koster, 1998). La percezione dell'odore risulta quindi essere fortemente influenzata dal rapporto reciproco che si instaura tra il composto chimico e il sistema recettoriale di ciascun individuo, generando una sensazione odorosa estremamente soggettiva. Da un lato infatti la potenzialità odorifera di una sostanza osmogena dipende dalla propria concentrazione in aria, volatilità, polarità, lipofilicità e peso molecolare. Dall'altro una sensazione di odore non può essere riconosciuta prima che lo stimolo sia interpretato psicologicamente, sulla base delle esperienze passate e della durata dell'esposizione, traducendosi in una variabilità intrinseca sia inter- che intra-soggettiva (Bertoni, Mazzali & Vignali, 1993). L'impossibilità di misurare fisicamente e chimicamente l'odore in modo univoco, la complessità degli odoranti, la vasta gamma di sostanze potenzialmente odorifere, la soggettività fisica e psichica della

percezione di un odore, i fattori ambientali, uniti alla complessità del sistema olfattivo, rappresentano una serie di ostacoli che rendono la caratterizzazione degli odori e di conseguenza il controllo dell'inquinamento olfattivo particolarmente complessi (Belgiorno, Naddeo, & Zarra, 2013).

## 2.1 Sistema olfattivo umano

La percezione degli odori è evocata dall'interazione tra piccole molecole volatili e i recettori dei neuroni sensoriali olfattivi. Da qui le informazioni vengono inviate a diverse regioni del sistema nervoso centrale, deputate ad analizzare i molteplici aspetti delle sensazioni olfattive e a mediare le relative risposte comportamentali: tra queste regioni, la corteccia cerebrale riveste una particolare importanza per il riconoscimento cosciente e la discriminazione degli odori (Engen, 1989; Shepherd, 2006) (Fig. 2.1).

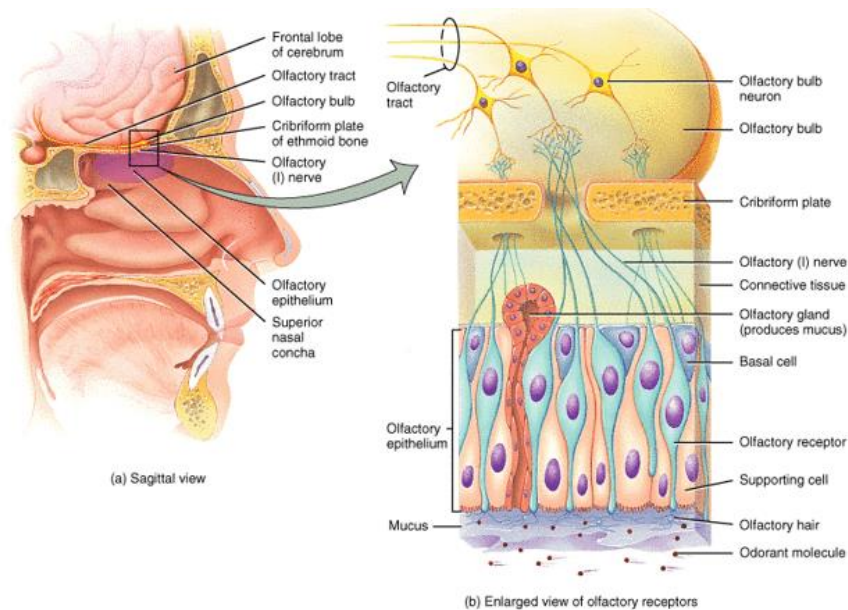


Figura 2.1 - Il sistema olfattivo umano

L'organo sensoriale del sistema olfattivo è l'epitelio olfattivo, un piccolo lembo di tessuto specializzato che è situato nella parte posteriore delle cavità nasali. Esso è costituito da tre diverse popolazioni cellulari: i neuroni olfattivi, le cellule basali e le cellule di sostegno. I neuroni olfattivi sono cellule bipolari: presentano un unico dendrite apicale che giunge alla superficie dell'epitelio e si suddivide in numerose ramificazioni che contengono i recettori specifici per gli stimoli odorosi; dal polo basale

si diparte un assone che trasmette le informazioni a livello centrale. L'interazione tra le molecole odoranti e i recettori attiva una serie di eventi biochimici che determinano la depolarizzazione dei neuroni olfattivi e la conseguente scarica di potenziali d'azione nei loro assoni. Le cellule di sostegno, oltre ad avere una funzione strutturale, secernono il muco che ricopre l'epitelio e svolge un ruolo determinante nel creare l'ambiente molecolare e ionico più appropriato per la rilevazione delle molecole odorose (Doty, 2003; Price, 2004). L'epitelio olfattivo contiene anche terminazioni nervose nocicettive. Gli assoni dei neuroni sensoriali si riuniscono a costituire il nervo olfattivo (I nervo cranico). Questo fascio di fibre invia gli impulsi evocati dagli stimoli odorosi ai bulbi olfattivi, situati immediatamente al di sopra e posteriormente alle cavità nasali. Analogamente a quanto si osserva nel sistema gustativo, non si ha decussazione delle fibre e le informazioni olfattive sono trasferite alle stazioni centrali ipsilateralmente: la stimolazione della porzione destra dell'epitelio olfattivo attiva l'emisfero cerebrale destro; quella della parte sinistra attiva l'emisfero sinistro. Gli assoni del nervo olfattivo stabiliscono contatti sinaptici con i neuroni dei bulbi olfattivi a livello di strutture anatomicamente ben distinguibili e di forma sferoidale, chiamate glomeruli. Si possono distinguere tre tipologie principali di neuroni dei bulbi olfattivi, ognuna delle quali riceve cospicue proiezioni afferenti dai sensori periferici: le cellule mitrali e le cellule a pennacchio (così chiamate per le loro caratteristiche morfologiche) inviano i loro assoni alla corteccia, mentre interneuroni inibitori intraglomerulari e interglomerulari sono coinvolti nelle prime fasi di elaborazione delle informazioni olfattive (Doty, 2003; Engen, 1989). Nel sistema olfattivo l'attività evocata dagli stimoli sensoriali raggiunge direttamente le aree corticali senza passare dai nuclei talamici, diversamente da quanto avviene per le altre modalità sensoriali: le cellule mitrali e a pennacchio, infatti, proiettano al nucleo olfattivo anteriore, alla corteccia piriforme, all'amigdala, al tubercolo olfattivo e alla corteccia entorinale che, nel loro complesso, costituiscono la corteccia olfattiva primaria. Estese connessioni sono state documentate tra la corteccia olfattiva primaria e altre regioni cerebrali: in particolare, la corteccia orbitofrontale è responsabile della discriminazione conscia degli odori e l'ippocampo media l'instaurarsi della memoria olfattiva (Price, 2004).

## 2.2 Caratteristiche degli stimoli odorosi

Gli odori si caratterizzano e distinguono sulla base dei seguenti parametri descrittivi:

- Concentrazione;
- Percettibilità o soglia;
- Intensità;
- Diffusibilità o volatilità;
- Qualità;
- Tono edonico.

### 2.2.1 Concentrazione

La concentrazione di un odore è riferita alla modalità di quantificazione utilizzata. Può essere espressa con tecnica analitica come rapporto tra volume di odore e volume d'aria (ppm - parti per milioni o ppb - parti per miliardi) oppure come rapporto tra massa di odore e volume d'aria espresso in  $\text{m}^3$  ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  o  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Dal momento che la maggior parte degli odori è generata da un miscuglio complesso di sostanze chimiche, il CEN (Comitato Europeo di Normazione) ha definito un'unità di misura per gli odori:  $\text{ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  (*odour units per cubic metre*) che equivale a 123  $\mu\text{g}$  di n-butanolo evaporato in un metro cubo di aria inodore, con una concentrazione di 0,040  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Con un numero  $n$  di  $\text{ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  si indica il numero  $n$  di diluizioni dell'odore in aria inodore al quale il 50% degli osservatori percepisce l'odore con tecnica sensoriale dell'olfattometria dinamica (EN 13725).

### 2.2.2 Percettibilità o soglia

La percettibilità o soglia olfattiva, rappresenta quella concentrazione minima raggiunta in atmosfera da una sostanza odorigena che genera uno stimolo nel sistema ricettivo di un essere umano (Environment Agency, 2007). Si possono così distinguere diverse soglie legate alla percezione dell'odore:

- *Soglia di rilevanza*: corrisponde al valore critico di membrana, richiesto per provocare uno stimolo nel sistema ricettivo. Si indica con ATC (*absolute threshold concentration*) o OT (*odor threshold*).

- *Soglia di riconoscimento* delle sostanze responsabili dell'odore: concentrazione a cui l'individuo è in grado di riconoscere le sostanze responsabili di un odore.
- *Soglia di fastidio o di contestazione*: concentrazione a cui un odore viene percepito come sgradevole e provoca una sensazione di fastidio.

In letteratura sono state determinate sperimentalmente le concentrazioni corrispondenti alle soglie olfattive di molti composti (Ruth, 1986). Questi valori sono utilizzabili solo quando si riferiscono a sostanze pure. In presenza di miscele si possono instaurare tra le varie sostanze effetti di indipendenza, additività, sinergia e antagonismo (Centola et al., 2004):

- *Indipendenza*       $R_{AB} \leq R_A \text{ o } R_B$
- *Additività*       $R_{AB} = R_A + R_B$
- *Sinergia*       $R_{AB} > R_A + R_B$
- *Antagonismo*       $R_{AB} < R_A + R_B$

indicando con  $R_A$  e  $R_B$  la soglia di rilevabilità delle sostanze pure A e B, e con  $R_{AB}$  la soglia di percezione della miscela AB (Belgiorno, Naddeo & Zarra, 2009).

### 2.2.3 Intensità

L'intensità rappresenta la proprietà che esprime la forza della sensazione olfattiva, che scaturisce dall'interazione con una miscela osmogena (McGinley & McGinley, 2002). Definisce un'informazione complementare rispetto alla concentrazione, e sebbene spesso i due parametri siano considerati sinonimi, tra di essi esiste una sostanziale differenza: la concentrazione rappresenta una misura della quantità di odore presente nel mezzo gassoso, cioè della grandezza effettiva dello stimolo, qualunque sia la sua natura, mentre l'intensità è una misura della grandezza della sensazione che lo stimolo genera, venendo rilevato e interpretato dal sistema olfattivo, ed è chiaramente dipendente dall'odorante e dall'individuo che lo avverte. Nella percezione olfattiva il numero di molecole stimolanti è correlata alla loro concentrazione nell'aria respirata. Solitamente, tanto più elevata è la concentrazione dell'odorante, tanto più intensa è la sensazione che genera. Sintetizzando si può, quindi, dire che la concentrazione dell'odorante (C) è la grandezza che controlla la forza dello stimolo olfattivo e che la forza della sensazione olfattiva (I) dipende dalla forza dello stimolo. Infatti, sebbene concettualmente diverse,

concentrazione ed intensità di odore sono grandezze correlate la cui dipendenza può essere descritta utilizzando funzioni matematiche (Castano et al., 1992).

In particolare, la legge di Stevens descrive un andamento esponenziale (Fig. 2.2a), descritto dalla relazione:

$$I=K (C)^n \quad (2.1)$$

ovvero

$$\log(I) = \log(K) + n \log(C) \quad (2.2)$$

dove K e n ( $0,2 \leq n \leq 0,8$ ) sono le costanti di Stevens, caratteristiche per ciascuna sostanza.

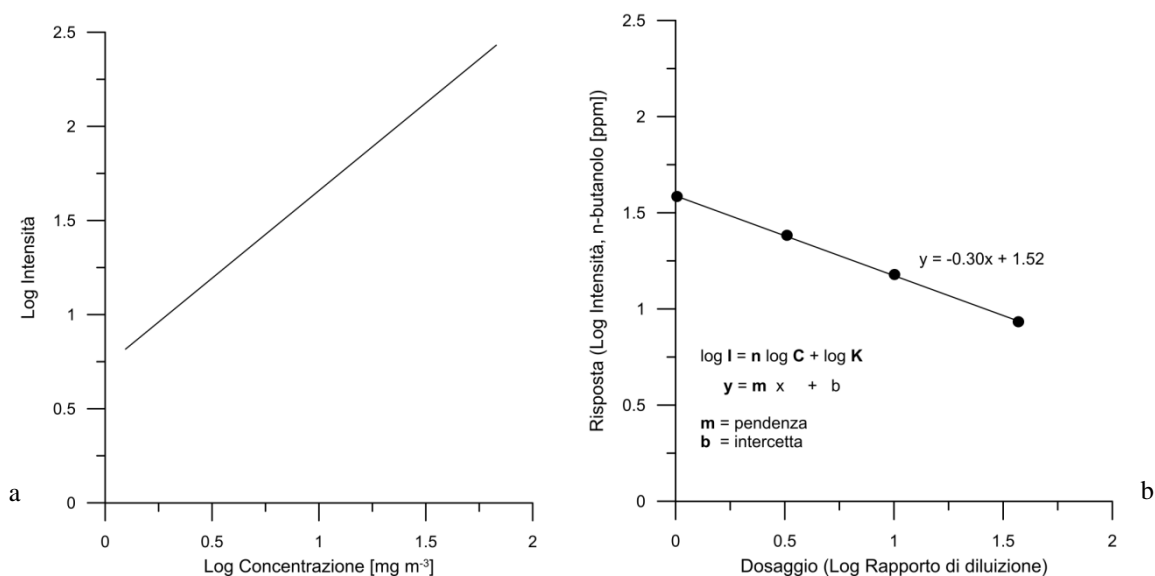


Figura 2.2 - Legge di Stevens in scala bi-logaritmica (a) e andamento dell'intensità in funzione del fattore di diluizione (b)

Se invece si rappresenta il logaritmo dell'intensità in funzione del fattore di diluizione, la funzione è decrescente, e il coefficiente angolare è la persistenza. Si può dal grafico determinare il numero di diluizioni necessarie per diminuire l'intensità dell'odore fino a un valore prefissato (Fig. 2.2b).

Per la quantificazione dell'intensità si utilizzano generalmente il letteratura scale di giudizio che fanno riferimento ad un'equivalente sensazione odorosa di n-butanolo a concentrazione nota, attribuendo così all'intensità un valore a cui corrisponde la sensazione avvertita da un soggetto esposto (Piccinini, 2002). Una scala esemplificativa è riportata in tabella 2.1.

Tabella 2.1 - Livelli di intensità

Intensità	Descrizione
0	Nessun odore
1	Odore appena avvertito (soglia)
2	Odore debole che può essere riconosciuto in accordo alla sua qualità
3	Odore facilmente rilevabile
4	Odore forte
5	Odore molto forte

### 2.2.4 Diffusibilità o volatilità

La diffusibilità o volatilità è la tendenza che hanno le sostanze solide o liquide a passare allo stato gassoso tramite sublimazione o evaporazione. Sono considerate volatili quelle sostanze che, in particolari condizioni di pressione e temperatura (tipicamente le condizioni normali, ossia  $T = 25\text{ °C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ ) presentano un'elevata tensione di vapore e che assumono uno stato aeriforme raggiungendo massima stabilità. Queste sostanze entrano più facilmente a contatto con i recettori delle cellule olfattive.

La volatilità è espressa tramite l'indice di odore (*odour index* - O.I.)

$$O.I. = \frac{P_{vap}}{OT_{100\%}} \quad (2.3)$$

dove  $P_{vap}$  è la tensione di vapore della sostanza espressa in ppm (assumendo che 1 atmosfera corrisponda a 106 ppm), mentre  $OT_{100\%}$  è la soglia di percettibilità al 100%.

Tabella 2.1 - Tensione di vapore, soglia di percezione e indice di odore di alcune sostanze odorigene (Lisovac & Shooter, 2003)

Composto	$P_{vap}$ [KPa@ 25 °C]	$OT_{100\%}$ [ppm]	O.I. (25 °C)
Etanolo	7,9	6000	13
Toluene	3,8	40	947
Acetone	30,8	300	1030
2-butanone	12,6	30	4200
Disolfuro di carbonio	48,2	0,21	2295000
Dimetildisolfuro	3,8	0,0014	27280000
Dimetilsolfuro	64,4	0,0014	460000000
Idrogeno solforato	2020	0,0047	4297870000

Nella tabella 2.2 sono elencate alcune sostanze con le rispettive tensioni di vapore, soglie di percezione al 100% e indici di odore.

### 2.2.5 Qualità

La qualità di un odore è associata alla tipologia di sensazione olfattiva che produce sui recettori nasali nei confronti delle molecole volatili di diverse sostanze, tutte alla stessa concentrazione. Un modo per definire il profilo di un odore è quello di associarlo ad altri odori di riferimento, attraverso un processo di catalogazione. Molti autori negli anni hanno proposto svariate categorie di odori da utilizzare come riferimento (Amoore, Johnston & Rubin, 1964; Dravnieks, 1982; Harper, Bate Smith & Land, 1968; Jeltema & Southwick, 1986). Nello specifico, la classificazione proposta da Amoore individuava sette “odori primari”, a cui era possibile associare una forma particolare che fosse complementare a quella del recettore nasale corrispondente (Tab. 2.3).

Un altro esempio di valutazione della qualità di un odore è rappresentato dalla cosiddetta “ruota degli odori”, proposta da McGinley e McGinley (2002), che individua 8 categorie principali: floreale, fruttato, vegetale, terroso, sgradevole, pesce, chimico e medicinale (Fig. 2.3). Attribuendo un valore da 0 a 5 ad ogni descrittore, si ottiene un grafico a radar da cui scaturisce la qualità dell’odore (Fig. 2.4).

Tabella 2.3 - Forma delle molecole odoranti (Amoore, Johnston & Rubin, 1964)

<b>Odore</b>	<b>Forma</b>
Canfora	Sferica
Muschio	Discoideale
Fiori	Romboidale
Menta	Cuneiforme
Etere	Rettangolare
Putrido	-
Pungente	-



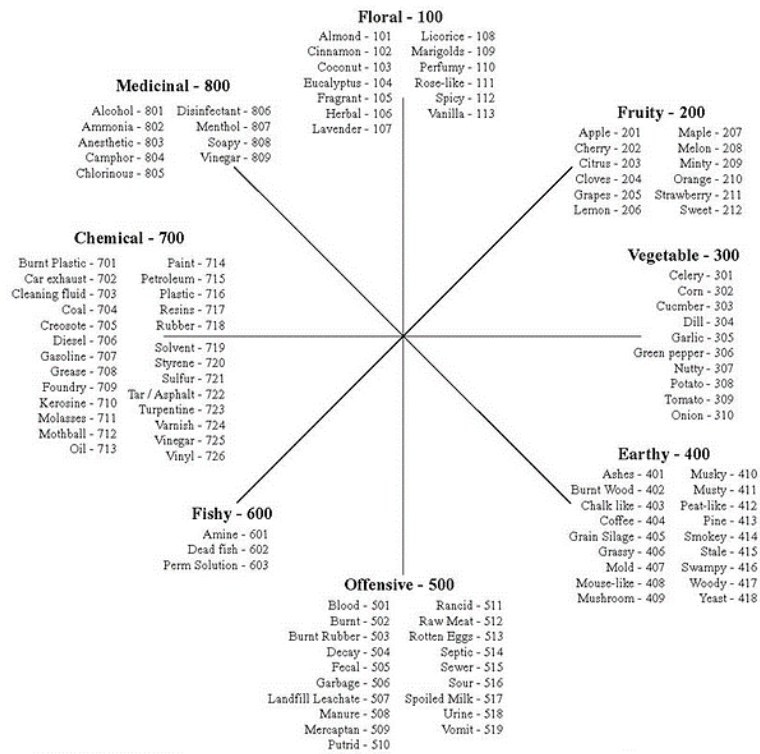


Figura 2.3 - Ruota dei descrittori di odore (McGinley & McGinley, 2002)

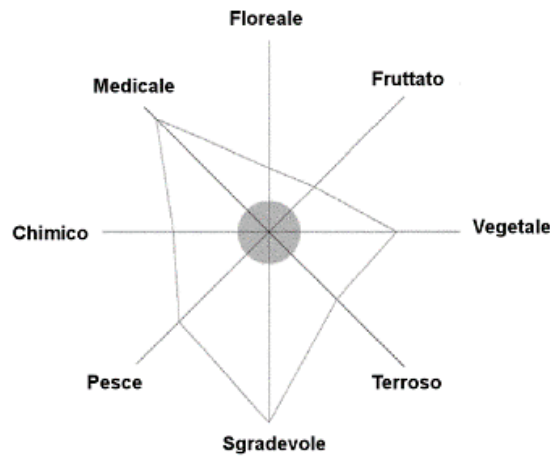


Figura 2.4 - Qualità di un odore (McGinley & McGinley, 2002)

## 2.2.6 Tono edonico

Il tono edonico è un parametro che definisce il grado di accettabilità dell'odore. Esprime la gradevolezza dell'odore ed è per questo una grandezza più soggettiva rispetto all'intensità, nonostante entrambe si riferiscano all'effetto provocato dallo stimolo odorifero (Nimmermark, 2011; Stuetz & Frechen, 2001). Una scala di giudizio a 9

livelli utilizzata per la quantificazione del tono edonico viene riportata in figura 2.5 (Lisovac e Shooter, 2003).

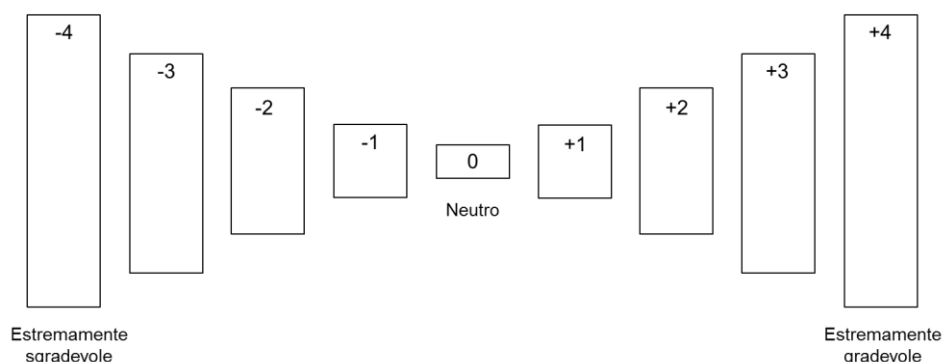


Figura 2.5 - Scala a 9 livelli del tono edonico

## 2.3 Metodologie per la quantificazione degli odori

La misura degli odori costituisce la fase più complessa nelle procedure di caratterizzazione, proprio a causa delle intrinseche caratteristiche soggettive delle sostanze odorigene, della complessità delle miscele oggetto di studio e degli articolati fenomeni di dispersione a cui sono soggetti (Bockreis & Steinberg, 2005). I metodi generalmente utilizzati e presenti nella letteratura scientifica di settore sono riconducibili a tre differenti procedimenti di misura:

- metodi analitici o strumentali
- metodi sensoriali
- metodi analitico-sensoriali

### 2.3.1 Metodi analitici

Le tecniche analitiche basate sulla valutazione strumentale sono in grado di fornire informazioni dettagliate in merito a specifici composti e molecole presenti nella miscela odorigena, consentendo l'individuazione dei traccianti chimici caratteristici delle emissioni. Le tecniche attualmente più usate per la separazione di miscele organiche complesse sono quelle cromatografiche: gascromatografia (*gas chromatography* - GC), cromatografia liquida (*liquid chromatography* - LC) e cromatografia liquida ad alta prestazione (*high performance liquid chromatography* - HPLC) (Belgiorno, Naddeo, & Zarra, 2013). Per i composti sufficientemente volatili la gascromatografia presenta il

duplice vantaggio di essere molto efficiente e di poter essere facilmente abbinata ad una tecnica di identificazione specifica come la spettrometria di massa (GC-MS), che permette un'identificazione, per lo meno parziale, dei diversi analiti o delle famiglie a cui esse appartengono mediante frammentazione delle molecole. Anche l'accoppiamento con la spettroscopia infrarossa (GC-FTIR) ha prodotto risultati interessanti, ma la scarsa sensibilità e alcuni problemi nell'interfacciamento tra i due strumenti non ne ha favorito la diffusione (Olsson et al., 2002).

Tali analisi sono di notevole interesse per verificare che le quantità di inquinanti emessa in atmosfera, sia sotto i limiti imposti dalla legge, ma non sono però in grado di determinare i problemi di molestia olfattiva che possono insorgere. Infatti, la relazione tra le proprietà fisico-chimiche delle molecole odorose ed il loro impatto sensoriale è ancora in fase di studio. Molto spesso i composti chimici odorigeni hanno effetti mascheranti o al contrario sinergici l'uno sull'altro e le caratteristiche di tali effetti non sono generalmente noti. I metodi analitici sono pertanto applicabili nei casi in cui può essere stabilita una correlazione diretta tra la concentrazione dell'odorante e la percezione dell'odore, soprattutto quando l'odore è riconducibile ad una o poche sostanze. L'analisi chimica necessita inoltre di premesse fondamentali per il riconoscimento dei composti da indagare: devono essere definite a priori le sostanze da controllare e le modalità dell'analisi in funzione degli analiti da ricercare. Infine, occorre verificare che la tecnica utilizzata sia affidabile e rientri nei campi di sensibilità richiesti. Infatti può accadere che il campo di sensibilità dello strumento non sia sufficiente per rilevare sostanze dalla soglia olfattiva molto bassa che, anche a minime concentrazioni, producono un disturbo olfattivo.

### **2.3.2 Metodi sensoriali**

I metodi sensoriali, contrariamente all'analisi chimica, considerano la miscela nel suo insieme, indipendentemente dai singoli componenti, basandosi su di una misura diretta dell'odore utilizzando il naso come sensore. Tale approccio può essere affrontato seguendo due differenti modalità operative (APAT, 2003; Patel, 2014).

Il primo metodo prevede l'utilizzo di giurie selezionate (*panel*) che devono fornire un giudizio sull'effettiva percettibilità di un odore direttamente sul campo in punti specifici di immissione precedentemente determinati. Il nodo critico di tale metodologia, oltre

all'ovvia saturazione del *panel* a contatto per un tempo prolungato con aria odorigena, risiede nel posizionamento, nodo cruciale che deve essere selezionato accuratamente in funzione delle sorgenti emissive e le condizioni meteorologiche.

Il secondo metodo, denominato olfattometria dinamica, prevede invece che il giudizio sulla percettibilità dell'emissione, venga elaborato dalla giuria in un laboratorio olfattometrico su campioni preliminarmente prelevati in sito. Il metodo dell'olfattometria dinamica, così come descritto nella norma EN 13725:2003 (recepita in Italia come UNI EN 13725:2004), è riconosciuto dalla Commissione Europea (*Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on the general principles of monitoring - Annex 2.1*) come quello ufficiale per la determinazione della concentrazione di odore in campioni gassosi. Il metodo si basa sull'identificazione da parte di un *panel* di esaminatori, selezionati secondo definiti criteri di sensibilità ad un odorante di riferimento (n-butanolo) e ripetibilità, della soglia di rilevazione olfattiva del campione. Alla giuria viene fatto annusare attraverso apposite "porte di annusamento" (coni metallici rovesciati o mascherine). il campione di gas odoroso, opportunamente diluito nell'olfattometro seguendo una serie decrescente con aria inodore secondo rapporti definiti (Fig. 2.6).



Figura 2.6 - Differenti tipologie di porte di annusamento in un olfattometro

Per valutare la concentrazione di un odore si possono utilizzare due diverse modalità, ovvero il metodo di scelta forzata e quello sì/no. Nel primo caso il *panelist*, a cui vengono presentate due o più porte (una sola delle quali eroga la sostanza osmogena), deve individuare quale delle aperture rappresenti la sorgente della miscela odorigena ed

indicare se tale scelta sia frutto di sospetto o certezza o unicamente dettata dal caso. Nella seconda modalità ai *panelist* viene chiesto di esprimere un giudizio di percezione (odore percepito o meno) in riferimento ad un gas emesso da una delle porte dell'olfattometro. Le risposte del panel vengono acquisite ed elaborate statisticamente dal software che generalmente supporta l'olfattometro.

L'impatto odorigeno viene generalmente espresso in unità odorimetriche o olfattometriche al metro cubo ( $ouE \cdot m^{-3}$ ) che rappresentano il numero di diluizioni necessarie affinché il 50% degli esaminatori non avverta più l'odore del campione analizzato.

### **2.3.3 Metodi analitico-sensoriali: il naso elettronico**

La sensazione odorosa è fortemente influenzata sia da caratteristiche fisiologiche che legate alla storia personale di ciascuno, pertanto risulta piuttosto difficile stabilire se una miscela sia olfattivamente molesta. Da tale premessa è nata l'esigenza di individuare uno strumento in grado di oggettivare il problema dell'odore, eliminando l'interpretazione soggettiva dell'operatore. Una strumentazione che si sta affermando negli ultimi anni in differenti settori industriali è sistema olfattivo artificiale (SOA) o naso elettronico (*artificial olfactory system* - AOS o *electonic nose* - EN), che ha la pretesa di riprodurre l'olfatto umano nei suoi due aspetti fondamentali di individuazione ed interpretazione dell'odore (Davide, Di Natale & D'Amico, 1995; Patel, 2014; Pelosi & Persaud, 1988; Persuad, 1992; Persuad & Dodd, 1992; Shurmer, 1990). È costituito essenzialmente da un sistema di campionamento della sostanza da analizzare e da una matrice di sensori la cui risposta è rilevata da un'opportuna elettronica, che si interfaccia con un software per l'elaborazione dei segnali. Tale tecnologia non è in grado di determinare e quantificare i singoli componenti presenti nella miscela odorosa ma premette la definizione di una caratteristica globale, la cosiddetta impronta digitale odorosa (*odour fingerprint*) (Gardner, 1991; Lonergan et al., 1996; Pearce et al., 2003).

#### **2.3.3.1 Evoluzione storica**

I progressi nell'ambito della tecnologia dei sensori e dell'elettronica hanno reso possibile lo sviluppo di dispositivi capaci di misurare e classificare miscele caratterizzate da composti singoli o complessi. I primi studi riguardanti le misure di

sostanze volatili risalgono al 1920 (Zwaardemaker & Hogewind, 1920), quando è stata dimostrata la possibilità di rilevare piccole quantità di composti aromatici a seguito di una variazione di energia elettrica. Il primo reale prototipo di sensore a stato solido utilizzato per la misura di composti gassosi è stato invece sviluppato nel 1954 da Hartman, che ha sfruttato come elemento sensibile un microelettrodo, un filo di platino semplice di 0,8 mm di diametro, che misurava il flusso di corrente tramite un millivoltmetro (Hartman, 1954). Il pioniere di questa tecnologia innovativa è stato senza dubbio Moncrieff che nel 1961 propose una strumentazione destinata alla determinazione degli odori, basata su di un *termistor*, ricoperto da un film adsorbente, integrato dal ponte di Wheatstone (Moncrieff, 1961). Si sono susseguite numerose ricerche che hanno poi condotto ad ulteriori ed importanti risultati. Meritano sicuramente una menzione le ricerche di Buck e collaboratori sulla modulazione di conduttività come risposta alla differenziazione dei diversi composti (Buck, Allen & Dalton, 1965), e di Dravnieks e Trotter sull'utilizzo della modulazione di potenziale per il monitoraggio delle miscele gassose (Dravnieks & Trotter, 1965). Questi studi rappresentano, però, solamente un approccio preliminare alla problematica della valutazione delle miscele gassose a causa dell'assenza di strumentazioni analitiche. Nella comunità scientifica, si fa risalire la nascita del naso elettronico ai primi anni '80, quando Persaud e Dodd, dell'Università di Warwick (Inghilterra), descrissero questa nuova tecnologia come "un sistema intelligente basato su di una serie di sensori chimici per la classificazione degli odori". Vennero sviluppate in quel periodo strumentazioni costituite da una matrice di sensori per l'individuazione e la classificazione degli odori in Inghilterra (Persaud & Dodd, 1982) in Giappone (Ikegami & Kaneyasu, 1985) e negli Stati Uniti (Setter et al., 1985). In ogni caso, il termine naso elettronico divenne comune soltanto a cavallo tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90, quando vennero depositati alcuni significativi brevetti ed una prima conferenza NATO tenutasi in Islanda nel 1991 divenne una pietra miliare per lo sviluppo di questi sistemi (Gardner, 1991). La definizione di naso elettronico risale invece al 1994, ad opera di Gardner e Bartlett, che lo hanno definito come: "strumento che si compone essenzialmente di un *array* di sensori chimici a bassa selettività e di un sistema di *pattern recognition*, capace di riconoscere odori semplici e complessi" (Gardner & Bartlett, 1994). Dopo gli entusiasmi iniziali divennero ben chiare le limitazioni del naso elettronico, legate

principalmente alla difficoltà di ottenere sensori specifici e stabili per un numero sensibilmente elevato di sostanze come quelle rilevate dai neuroni olfattivi. L'ingegnerizzazione dell'architettura si concentrò sulla specializzazione dell'apparato per un campo applicativo ben specifico all'interno del quale fosse possibile sfruttare al meglio le capacità dell'*array* di sensori prescelto.

### **2.3.3.2 Architettura del naso elettronico**

L'architettura dei nasi elettronici deriva dalla struttura del sistema olfattivo dei mammiferi, e può essere suddivisa in tre diversi componenti principali: il sistema di campionamento e rilevamento dei gas, il trasferimento e l'elaborazione dei segnali provenienti dai sensori ed il riconoscimento ed interpretazione degli odori. Questi tre componenti con differenti funzionalità sono connessi in cascata (Gardner & Bartlett, 1994; Patel, 2014; Stetter & Penrose, 2001).

In un tipico naso elettronico il meccanismo di rilevazione della frazione volatile è composto da un sistema di campionamento e da una matrice di sensori (*sensor array*) di diverso tipo, normalmente caratterizzati da una scarsa selettività, cioè sensibili ad una vasta gamma di composti chimici. L'*array* è pertanto costituito da una configurazione di sensori con caratteristiche diverse, in modo tale che l'insieme delle loro risposte rappresenti un *pattern* caratteristico per ciascuna miscela osmogena. Le molecole volatili, interagendo con lo strato sensibile dei sensori, cambiano le loro proprietà fisiche; la variazione quantitativa di queste proprietà viene trasformata o meglio trasdotta in un segnale elettrico. In genere, la matrice di sensori è alloggiata in una camera di misura realizzata con un materiale chimicamente inerte (PVC, vetro o acciaio inossidabile), in cui fluisce un gas di riferimento (per esempio aria gascromatografica o azoto), necessario per l'individuazione di una linea base (*baseline*) su cui tarare la risposta dei sensori. Per effettuare la misura vera e propria il sistema di campionamento provvede a iniettare, in condizioni controllate, l'odorante nella camera di misura, producendo una variazione quasi istantanea dell'atmosfera chimica e, dunque, un transitorio della risposta dei sensori. La condizione di regime viene raggiunta in un tempo variabile tra pochi secondi ed alcuni minuti, in funzione della tipologia dei sensori, delle condizioni operative e dell'odorante sotto esame. La misura si conclude iniettando nuovamente nella camera il gas di riferimento, ripulendo, così, il materiale

attivo che costituisce i sensori e riportando la loro risposta alla condizione iniziale (Pearce, 2003; Suman, Riani, & Dalcanale, 2007).

Il sistema di elaborazione provvede, dapprima, alla pre-elaborazione delle risposte dei sensori, che consiste nella riduzione delle derive, attraverso opportune tecniche di compensazione, e nella normalizzazione dei dati. Successivamente, esegue la compressione dell'informazione attraverso l'estrazione di alcuni parametri caratteristici (*feature extraction*) e l'eliminazione delle informazioni ridondanti (Scott, James, & Ali, 2007). Il sistema di riconoscimento degli odori non è altro che un classificatore implementato, in genere, con una rete neurale. Durante la fase di apprendimento, il classificatore neurale impara a distinguere i *pattern* rappresentativi delle miscele di interesse utilizzando gli esempi contenuti in un *database*. Un tipico classificatore neurale consiste in due o più strati di neuroni. Le uscite dei neuroni appartenenti a uno strato sono connesse con gli ingressi dei neuroni dello strato successivo. Durante l'addestramento la rete adatta i pesi sinaptici (coefficienti moltiplicativi associati alle connessioni) in modo da imparare quali siano i *pattern* caratteristici per un insieme di odoranti. Dopo l'addestramento, un *pattern* da classificare posto in ingresso alla rete viene propagato attraverso i diversi strati di neuroni, producendo l'assegnazione di un'etichetta e, in genere, un livello di confidenza relativo all'assegnazione. In realtà, i nasi elettronici, oltre ad una classificazione di odori, possono fornire, utilizzando la medesima architettura ma strutturando in maniera diversa la rete neurale, una stima della concentrazione di un odorante o le caratteristiche dell'odore stesso come potrebbero essere percepite da un naso umano addestrato (Duda, Hart & Stork, 2001; Rahman, Charoenlarnnopparut, & Suksompong, 2015; Zhou, Zhao & Cai, 2015).

Il funzionamento di un naso elettronico ricalca, perciò, quello del sistema olfattivo umano: la sensibilità dei sensori è affine a quella dei recettori olfattivi umani; il sistema di elaborazione dei dati è concettualmente analogo al processo che avviene nel bulbo olfattivo e la classificazione finale è ottenuta tramite un'analisi statistica multivariata che riprende i meccanismi di identificazione del cervello (Freund & Lewis, 1995; Gardner, 1991; Gardner & Bartlett, 1994; Nagle, Schiffman, & Gutierrez-Osuna 1998).



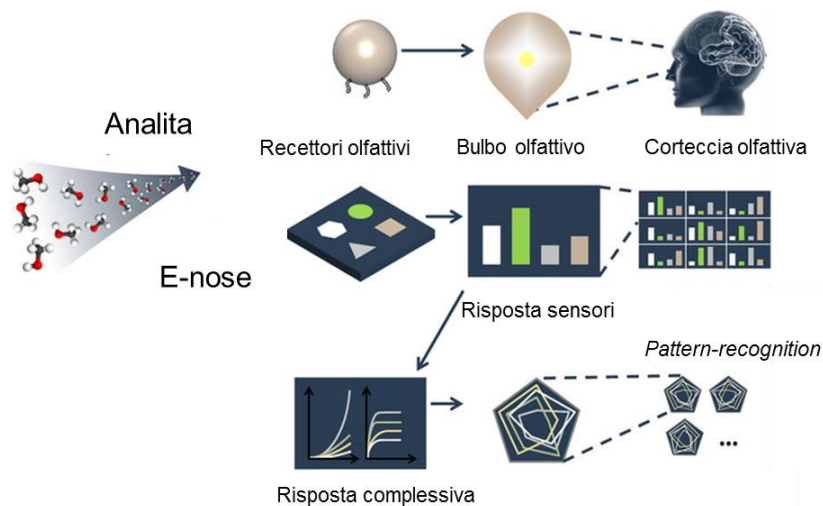


Figura 2.7 - Parallelismo tra funzionamento del sistema olfattivo umano e quello dell'*e-nose*

### 2.3.3.2.1 Sensori

Il cuore dell'apparato risiede evidentemente nel sistema di rivelazione, generalmente costituito da una matrice di sensori a stato solido che reagiscono alla presenza dell'analita target nel campione somministrato attraverso la variazione di un qualche parametro chimico-fisico e traducono questa variazione in un segnale elettrico. Un sensore ideale dovrebbe possedere un'elevata sensibilità verso i composti chimici e stabilità, una scarsa sensibilità all'umidità e alla temperatura, tempi di reazione e di ritorno brevi, robustezza, durata, facilità di calibrazione e dimensioni contenute

La tabella 2.7 riassume alcune informazioni schematiche sui differenti tipi di sensori esistenti. Attualmente il mercato è dominato dai sensori di gas a base di ossidi metallici semiconduttori (*metal oxide semiconductor* - MOS), ma esiste una grande varietà di dispositivi che soddisfa alcune principali caratteristiche del sensore ideale di gas: ad esempio, sensori a polimeri conduttori (*conducting polymer* - CP), transistor ad effetto di campo a semiconduttore a ossido metallico (*metal oxide semiconductor field effect transistor* - MOSFET), sensori piezoelettrici a microbilancia al quarzo (*quartz microbalance* - QMB) e ad onde acustiche superficiali (*surface acoustic wave* - SAW) (James et al., 2005; Patel, 2014; Pearce et al., 2003; Snopok & Kruglenko, 2002)

In termini generali la maggior parte dei sistemi contiene ancora un numero limitato (qualche decina) di sensori anche se si è tentata l'utilizzazione di *array* contenenti fino ad un centinaio di elementi sensibili. Si tratta comunque ancora di sperimentazioni preliminari che si basano sulla ridondanza dell'informazione e l'utilizzo di algoritmi di

selezione dei sensori rilevanti per ogni applicazione. In questi casi resta infatti invariato il problema della difficoltà di integrare un numero alto di sensori con la sicurezza che questi apportino effettivamente un contributo informativo aggiuntivo. In questo senso durante gli anni sono state introdotte soluzioni volte ad aumentare il contenuto informativo prodotto dal singolo sensore come l'utilizzo ad esempio della termomodulazione nei sensori ad ossido metallico per indurre e sfruttare differenti selettività e sensibilità riscontrabili a differenti temperature.

Tabella 2.7 - Caratteristiche di funzionamento dei diversi tipi di sensori di gas

<b>Tipo di sensore</b>	<b>Principio di rivelazione</b>
Sensore a semiconduttore (MOS) Sensore polimero semiconduttore	Variazione della concentrazione dei portatori liberi nel materiale conduttore
Sensore a FET, MOSFET	Controllo della distribuzione di carica all'interfaccia isolante-semiconduttore
Sensore a variazione di massa Microbilancia al quarzo (QMB) Onde acustiche superficiali (SAW)	Variazione della frequenza di risonanza di un sensore al quarzo risonante per l'adsorbimento delle molecole volatili
Sensore capacitivo	Variazione della polarizzazione delle cariche fisse nel materiale isolante
Sensore calorimetrico Pellistor o sensore catalitico Sensore piroelettrico Sensore a conduttività termica	Misura del calore di combustione di un gas infiammabile rivelato dalla variazione di alcune proprietà elettriche del sensore
Sensori chimici a fibra ottica (FO)	Modulazione di una delle proprietà ottiche luce (fase, intensità, lunghezza d'onda, polarizzazione) che si propaga nella fibra
Sensore elettrochimico (EC)	Variazione del potenziale elettrochimico indotto dallo scambio di carica durante le reazioni di ossidazione o riduzione agli elettrodi

#### *Sensori a semiconduttori ad ossido di metallo (MOS)*

I sensori ad ossido di metallo sono quelli più diffusi nelle diverse applicazioni tecnologiche. Questi sensori sono stati sviluppati a partire dagli anni '60 da Taguchi (1962) e Seyema (Ihokura & Watson, 1994; Williams, 1999) e sono ormai prodotti a larga scala in tutto il mondo. Attualmente le principali società che producono questa tipologia di sensori sono: Figaro Inc., FIS, Citytech, UST, MICS e Microsens. Malgrado gli inconvenienti propri di tutti i sensori chimici, rispondono favorevolmente alla

maggior parte dei requisiti necessari per una loro ottimale applicazione nei sistemi olfattivi artificiali (Pearce et al., 2003; Burl et al., 2001; Stephens, Batra & Currie, 2012). Tra i semiconduttori ad ossido di metallo, il biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) è senza dubbio quello maggiormente studiato dalla letteratura di settore ed utilizzato nell'implementazione di sensori di gas (Arshak et al., 2004; Di Natale et al., 2014; Eranna et al., 2004; Kuse & Takahashi, 2000).

Il principio su cui si basano i MOS consiste nella variazione della conducibilità elettrica dell'ossido in presenza di sostanze aerodisperse rispetto al valore assunto dalla conducibilità stessa in condizioni di riferimento (Clifford et al., 1983). Tale variazione è generata da una reazione irreversibile che avviene tra il composto osmogeno e le diverse specie di ossigeno ( $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ ) adsorbite sulla superficie del semiconduttore. La specie di ossigeno maggiormente reattiva risulta essere l' $\text{O}^-$ , che si forma quando l'ossigeno viene adsorbito legandosi alle vacanze del semiconduttore secondo la seguente equazione:  $1/2 \text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}^-$  (adsorbito).

Nei semiconduttori di tipo  $n$ , (semiconduttore drogato con atomi donatori) l'adsorbimento degli ioni  $\text{O}^-$  crea una regione di carica spaziale sulla superficie dello strato di  $\text{SnO}_2$  e una barriera di potenziale sui bordi che si oppone alla conduzione. Lo spessore della regione di carica spaziale dipende dalla concentrazione di ossigeno adsorbita, che a sua volta è funzione della concentrazione di ossigeno nel gas in cui è posto il sensore. Perciò, quando il sensore è immerso nell'aria, con elevati livelli di concentrazione di ossigeno, il materiale è caratterizzato da una resistenza significativa. Analogamente, quando il sensore viene esposto ad un gas  $X$  riducente, questo reagisce con le specie di ossigeno adsorbite  $\text{O}_m^-$  come segue:  $X + \text{O}_m^- \rightarrow \text{XO}_m + e^-$ .

Questa reazione consumando ossigeno, libera gli elettroni che si trovavano legati agli ioni di ossigeno, innescando una riduzione della resistenza del sensore. Viceversa, se il sensore è esposto ad un gas ossidante come il biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) la resistenza aumenta poiché il gas viene adsorbito sotto forma di ioni negativi sulla superficie del semiconduttore. La variazione della resistenza è perciò dovuta all'adsorbimento del gas ossidante, nell'ipotesi, però, che la quantità di ossigeno adsorbito resti costante.

Esistono diversi metodi per modificare la selettività e la sensibilità dei sensori ad ossido di stagno. Tra questi un modo largamente adoperato consiste nel drogare con metalli nobili il film semiconduttore, ottenendo una variazione della sensibilità nei confronti di

alcuni gas (Åbom et al., 2002). I metalli tendono a legarsi con gli elettroni in banda di conduzione producendo un innalzamento della resistenza del sensore. L'ossigeno, una volta adsorbito sia dal metallo che dall'ossido di stagno, viene rilasciato da entrambe le superfici per effetto dell'interazione con un gas. Si ottiene quindi una più elevata variazione della resistenza dell'ossido e dunque una risposta maggiore. I metalli tipicamente utilizzati come droganti sono il platino (Pt) ed il palladio (Pd), ma si riscontrano drogaggi con l'alluminio (Al) e l'oro (Au). I primi due metalli manifestano una maggiore sensibilità verso composti organici volatili ossigenati rispetto a quella nei confronti dei composti aromatici e alifatici (Ampuero & Bosset, 2003).

Un'altra tecnica per modificare la risposta dei sensori ad ossido di stagno si basa sul controllo e la variazione della temperatura di lavoro del film attivo. Il *range* ottimale di temperatura a cui vengono utilizzati questi sensori è compreso tra i 300 °C e 550 °C. Ciò produce un sensibile miglioramento della loro risposta sia in termini di prontezza che di sensibilità. Ciascuna specie chimica evidenzia una diversa temperatura ottimale di ossidazione e questo giustifica la modifica del grado di sensibilità e selettività del sensore al variare della temperatura operativa. L'elevata temperatura facilita, inoltre, la liberazione (desorbimento) degli ioni OH<sup>-</sup>, rendendo i sensori meno sensibili alla presenza di vapor acqueo. Per temperature al di sotto dei 100°C, le reazioni di ossidazione sono inibite dalla bassa pressione di vapore delle molecole d'acqua (Ankara et al., 2004; Ortega et al., 2001).

Le proprietà elettriche di un semiconduttore ad ossido di metallo sono fortemente influenzate da più parametri: temperatura, umidità, catalizzatori, struttura del materiale e geometria del sensore. La composizione dell'aria ambiente influenza dunque il segnale. In particolare, le molecole d'acqua presenti nell'aria ambiente, di conseguenza nei campioni da analizzare, sono adsorbite sull'ossido e nel caso di ossido di stagno provocano una diminuzione della resistenza elettrica (Fukui & Katsuki, 2000; Ionescu, Vancu & Tomescu, 2000; Ortega et al., 2001).

#### *Sensori a transistor ad effetto di campo a semiconduttore a ossido metallico (MOSFET)*

I sensori MOSFET basano il loro principio di funzionamento sulla variazione del potenziale elettrostatico. La loro struttura ricalca quella di un normale *transistor* MOS, nel quale l'elettrodo di *gate* costituito da un film denso e spesso (100-200 nm) o da un

film sottile e poroso (6-20 nm) è ricoperto da un metallo catalizzatore (Pt, Pd, Ir o Rh) (Kobayashia et al., 1994; Lundström et al., 1975). Il principio di rivelazione si basa sulla variazione della conducibilità del canale del *transistor* provocata dalle reazioni chimiche che avvengono sullo strato attivo modificando la carica del *gate*. L'ottimizzazione della sensibilità e selettività dei dispositivi può essere ottenuta variando natura e spessore del rivestimento catalizzatore del *gate* o la temperatura di funzionamento. Analogamente ai sensori chimici a variazione di conducibilità, i sensori di tipo MOSFET presentano derive delle caratteristiche nel medio periodo.

#### *Sensori a polimeri conduttori (CP)*

Tra i sensori chimici a variazione di conducibilità vanno ricordati quelli basati su polimeri conduttori, che operano normalmente a temperatura ambiente (Bai et al., 2007). Il ricorso a differenti processi di polimerizzazione consente di ottenere una vasta tipologia di sensori e, quindi, di specializzare la risposta nei confronti di specifiche classi di odoranti. Sono costituiti da una coppia di elettrodi di oro (Au) ed un polimero organico conduttore quale polipirrolo, polianilina o politiofene come elemento sensibile. In genere, questi sensori mostrano una buona sensibilità specialmente per i composti polari anche se la bassa temperatura operativa li rende molto sensibili all'umidità con conseguenti difficoltà nella riproducibilità (Gardner & Barlett, 1994). Il film di polimero viene depositato mediante una deposizione elettrochimica tra gli elettrodi. Il principio operativo è quindi basato sulla variazione della resistenza dovuta all'assorbimento dei gas, attraverso un meccanismo complesso ancora non del tutto compreso (Chandrasekhar, 1999).

#### *Sensori piezoelettrici*

I sensori a cristalli piezoelettrici sfruttano la variazione della propagazione delle onde acustiche quando sottoposti alle molecole gassose. Sono costituiti da una lamina di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) o tantalato di litio ( $\text{LiTaO}_3$ ) ricoperta da materiali stabili dal punto di vista chimico e termico in genere di tipo polimerico con frequenze di risonanza tipiche dal MHz alle decine di MHz. Lo spessore dello strato determina la lunghezza d'onda dell'armonica fondamentale di oscillazione. Il substrato presenta la proprietà di deformarsi meccanicamente quando sottoposto ad una tensione

elettrica e, viceversa, di generare una tensione elettrica quando sottoposto ad uno sforzo meccanico. Venendo a contatto con la fase gassosa, il rivestimento adsorbe alcune molecole con una conseguente variazione di una proprietà (massa, elasticità, conducibilità elettrica, temperatura) dello strato sensibile (*sensing layer*) che genera una riduzione nella frequenza di risonanza.

Il cristallo può essere fatto vibrare in modalità BAW (*bulk acoustic wave* – onde acustiche di volume) oppure SAW (*surface acoustic wave* - onde acustiche di superficie). Nel primo caso le onde tri-dimensionali viaggiano all'interno del cristallo, mentre nel secondo le onde bi-dimensionali (Rayleigh, Love e Bluestein-Gulyaev) si propagano sulla superficie alla profondità di mezza lunghezza d'onda (Bender et al., 2003; Fernández et al., 2007). I sensori piezoelettrici che sfruttano la modalità vibrazionale BAW sono anche definiti microbilance al quarzo (*quartz crystal microbalance* - QCM) (Ito, Nakamoto & Uematsu, 2004).

#### 2.3.3.2.2. Analisi dati

I dati generati dalla matrice di sensori si configurano come un insieme di variabili semi-indipendenti (x, le uscite dei sensori) e un insieme di variabili dipendenti (y, la classe dell'odore e/o la concentrazione). Quando la variabile dipendente è di tipo discreto (classi di odori) si parla di processi di classificazione, separazione o discriminazione (*pattern recognition*), nel caso invece di uscite continue (concentrazioni) si parla di regressione. Attraverso l'analisi statistica multivariata è possibile risolvere questo problema, utilizzando due diverse tipologie di indagine. Da un lato l'analisi statistica multivariata maggiormente formale, cerca di descrivere la relazione fra ingressi e uscite in termini probabilistici, dall'altro si è andato sviluppando, a partire da analogie biologiche, un approccio orientato ad una soluzione maggiormente euristica di problemi reali tramite il ricorso al calcolatore. I metodi si possono dividere concettualmente in supervisionati e non supervisionati.

I metodi non supervisionati cercano di discriminare fra i vettori formati dalle variabili indipendenti (i *pattern*) in base alle caratteristiche degli stessi. Ad esempio, possono essere trascurate le variabili (i sensori) caratterizzate da varianze piccole perché non servono per distinguere i diversi campioni; oppure raggruppate le misure in funzione della distanza individuata tra i diversi *pattern* (*clustering*).

Nei metodi supervisionati invece, la relazione fra variabili indipendenti e dipendenti viene determinata in una prima fase definita di calibrazione, apprendimento o *training*, la cui efficacia viene valutata su campioni incogniti (fase di test).

I metodi statistici maggiormente utilizzati per l'elaborazione dei dati ottenuti con il naso elettronico sono l'analisi delle componenti principali (*principal component analysis* - PCA) e l'analisi della funzione discriminante (*discriminant function analysis* - DFA) (Rahman, Charoenlarnopparut, & Suksompong, 2015; Scott, James & Ali, 2007). In letteratura sono comunque presenti numerosi modelli di analisi che rientrano nelle due macro-categorie dell'analisi statistica e dell'intelligenza artificiale (*artificial intelligence* - AI). Appartengono alla prima categoria l'analisi del clustering gerarchico (*hierarchical cluster analysis* - HCA), la regressione degli elementi principali (*principal component regression* - PCR), l'analisi della varianza (ANOVA) e algoritmi di raggruppamento (ad empio K-means) (Duda, Hart & Stork, 2001). Le tecniche non convenzionali rientranti nell'ottica dell'intelligenza artificiale sono le reti neurali artificiali (*artificial neural networks* - ANN), gli algoritmi basati sulle logiche Fuzzy e gli algoritmi genetici (*genetic algorithms* - GA) (Zhou, Zhao & Cai, 2015)

### **2.3.3.3 Stato dell'arte**

L'applicazione e la commercializzazione di sistemi elettronici dedicati alla misura e alla caratterizzazione degli odori risulta essere un obiettivo di elevata rilevanza economica e scientifica, che ha visto un notevole sviluppo negli ultimi anni grazie ai rapidi progressi tecnologici dei sensori (bassi costi di realizzazione e maggiori potenzialità) e dell'intelligenza artificiale. Attualmente sono disponibili sul mercato svariate implementazioni industriali basate su differenti tipologie di sensori. Nelle tabelle 2.8a-b viene riportato un quadro non esaustivo di alcuni sistemi olfattivi artificiali presenti sul mercato con le relative specifiche tecniche. La maggior parte di essi sono riconducibili a strumenti o prototipi da laboratorio nati dai risultati ottenuti nell'ambito della ricerca universitaria. Ne sono un esempio l'Alpha MOS delle Università di Warwick e Southampton; l'ISE NOSE 2000 delle Università di Parma e Pisa, il modulo SACMI EOS835 sviluppato in partnership tra il Centro Ricerche ENEA di Portici con l'Università di Brescia e quello Technobiochip Lybranose sviluppato a partire dagli studi effettuati all'Università Roma Tor Vergata.

Tabella 2.8a - Sistemi olfattivi artificiali a tecnologia singola presenti in commercio

<b>Costruttore</b>	<b>Modello</b>	<b>Sensori</b>
Airsense Analytics	PEN, PEN2, I-PEN, i-PEN ET, i-Pen PCN, iPEN3/MOD	
AlphaMOS	FOX2000, 3000, 4000	
Applied Sensor	Air quality module	
Gerstel GmbH Co.	QSC	MOS
Sacmi	EOS 835, Ambiente	
Soatec	IseNose2000	
Sysca AG sensor	Artinose	
Osmetech Plc.	Aromascan A32S	
MIL-RAM Technology Inc.	Tox-array 2100	
Seaocost science	Sc-210, SC-M 100	CP
Smith Group Plc.	Cyranose 320	
Scensive Technologies	Bloodbound ST214	
AltraSense	Odor Vector	
Technobiochip	LibraNose 2.1	QMB
Forschungszentrum	SAGAS	
Microsensor	Hazmatcad Fuel Sniffer	SAW
Illumina	HiScan SQ, Hiseq2500, onose	FO

Tabella 2.8b - Sistemi olfattivi artificiali a tecnologia ibrida presenti in commercio

<b>Costruttore</b>	<b>Modello</b>	<b>Sensori</b>
Airsense Analytics	GDA 2	QMB/CP, MOS
AlphaMOS	RQ Box, Prometheus	MOS, EC, PID, MS
Applied Sensor	Indoor air monitor	MOS, MOSFET
Electronic Sensor Technology	ZNose 4200, 4300,7100	SAW,GC
Microsensor System	Hazmatcad Plus-CW Sentry 3G	SAW, EC
RST Rostock	FF2, GFD1, SAMDETECT	MOS, QMB, SAW
GSG Analytical Instruments	M·O·S·E·S II, VOCvario, VOCcheck, VOC meter, VOC iDent	QCM, MOS, QMB

Il costo di questi strumenti commerciali è ancora molto elevato, con prezzi che variano dalle decine alle centinaia di migliaia di euro e sono, in genere, strumenti di uso generale. Inoltre, sono per lo più strumenti con ingombro notevole e potenza dissipata elevata, pensati per l'utilizzo in laboratorio in condizioni ambientali controllate (Romain, 2010). La miniaturizzazione dei sistemi ha consentito recentemente di



sviluppare anche dispositivi portatili, caratterizzati da costi e flessibilità diverse. Questi dispositivi sono pensati per applicazioni direttamente sul campo, che consentono però generalmente decisioni binarie (confronto con uno standard) in condizioni di campionamento non critiche e la discriminazione tra profili odorigeni molto diversificati. I nasi elettronici commerciali si differenziano, essenzialmente, per le diverse soluzioni tecnologiche utilizzate, per i costi e per le specifiche esigenze applicative (Röck, Barsan & Weimar, 2008). Nel 1997, erano presenti circa 500 strumenti analitici a livello mondiale per un valore di mercato stimato approssimativamente in circa 30 milioni di euro (Gardner et al., 1999). Negli ultimi anni, invece, sia la ricerca scientifica e sia la produzione e vendita di tali strumenti è notevolmente accresciuta.

La maggior parte delle applicazioni dei sistemi olfattivi artificiali riguarda il settore agroalimentare e quello della produzione industriale. Nel primo ambito sono documentate svariate applicazioni per la tracciabilità dei cibi, i controlli di antisofisticazione di alimenti e bevande e la verifica della freschezza e dei processi di stagionatura degli alimenti (Irmeler et al., 2006; Kadiroğlu & Korel, 2015; Mohapatra, Panigrahi & Amamcharla, 2014; Miao et al., 2016; Mielle, 1996; Panigrahi et al., 2006; Suman, Riani, & Dalcanale, 2007). Le principali funzioni di questa strumentazione nel settore industriale riguarda principalmente la fase di controllo qualità del prodotto e del processo di fabbricazione, la formulazione di nuovi prodotti e la verifica dell'idoneità degli imballaggi (Bartlett, Elliott & Gardner, 1997; Deshmukh et al., 2015, Egashira, 1997; Kiani, Minaei, & Ghasemi-Varnamkhasti, 2016). Numerose applicazioni vengono riscontrate anche nel campo della sicurezza, in cui tali dispositivi sono utilizzati per la sorveglianza di luoghi potenzialmente rischiosi per l'uomo, anche attraverso l'identificazione di esplosivi e sostanze stupefacenti (Dobrokhotov et al., 2012; Gardner & Ynon, 2006).

Il settore del monitoraggio ambientale e di quello biomedicale rappresentano, invece, mercati emergenti per i nasi elettronici. In ambito medico negli ultimi anni sono state condotte numerose ricerche finalizzate alla possibilità di sviluppare procedure di diagnostica precoce di varie patologie basate sull'utilizzo di tale tecnologia (Bikov et al., 2014; Di Natale et al., 2014; Dragonieri et al., 2015; Dutta et al., 2005; Hockstein et

al., 2004; Joensen et al., 2014). La possibilità di sfruttare le potenzialità dei sistemi olfattivi artificiali nel controllo dell'inquinamento delle acque e dell'aria sia in spazi aperti sia in ambienti chiusi li rende particolarmente funzionali in svariate operazioni di monitoraggio ambientale (Baby, Cabezas & de Reça, 2000; Capelli, Sironi & Del Rosso, 2014; Lamagna et al., 2008; Micone & Guy, 2007)

## **2.4 Normative nazionali ed internazionali**

La disamina della normativa vigente in Italia permette di appurare che, mentre risulta piuttosto ben regolamentata la materia delle emissioni convogliate degli inquinanti in atmosfera, in termini di flussi di massa e concentrazioni limite da rispettare, non avviene altrettanto per ciò che concerne l'inquinamento olfattivo. Il Testo Unico Ambientale non fornisce alcun riferimento nei riguardi della molestia olfattiva, limitandosi alla trattazione della prevenzione e della limitazione delle emissioni delle singole sostanze caratterizzate solo sotto l'aspetto tossicologico.

L'inquinamento olfattivo ad oggi in Italia, pur esistendo norme tecniche per la misura delle emissioni odorigene, non è disciplinato in maniera specifica dal legislatore e mancano completamente dei riferimenti normativi cogenti sui livelli di accettabilità degli odori e del disagio olfattivo (unica eccezione è contenuta nel DM 29/01/2007 che richiama le Migliori Tecniche Disponibili per i Biofiltri). Il Testo Unico Ambientale, infatti, pare ricomprendere implicitamente l'inquinamento olfattivo nella definizione di "inquinamento atmosferico" di cui all'art. 268 comma 1 lett. a, tuttavia non prevede limiti, espressi in unità odorimetriche, alle emissioni di sostanze odorigene dagli impianti e metodologie o parametri per valutare la rilevanza o meno del livello di molestia olfattiva da essi determinato, limitandosi a qualche riferimento o enunciazione di principio riguardo alla problematica dell'impatto olfattivo (ad es. in materia di rifiuti l'art. 177, prevede che la gestione degli stessi debba avvenire "senza causare inconvenienti da odori").

La molestia olfattiva è nondimeno da considerarsi una forma di inquinamento che può causare pesanti disagi per la qualità della vita e per l'ambiente ed ormai è consolidato l'orientamento giurisprudenziale che riconduce tale tipo di molestie al reato previsto dalla parte seconda dell'articolo 674, codice penale "getto pericoloso di cose" che

punisce “chiunque getta o versa, in un luogo di pubblico transito o in un luogo privato ma di comune o di altrui uso, cose atte a offendere o imbrattare o molestare persone, ovvero, nei casi non consentiti dalla legge, provoca emissioni di gas, di vapori o di fumo, atti a cagionare tali effetti”.

Gli unici interventi normativi in Italia in merito sono stati sviluppati a livello regionale, spesso relativamente a problematiche specifiche (preparazione di cibi, stoccaggio rifiuti). L'Emilia Romagna fornisce un valore guida di  $400 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  nel D.g.r. 1495 del 24 ottobre 2011 in merito alla progettazione e gestione degli impianti a biogas. La Lombardia, nel D.g.r. 12764 del 16 aprile 2003, la Basilicata nel D.g.r. 709 del 22 aprile 2002, l'Abruzzo nel D.g.r. 400 del 26 maggio 2004 fissano un limite olfattivo sulle emissioni di  $300 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per gli impianti di compostaggio. La Lombardia, recentemente, accogliendo le lamentele dei cittadini nei confronti di emissioni odorigene generate da particolari attività produttive, ha deliberato nel D.g.r. 3018 del 15 febbraio 2012 di individuare “i limiti di tollerabilità in termini di presenza odorigena caratteristici a seconda della vocazione del territorio regionale da applicare alle attività soggette alla normativa in materia di Valutazione dell'Impatto Ambientale”. La Regione, tuttavia, non pone un limite specifico direttamente alle emissioni, dato che la concentrazione di odore che insiste su un'area è influenzata non solo dalla portata emessa ma anche dall'orografia e della meteorologia. I limiti di tollerabilità, in aria ambiente, sono espressi in valori di concentrazioni orarie di picco di odore, al 98° percentile su base annuale.

Per le nuove attività o in caso di modifiche caratterizzate da emissioni odori:

- $2 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per aree residenziali al primo ricettore/potenziale ricettore
- $3 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per aree commerciali a 500 m dal confine aziendale o al primo ricettore/potenziale ricettore
- $4 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per aree agricole o industriali a 500 m dal confine aziendale o al primo ricettore/potenziale ricettore.

Per gli impianti esistenti:

- $1 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area residenziale posto ad una distanza superiore ai 500 m dal confine dello stabilimento,  $2 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area residenziale ad una distanza

compresa fra i 200 e i 500 m,  $3 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area residenziale posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento

- $2 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area commerciale posto ad una distanza superiore ai 500 m dal confine dello stabilimento,  $3 \text{ ouE}/\text{m}^3$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area commerciale ad una distanza compresa fra i 200 e i 500 m,  $4 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore /potenziale ricettore in area commerciale posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento
- $3 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area agricola o industriale posto ad una distanza superiore ai 500 m del limite aziendale,  $4 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area agricola o industriale ad una distanza compresa fra i 200 e i 500 m,  $5 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  per il primo ricettore/potenziale ricettore in area agricola e industriale posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento.

Di tutte le attività considerate capaci di provocare molestie olfattive si procede con una valutazione della geometria e delle funzionalità dell'impiantistica, e quindi ciclo di produzione, aspirazione, convogliamento e abbattimento dei fumi.

Nonostante sia piuttosto difficile gestire e monitorare le molestie olfattive a causa della soggettività intrinseca del disturbo olfattivo, si sono adottati diversi metodi per rappresentare in maniera oggettiva tali percezioni: questionari da far compilare in giorni e ore stabilite ad un gruppo predeterminato di residenti (secondo la linea guida tedesca VDI 3883:1993), monitoraggio sul campo da parte di un panel di esaminatori (VDI 3940:2006) ovvero monitoraggio sistematico del disturbo olfattivo tramite rilevazione delle segnalazioni di percezione di odore da parte delle persone residenti. Il Sindaco, nel ruolo di autorità sanitaria locale, è il coordinatore della procedura di valutazione dei dati raccolti. Il D.g.r. riporta nell'Allegato 4 i valori di soglia olfattiva ricavati mediante olfattometria dinamica (Tab 2.9) e i valori di soglia misurati tramite *Triangle Odour Bag Method* misurati dal Japan Environmental Sanitation Center.

Tabella 2.9 - Odour Threshold di alcuni composti principali ricavati mediante olfattometria dinamica

<b>Composto</b>	<b>OT [ppm]</b>	<b>Composto</b>	<b>OT [ppm]</b>
Ammoniaca	200	Dimetildisolfuro	2
Acetaldeide	5	Dimetilsolfuro	1
Butirraldeide	1	Idrogeno solforato	0,3
Etanolo	40	Limonene	20
Etil mercaptano	0,08		

La Basilicata, la Sicilia e il Veneto hanno definito le linee guida per la progettazione, costruzione e gestione degli impianti di compostaggio e biostabilizzazione al fine di ridurre le emissioni osmogene. Il valore limite da rispettare per tutti gli impianti è di  $300 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La Puglia, nell'allegato tecnico della legge regionale 23 del 16 aprile 2015 riporta le concentrazioni limite (CL) per le emissioni odorigene puntuali e diffuse le cui concentrazioni sono misurabili con le tecnologie analitiche disponibili. La regione stabilisce che se una sostanza immessa in atmosfera contiene più di un componente odorigeno, la concentrazione di ogni singolo componente deve essere inferiore a quella riportata in tabella e la somma dei rapporti delle concentrazioni misurate e le rispettive CL deve essere inferiore all'unità. Ogni emissione odorigena convogliata non può avere in ogni caso una concentrazione superiore alle  $2000 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  e superiore ai  $300 \text{ ouE}\cdot\text{m}^{-3}$  se diffusa. Le sostanze con livello olfattivo minore o uguale a 0,001 ppm devono rispettare il valore limite di emissione di 5 ppm, mentre il valore limite di emissione di 20 ppm deve essere rispettato dalle sostanze con livello olfattivo minore o uguale a 0,010 ppm.

Molti Stati Europei hanno specificatamente legiferato in merito alle emissioni di odore o al disagio olfattivo, precisando le distanze minime dalle abitazioni, limiti alle emissioni espressi in  $\text{ouE}\cdot\text{m}^{-3}$ , limiti alle frequenze di ore di odore, imponendo monitoraggi tramite misure di odore, ispezioni sul campo e altre tecniche. Independentemente dai metodi di misurazione utilizzati, gli approcci che vengono adottati per regolare le problematiche connesse all'odore possono essere classificate in quattro categorie diverse (Frechen, 2001; Sironi et al, 2013).

### Regolamentazioni basate sugli standard di qualità dell'aria e sui valori limite

Il primo livello comprende le norme incentrate sulla protezione della qualità generale dell'aria senza alcun tipo di disposizione in merito all'emissione odorigena. Tale tipologia di regolamentazione impone limiti qualitativi alle emissioni odorigene senza un'effettiva definizione di un criterio oggettivo capace di stabilire una soglia di insostenibilità del fastidio.

Il secondo livello di azione comprende i regolamenti volti a definire criteri legati alle distanze minime (*minimum distance standards* - mDS) in cui è possibile localizzare una sorgente emissiva rispetto ad un centro abitato. Le distanze minime si basano su di una "previsione di fastidio olfattivo" puramente empirica per ogni tipo di processo industriale. L'autorità pubblica può utilizzare tali prescrizioni unicamente per accertare, in fase di progettazione, che un impianto non rappresenterà durante l'attività una fonte di disagio olfattivo.

Infine, il terzo e più specifico livello di azione comprende le direttive finalizzate alla definizione di livelli massimi di emissioni (*maximum emission standards* - MES), che identificano limiti di emissioni per sorgenti odorigene espresse in termini di concentrazione di odore. Il rispetto di tali norme deve essere verificato sia in fase progettuale (ad esempio per la concessione di licenze/permessi) sia fase operativa, attraverso l'analisi periodica delle emissioni. La misura dei livelli massimi di emissione può essere eseguita nel rispetto di standard riconosciuti per il campionamento delle emissioni e per i metodi di analisi (CEN 13725, 2003; VDI 3880, 2011).

### Regolamentazioni legate alla valutazione diretta dell'esposizione

Queste norme definiscono i criteri di massimo impatto (*maximum impact standards* - MIS) e contengono disposizioni volte alla generale tutela della qualità dell'aria attraverso la definizione di limiti odorigeni sensibili ai recettori. I limiti di impatto possono variare a seconda della tipologia di area (urbana/artigianale, densamente/scarsamente popolata). I criteri di massimo impatto forniscono alle autorità una visione più dettagliata rispetto all'interazione sorgente-recettore permettendo di individuare limiti più restrittivi ove è richiesta una particolare protezione della qualità dell'aria. La conformità a questi limiti non dipende unicamente dall'esistenza di norme

olfattometriche, ma anche dall'affidabilità dei modelli di dispersione, della disponibilità di adeguati dati meteorologici o dalla valutazione diretta attraverso ispezioni sul campo. Nella maggior parte dei casi, queste direttive si basano sull'applicazione di opportuni modelli di dispersione atmosferica che permettono la valutazione delle concentrazioni di odore a livello del suolo. È possibile simulare matematicamente, sul territorio circostante la sorgente, la concentrazione in aria degli inquinanti emessi dalla sorgente stessa, per ogni ora del dominio di tempo considerato. La valutazione dell'impatto odorigeno consiste nella misurazione della frequenza di superamento di una soglia di odore, con un limite stabilito statisticamente al 98° percentile.

Nonostante un modello di dispersione sia in grado di stimare lo stato della qualità dell'aria in ciascun punto del territorio oggetto di analisi, bisogna sempre tener presente che esso, in quanto tale, costituisce solamente un'approssimazione della realtà. Pertanto, una corretta applicazione modellistica necessita di una procedura rigorosa di confronto con i dati ottenuti dalle misurazioni in campo (validazione), al fine di stabilire il grado di rispondenza del modello alla situazione reale in cui questo viene applicato. Le misure sul campo possono avvenire attraverso una rete di monitoraggio oppure attraverso una valutazione degli odori in campo da parte di annusatori selezionati (*odour field inspection*).

#### Regolamentazioni basate sul principio del “non-fastido”

Queste norme hanno lo scopo di garantire la massima soddisfazione per la popolazione potenzialmente esposta alle emissioni originate da uno o più impianti. In particolare, queste direttive definiscono il fastidio massimo (*maximum annoyance standards - MAS*). Per quanto riguarda esclusivamente l'odore, tali valori si basano, almeno per quanto riguarda le autorizzazioni rilasciate ad un impianto, non solo sulle capacità di calcolare l'esposizione della popolazione all'odore, ma anche sul rapporto esistente tra esposizione e fastidio, aspetto difficile da stabilire con certezza. Quando l'impianto è in funzione, tuttavia, il livello massimo di fastidio può essere verificato utilizzando metodi psicometrici (Longhurst, 2001), che prevedono principalmente la distribuzione di questionari alle persone che vivono in prossimità della sorgente al fine di stabilire il livello di fastidio delle emissioni (Sucker, Both & Winneke, 2009).

## Regolamentazioni basate sulle migliori tecniche disponibili (*Best Available Practice - BAT*)

Queste direttive mirano a definire le migliori tecniche disponibili per un determinato settore. Si devono pertanto individuare le tecnologie più efficaci di progettazione, gestione e manutenzione degli impianti che consentano un alto livello di protezione integrata della qualità dell'aria. Tali tecnologie dovranno essere sviluppate per consentirne l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide nell'ambito del pertinente comparto industriale, ad una scala tale da prevenire o ridurre le emissioni odorigene. La conformità dell'impianto ai parametri stabiliti è spesso essenziale per il rilascio dell'autorizzazione integrata ambientale da parte delle varie autorità nazionali e regionali.

## **Riferimenti bibliografici**

- Åbom, A.E., Comini, E., Sberveglieri, G., Hultman, L., & Eriksson, M. (2002). Thin oxide films as surface modifiers of MIS field effect gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85(1-2), 109-119.
- Amoore, J., Johnston, J., & Rubin, M. (1964). The stereochemical theory of odor. *Scientific American*, 210: 42-49.
- Ampuero, S., & Bosset, J.O. (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B*, 94, 1-12.
- Ankara, Z., Kammerer, T., Gramm, A., & Schutze, A. (2004). Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H<sub>2</sub>, CO and relative humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100(1-2), 240-245.
- APAT (2003). *Metodi di misura delle emissioni olfattive. Quadro normativo e campagne di misura*. Manuali e Linee guida 19/2003. Agenzia per la protezione dell'ambiente e dei servizi tecnici: Roma.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J., & Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 24(2), 181-198.
- Baby, R.E., Cabezas, M.D., & de Reça, N.W. (2000). A useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(3):214-218.
- Bai, H., Li, C., Chen, F., & Shi, G. (2007). Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites. *Polymer*, (48), 5259-5267.



- Baldwin, E.A., Bai, J., Plotto, A., & Dea, S. (2011). Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors*, 11(12), 4744-4766.
- Bartlett, P.N., Elliott, J.M., & Gardner, J.W. (1997). Electronic noses and their applications in the food industry. *Food Technology*, 51(12), 44-48.
- Belgiorno, V., Naddeo, V., & Zarra, T. (2009). *Caratterizzazione degli odori per la valutazione d'impatto ambientale*. SEED: Fisciano.
- Belgiorno, V., Naddeo, V., & Zarra, T. (2013). *Odour impact assessment handbook*. John Wiley & Sons: Chichester, UK.
- Bender, F., Barie, N., Romoudis, G., Voigt, A., & Rapp, M. (2003). Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 135-141.
- Bertoni, D., Mazzali, P., & Vignali, A. (1993). *Analisi e controllo degli odori*. Pitagora Editrice: Bologna.
- Bikov, A., Hernadi, M., Korosi, B.Z., Kunos, L., Zsomboki, G., Sutto, Z., Tarnoki, A.D., Losonczy, G., & Horvath, I. (2014). Expiratory flow rate, breath hold and anatomic dead space influence electronic nose ability to detect lung cancer. *BMC Pulmonary Medicine*, 14(202), 1-9.
- Bockreis, A., & Steinberg, I. (2005). Measurement of odour with focus on sampling techniques. *Waste Management* 25, 859-863.
- Buck, T.M., Allen, F.G., & Dalton, M. (1965). Detection of chemical species by surface effects on metals and semiconductors. In: *Surface effects in detection*; Bregmand, J.I., & Dravnieks, A. (Eds.). Spartan Books Inc.: Washington, D.C., USA, pp. 1-27.
- Burl, M.C, Doleman, B.J., Schaffer, A., & Lewis, N.S. (2001). Assessing the ability to predict human percepts of odor quality from the detector responses of a conducting polymer composite-based electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(2), 149-159.
- Capelli, L., Sironi, S., & Del Rosso, R. (2014). Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors*, 14(11), 19979-20007.
- Caronno, S., & Foschi, A. (1998). *Definizione odori e problemi inerenti ai controlli e alle autorizzazioni*, P.M.I.P.: Milano.
- Castano, P., Cocco, L., De Barbieri, A., D'Este, L., Gheri, G., Mondello, M.R., Papa, S., Petriglieri, P., Pizzini, G., Ricola, C, Rossi, S., Sacchi, G, Sirigu, P., & Spinella, S. (1992). *Anatomia Umana*. Edi-Ermes: Milano.
- Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers: Berlin, Germany.

- Davide, F.A.M., Di Natale, C., & D'Amico, A. (1995). Self-organizing sensory maps in odour classification mimicking. *Biosensors and Bioelectronics*, 10, 203-218.
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R. A., & Jana, A. (2015). Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring - An overview. *Talanta*, 144, 329-340.
- Di Natale, C., Paolesse, R., Martinelli, E., & Capuano, R. (2014). Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 824, 1-17.
- Dobrokhotov, V., Oakes, L., Sowell, D., Larin, A., Halla, J., Kengne, A., Bakharev, P., Corti, G., Cantrell, T., Prakash, T., Williams, J., & McIlroy, D.N. (2012). Toward the nanospring-based artificial olfactory system for trace-detection of flammable and explosive vapors. *Sensors and Actuators B*, 168, 138-148.
- Doty, R.L. (2003). *Handbook of olfaction and gustation*. Dekker: New York, NY, USA.
- Dragonieri, S., Porcelli, F., Longobardi, F., Carratù, P., Aliani, M., Ventura, V.A, Tutino, M., Quaranta, V.N., Resta, O., & de Gennaro, G. (2015). An electronic nose in the discrimination of obese patients with and without obstructive sleep apnoea. *Journal of Breath Research*, 9(2), 026005.
- Dravnieks, A. (1982). Odor quality: semantically generated multidimensional profiles are stable. *Science*, 218, 799-801.
- Dravnieks, A., & Trotter, P.J. (1965). Polar vapour detector based on thermal modulation of contact potential. *Journal of Scientific Instruments*, 42, 624-627.
- Duda, R.O., Hart, P.E., & Stork, D.G. (2001). *Pattern classification*. Wiley-Interscience: New York, NY, USA.
- Dutta, R., Morgan, D., Baker, N., Gardner, J.W., & Hines, E.L. (2005). Identification of *Staphylococcus aureus* infections in hospital environment: electronic nose based approach. *Sensors and Actuators B*, 109, 335-362.
- Egashira, M. (1997). *Functional design of semiconductor gas sensors for measurement of smell and freshness*. In: Proceedings of the International Conference on Solid-State Sensors and Actuators; IEEE: Chicago, IL, USA. pp. 1385-1388.
- Engen, T. (1989). *La percezione degli odori*. Armando editore: Roma.
- Environment Agency. (2007). Review of odour character and thresholds. Science Report: SC030170/SR2. Environment Agency: Bristol, UK.
- Eranna, G., Joshi, B.C, Runthala, D.P., & Gupta, R.P. (2004). Oxide materials for development of integrated gassensors-A comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3-4),111-188.

- Fernández, M.J., Fontecha, J.L., Sayago, I., Aleixandre, M., Lozano, J., Gutiérrez, J., Gràcia, I., Cané, C., & del Carmen Horrillo, M. (2007). Discrimination of volatile compounds through an electronic nose based on ZnO SAW sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127, 277-283.
- Frechen, F.B. (2001). Regulations and policies, in: Stuetz R. & Frechen F.B. (Eds.), *Odours in wastewater treatment: Measurement, modelling and control*. IWA Publishing: London, UK.
- Frechen, F.B., & Koster, W. (1998). Odour emission capacity of wastewater. Standardization of measurement method and application. *Water Science Technology*, 38, 61-69.
- Freund, M.S., & Lewis, N.S. (1995). A chemically diverse conducting polymer-based electronic nose. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 92, 2652-2656.
- Fukui, K., & Katsuki, A. (2001). Improvement of humidity dependence in gas sensor based on SnO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65(1-3), 316-318.
- Gardner, J.W., & Barlett, P.N. (1994). Brief history of electronic nose. *Sensor and Actuator B*, 18: 211-220.
- Gardner, J.W., & Ynon, J. (2006). *Electronic noses & sensors for the detection of explosives*. Springer: Berlin, Germany.
- Gardner, J.W. (1991). Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition: principal component and cluster analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 4, 109-115.
- Harper, R., Bate Smith, E., & Land, D. (1968). *Odor description and odor classification: a multidisciplinary examination*. American Elsevier Pub. Co: New York, NY, USA.
- Hartman, J.D. (1954). A possible method for the rapid estimation of flavours in vegetables. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, 64, 335-342.
- Hockstein, N.G., Thaler, E.R., Torigian, D., Miller Jr., W.T., Deffenderfer, O., & Hanson, C.W. (2004). Diagnosis of pneumonia with an electronic nose: Correlation of vapor signature with chest computed tomography scan findings. *The Laryngoscope*, 114, 1701-1705.
- Ihokura, K., & Watson, J. (1994). *The stannic oxide gas sensor*. CRC: Boca raton, FL, USA.
- Ikegami, A., & Kaneyasu, M. (1986). Olfactory detection using integrated sensors. In: *Proceedings of the 3rd international conference on solid-state sensors and actuators*, New York, NY, USA, pp. 136-139.
- Ionescu, R., Vancu, A., & Tomescu, A. (2000). Time-dependent humidity calibration for drift corrections in electronic noses equipped with SnO<sub>2</sub> gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(3), 283-286.

- Irmiler, S., Heusler, M.L., Raboud, S., Schlichtherle-Cerny, H., Casey, M.G., & Eugster-Meier, E. (2006). Rapid volatile metabolite profiling of *Lactobacillus casei* strains: selection of flavour producing cultures. *Australian Journal of Dairy Technology*, 61, 123-127.
- Ito, J., Nakamoto, T., & Uematsu, H. (2004). Discrimination of halitosis substance by using QCM sensor array and preconcentrator. *Sensors and Actuators B*, 99, 431-436.
- James, D., Scott, S.M., Ali, Z., & O'Hare, W.T. (2005) Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 149, 1-17.
- Jeltema, M., & Southwick, E. (1986). Evaluations and application of odor profiling. *Journal of Sensory Studies*, 1, 123-136.
- Joensen, O., Paff, T., Haarman, E.G, Skovgaard, I.M., Jensen, P.O., Bjarnsholt, T., & Nielsen, K.G. (2014). Exhaled breath analysis using electronic nose in cystic fibrosis and primary ciliary dyskinesia patients with chronic pulmonary infections. *PLOS ONE*, 26, 1-15.
- Kadiroğlu, P., & Korel, F. (2015). Chemometric studies on zNose and machine vision technologies for discrimination of commercial extra virgin olive oils. *Journal of the American oil chemists' society*. 92(9), 1235-1242.
- Kiani, S., Minaei, S., & Ghasemi-Varnamkhashti, M. (2016). Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3(1), 1-9.
- Kobayashia, H., Kishimotoa, K., & Nakatoa, Y. (1994). Reactions of hydrogen at the interface of palladium-titanium dioxide Schottky diodes as hydrogen sensors, studied by work function and electrical characteristic measurements. *Surface Science*, 306, 393-405.
- Kuse, T., & Takahashi, S. (2000). Transitional behavior of tin oxide semiconductor under a steplike humidity change. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 67(1-2), 36-42.
- Lamagna, A., Reich, S., Rodriguez, D., Boselli, A., & Cicerone, D. (2008). The use of an electronic nose to characterize emissions from a highly polluted river. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 13, 121-124.
- Lisovac, A., & Shooter, D. (2003). Volatiles from shep wool and the modification of wool odor. *Small Ruminant Research*, 49(2), 115-124.
- Lonergan, M.C., Severin, E.J., Doleman, B.J., Beaver, S.A., Grubbs, R.H., & Lewis, N.S. (1996). Array based vapor sensing using chemically sensitive, carbon black-polymer resistors. *Chemistry of Materials*, 8, 2298-2312.
- Longhurst, P. (2001). Monitoring nuisance and odour modelling. In: *Odours in wastewater treatment: Measurement, modelling and control*; Stueze, R. & Frechen, F.B. (Eds.). IWA Publishing: London, UK.

- Lundström, I., Shivaraman, M.S., Svenson, C.S., & Lundkvist, L. (1975). *Hydrogen sensitive MOSFET*. *Applied Physics Letters*, 26, 55-57.
- Mantarro, M. (2010). Sostanze odorigene: Percezione, normative, misura e controllo. *La rivista ei combustibili*, 64(4), 37-44.
- McGinley, C.N., & McGinley, M.A. (2002). *Odour testing biosolids for decision making*. St. Croix Inc./McGinley Associates PA: Lake Emo, MN, USA.
- Miao, J., Luo, Z., Wang, Y., & Li, G. (2016). Comparison and data fusion of an electronic nose and near-infrared reflectance spectroscopy for the discrimination of ginsengs. *Analytical Methods*, 8, 1265-1273.
- Micone P.G., & Guy C. (2007). Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120, 628-637.
- Mielle, P. (1996). 'Electronic noses': Towards the objective instrumental characterization of food aroma. *Trends in Food Science & Technology*, 7, 432-438.
- Mohapatra, P., Panigrahi, S., & Amamcharla, J. (2015). Evaluation of a commercial electronic nose system coupled with universal gas sensing chamber for sensing indicator compounds associated with meat safety. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 9(2), 121-129.
- Moncrieff, R.W. (1961). An instrument for measuring and classifying odors. *Journal of Applied Physiology*, 16, 742-749.
- Nagle, H.T., Schiffman, S.S., & Gutierrez-Osuna, R. (1998). How and why of electronic noses. *IEEE Spectrum*, 35, 22-34.
- Nimmermark, S. (2011). Influence of odour concentration and individual odour thresholds on the hedonic tone of odour from animal production. *Biosystems Engineering*, 108(3), 211-219.
- Olsson, J., Börjesson, T., Lundstedt, T., & Schnürer, J. (2002) Detection and quantification of ochratoxin A and deoxynivalenol in barley grains by GC-MS and electronic nose. *International Journal of Food Microbiology*, 72(3), 203-214.
- Ortega, A., Marco, S., Perera, A., Sundic, T., Pardo, A., & Samitier, J. (2001). An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3), 32-39.
- Oyekunle, L.O. (2007). Influence of Chemical Composition on the Physical Characteristics of Paving Asphalts. *Petroleum Science and Technology*, 25(11), 1401-1414.
- Patel, H.K. (2014). *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*. New Delhi: Springer India.

- Pearce, T.C., Schiffman, S.S, Nagle, H.T, & Gardner, J.W. (2003). *Handbook of machine olfaction – Electronic nose technology*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.
- Pelosi, P., & Persaud, K.C. (1988). Gas sensors: towards an artificial nose. In: *Sensors and sensory systems for advanced robotics*; Dario, P. (Ed.). Springer-Verlag: Berlin, Germany. pp. 361-381.
- Persaud, K.C. (1992). Electronic gas and odour detectors that mimic chemoreception in animals. *Trends in analytical chemistry*, 11(2), 61-67.
- Persaud, K., & Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299(5881), 352-355.
- Piccinini, S. (2002). *Il compostaggio in Italia*. Maggioli Editore.
- Price, J.L. (2004). Olfaction. in: *The human nervous system, 2nd edition*; Paxinos, G. & Mai, J.K (Eds.). Elsevier: Amsterdam, Holland.
- Rahman, M., Charoenlarnnopparut, C., & Suksompong, P. (2015). Classification and pattern recognition algorithms applied to E-Nose. In: *Proceedings of International Conference on Electrical Information and Communication Technology (EICT 2015)*, Khulna, Bangladesh.
- Röck, F., Barsan, N., & Weimar, U. (2008). Electronic nose: Current status and future trends. *Chemical Reviews*, 108, 705-725.
- Romain A-C.N.J. (2010). Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sensors and Actuators B*, 146, 502-506.
- Ruth, J.H. (1986). Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 47(3), 142-151.
- Scott, S.M., James, D., & Ali, Z. (2006). Data analysis for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 156(3-4), 183-207.
- Shepherd, G.M. (2006). Smells, brains and hormones. *Nature*, 439, 149-150.
- Shurmer, H.V. (1990). An electronic nose: a sensitive and discrimination substitute for a mammalian olfactory system. *Sensors*, 137, 197-204.
- Sironi, S., Capelli, L., Dentoni, L., & Del Rosso, R. (2013). Odour regulation and policies, in: Belgiorno, V., Naddeo, V., & Zarra, T. (Eds.), *Odour Impact Assessment Handbook*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.
- Snopok, B.A., & Kruglenko, I.V. (2002) Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the-art in electronic nose technology and new trends in machine olfaction. *Thin Solid Films*, 418(1), 21-41
- Stephens, J., Batra, A.K., & Currie, J.R. (2012). Characteristics of nanoparticles-based chemical sensors. *Materials Sciences and Applications*, 3, 448-452.

- Stetter, J.R., & Penrose, W.R. (2001). *Artificial chemical sensing: Olfaction and the electronic nose (ISOEN 2001): Proceedings of the Eighth International Symposium*. The Electrochemical Society: Pennington, NJ, USA.
- Stuetz, R., & Frechen, F.B. (2001). *Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control*. IWA Publishing: London, UK.
- Sucker, K., Both, R., & Winneke, G. (2009). Review of adverse health effects of odours in field studies. *Water Science and Technology*, 59(7), 1281-1289.
- Suman, M., Riani, G., & Dalcanale, E. (2007). MOS-based artificial olfactory system for the assessment of egg products freshness. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1), 40-47.
- Williams, D.E. (1999). Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57(1-3), 1-16.
- Wilson, A.D. (2013). Diverse Applications of Electronic-Nose Technologies in Agriculture and Forestry. *Sensors*, 13(2), 2295-2348.
- Zhou, B., Zhao, S., & Cai, G. (2015). *Monitoring the flue gas using a Fuzzy neural network based artificial olfactory system*. Seventh International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation. IEE.
- Zwaardemaker, H., & Hogewind, F. (1920). On spray-electricity and waterfall electricity. *KNAW Proceedings*, 22, 429-437.





# CAPITOLO III

## IDENTIFICAZIONE DEL BITUME STRADALE MEDIANTE IMPRONTA ODOROSA

### 3.1 Introduzione

Il bitume è un materiale molto complesso, soggetto a fenomeni di invecchiamento ed evoluzione chimico-fisico, caratterizzato da una composizione chimica e proprietà altamente dipendenti dal grezzo d'origine e dai processi di raffinazione. L'approccio puramente chimico allo studio del bitume da un punto di vista globale non è sufficiente per una completa comprensione delle sue caratteristiche. La storia degli studi su tale legante idrocarburico sono ricche di approcci mirati al riconoscimento di un numero limitato di frazioni in cui un grande numero di molecole possono essere separate in funzione dell'affinità nella loro composizione chimica (Huang & Di Benedetto, 2015; Lesueur, 2009). Alcune strategie per la caratterizzazione composizionale del bitume sono basate sull'identificazione dei composti organici secondo il peso e la polarità molecolare: generalmente la composizione viene schematizzata in termini di quantità relativa delle cosiddette frazioni SARA (Saturi, Aromatici, Resine e Asfalteni) (Corbett, 1969). Poiché le proprietà fisiche dei bitumi stradali e i processi industriali per la produzione dei bitumi modificati con polimeri (PMB) e dei prodotti bituminosi sono fortemente influenzati dalla struttura fisico-chimica del bitume vergine, molte procedure analitiche basate sulla cromatografia e su di un approccio micro-scala, sono state sviluppate per comprendere la relazione tra composizione, microstruttura e proprietà fisiche (Planche, 2014). Numerose procedure di separazione con solventi sono state implementate per identificare e determinare le frazioni SARA, tra cui la cromatografia

su strato sottile associata ad un rilevatore a ionizzazione di fiamma (TLC-FID), la cromatografia ad adsorbimento gravimetrico, la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) e il determinatore automatico degli asfalteni accoppiato con separazione di saturi, aromatici e resine (SAR-AD) (Bissada et al., 2016).

La disposizione spaziale dei costituenti, che è spesso descritta come struttura ad ape (*bee-like*), può essere visualizzabile attraverso metodologie di *imaging*, come la microscopia conofocale a scansione laser (CLSM), la microscopia a forza atomica (AFM) o la microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) (Handle et al., 2016; Huang & Di Benedetto, 2015).

Piccole variazioni nella distribuzione e nella disposizione molecolare delle differenti componenti nella matrice bituminosa possono avere un impatto considerevole sul comportamento reologico e termoplastico del legante e di conseguenza sul conglomerato bituminoso. A tal proposito, svariate tecniche sono state sviluppate per consentire una caratterizzazione chimica del bitume sempre più raffinata e particolareggiata: spettroscopia a trasformata di Fourier (FTIR), spettroscopia Raman e diffrazione a raggi X (XRD) (Aguiar-Moya et al., 2015, Planche, 2014; Feng et al., 2016).

È comunque necessario considerare e sottolineare come gli operatori nel mondo del bitume siano estremamente diversificati. Ricerca avanzata e ricerca industriale hanno spesso differenti obiettivi e tempistiche operative. Le sofisticate tecniche analitiche sono costose e richiedono molto tempo, devono essere svolte in condizioni laboratoriali controllate da personale tecnico specializzato. Alcune fasi nella catena produttiva del bitume necessitano di semplici e facili metodologie e strumenti che siano in grado di fornire celeri risposte su larga scala anche in un contesto non laboratoriale. Alcune esempi di queste fasi sono la ricerca e sviluppo, il controllo e accettazione (*quality control/quality assurance* - QC/QA), e soprattutto la modifica con polimeri che è caratterizzata da stringenti requisiti di compatibilità e stabilità allo stoccaggio. La scelta potrebbe ricadere su di una soluzione ben conosciuta in svariati settori industriali per il controllo qualità e il monitoraggio in continuo: il sistema olfattivo artificiale (SOA), conosciuto anche come naso elettronico o *e-nose* (*electronic nose*) (Arshak et al., 2004; Capelli, Sironi & Del Rosso, 2014; Deshmukh, et al., 2015; Kiani, Minaei & Ghasemi-Varnamkhasti, 2016; Patel, 2014; Romain, 2010).

Il sistema olfattivo artificiale è uno strumento che consiste in una matrice di sensori parzialmente selettivi accoppiati ad un sistema di riconoscimento capace di individuare e identificare odori semplici e complessi (Gardner & Bartlett, 1994). Il principio di funzionamento si basa sulla conversione dell'interazione tra le molecole gassose ed il materiale che ricopre i sensori in un segnale, spesso definito impronta digitale odorigena (*odour fingerprint*) (Patel, 2014; Pearce et al., 2003).

L'obiettivo di questo primo studio è quindi quello di proporre e suggerire lo studio del bitume attraverso la metodologia SOA, considerando un nuovo e possibile approccio globale per l'analisi del bitume nelle fasi di QA/QC e una rapida, sicura ed economica identificazione del bitume in alcuni frangenti della filiera produttiva. Inoltre le emissioni di idrogeno solforato ( $H_2S$ ), idrocarburi ( $C_xH_y$ ) e mercaptani in alcuni casi correlate alla produzione ed al trasporto del bitume, possono causare problematiche di sicurezza e di molestia olfattiva sia in raffineria che in cantiere. Quindi, la possibilità di individuare tali composti volatili con il naso elettronico senza la necessità di un pre-trattamento del campione già in una fase di pre-qualifica, li renderebbe strumenti ideali per un'efficace analisi oggettiva. Quindi la possibile individuazione di un *odour fingerprint* del bitume rappresenterebbe un'affascinante opportunità di identificazione globale, a temperatura ambiente ed in forma solida, di un materiale straordinariamente complesso come il bitume.

### **3.2 Caratterizzazione dei materiali**

L'analisi sperimentale ha previsto l'utilizzo di tre bitumi (penetrazione 70/100) raffinati con metodologia *visbreaking*, denominati nel seguito come A, B e C. I bitumi A e C sono stati prodotti nello stesso impianto raffinando due differenti lotti di grezzi estratti nel Mare Adriatico; mentre il bitume B è stato ottenuto in una differente raffineria a partire da un grezzo proveniente dal Medio Oriente. La tabella 3.1 riassume le caratteristiche convenzionali dei bitumi analizzati: penetrazione a 25 °C (EN 1426:2015) e punto di rammollimento o temperatura di palla anello (EN 1427:2015).

Tabella 3.1 - Caratteristiche tradizionali dei bitumi analizzati

Parametro	Unità di misura	Bitume		
		A	B	C
Penetrazione (25 °C)	0.1 mm	73	84	75
Punto di rammollimento	°C	49,2	46,4	49,6

In accordo con le procedure sviluppate per il sistema di classificazione *SUPERPAVE* (*SU*perior *PER*forming asphalt *PAVE*ment), messe a punto nel progetto di ricerca *SHRP* (*Strategic Highway Research Program*), è stata condotta un'analisi reologica di base per valutare il comportamento dei bitumi sia alle basse e che alle alte temperature (Tab. 3.2). Nello specifico i parametri relativi alle temperature medio-alte sono stati ricavati con un reometro rotazionale (*dynamic shear rheometer* - DSR); mentre quelli alle basse e bassissime temperature con un reometro flessionale (*bending beam rheometer* - BBR).

Tabella 3.2 - Parametri reologici dei bitumi analizzati

Parametro	Unità di misura	Bitume		
		A	B	C
Viscosità @ 135 °C	Pa·s	0,224	0,353	0,216
Viscosità @ 160 °C	Pa·s	0,076	0,118	0,074
Temperatura ( $\eta=0,17$ Pa·s)	°C	140,1	148,6	138,9
Temperatura ( $\eta=0,28$ Pa·s)	°C	130,7	139,0	129,7
$\tau_{im}(LVE)$ @ 10 °C	kPa	50,5	200,1	100,4
$\gamma_{im}^l(LVE)$ @ 10 °C	%	0,5	1,4	0,7
$\tau_{im}(LVE)$ @ 40 °C	kPa	3,3	9,0	5,2
$\gamma_{im}^l(LVE)$ @ 40 °C	%	6,6	18,7	12,0
$T_{HS}$	°C	64,7	65,2	63,4
$T_{IS}$	°C	9,9	12,4	11,0
$T_{LS} S_{(60)}$	°C	-19,7	-17,9	-19,7
$T_{LS} m_{(60)}$	°C	-20,4	-19,4	-20,4

Il DSR è un reometro rotazionale che, operando in regime oscillatorio e/o continuo, consente di misurare il modulo complesso (*complex modulus*)  $G^*$  ( $\tau_{max}/\gamma_{max}$ ) e l'angolo di fase  $\delta$  dei leganti bituminosi. In seguito all'applicazione di una sollecitazione oscillatoria di ampiezza  $\tau$  e frequenza  $\omega$  note viene prodotta una deformazione  $\gamma$  oscillatoria sfasata rispetto alla forzante di un angolo  $\delta$ , detto angolo di fase. A partire dalle grandezze viscoelastiche  $G^*$  e  $\delta$  possono essere inoltre definiti altri parametri quali

il modulo di restituzione elastica (*storage modulus*)  $G'$  ( $G^* \cdot \cos\delta$ ) e il modulo di dissipazione viscosa (*loss modulus*)  $G''$  ( $G^* \cdot \sin\delta$ ), che sono strettamente correlati con la suscettibilità delle miscele bituminose ad ammaloramenti per fessurazione da fatica e per ormaiamento.

Le prove, eseguite con strumentazione Anton Paar Physica MCR 101, hanno previsto un preliminare confinamento del campione in condizioni di simmetria cilindrica, tra due piatti, uno fisso e uno in grado di ruotare attorno al proprio asse verticale. Il sistema di misura adottato è stato quello piatto-piatto con diametro di 25 mm o di 8 mm e gap (distanza tra i piatti) variabile tra 1 e 2 mm, in funzione delle modalità di prova e delle rigidzze attese.



Figura 3.1 - *Dynamic shear rheometer* (Anton Paar Physica MCR 101)

Il BBR permette invece di quantificare la rigidezza e le proprietà di flusso del bitume alle basse temperature. Le prove sono state effettuate con strumentazione BBR CANNON Instrument Company (Fig. 3.2) a tre differenti temperature:  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 3.2 - *Bending beam rheometer* (CANNON Instrument Company)

In particolare è stato determinato il modulo di rigidità del materiale in funzione del tempo  $S(t)$ , in una configurazione di flessione su tre punti con carico costante concentrato in mezzaria (980 mN), di un travetto prismatico di bitume a base rettangolare (127,00 x 6,35 x 12,70 mm) in accordo con la normativa ASTM D6648-08 (Fig. 3.3). Il campione viene realizzato mediante un cassero componibile in alluminio costituito da elementi modulari, all'interno del quale versato il bitume allo stato fluido e successivamente condizionato per 24 ore a  $22 \pm 1$  °C. Per effetto del carico  $P$  il travetto subisce una deflessione  $f(t)$  variabile nel tempo, misurata in continuo per 240 secondi mediante un trasduttore collegato direttamente al pistone di carico.

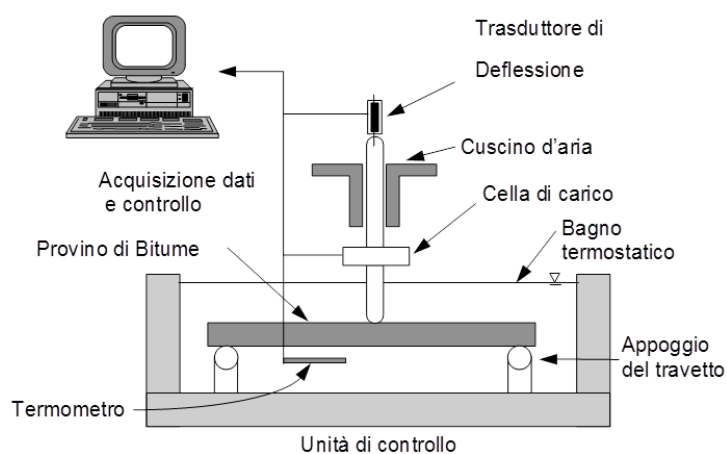


Figura 3.3 - Schema di funzionamento BBR

Il modulo di rigidità flessionale  $S(t)$ , utilizzando la teoria di De Saint Venant, è espresso dalla relazione:

$$S(t) = \frac{P l^3}{4 b h^3 f(t)} \quad (3.1)$$

dove  $l$ ,  $b$  e  $h$  indicano rispettivamente la luce libera di inflessione, la larghezza e lo spessore del provino.

L'evidenza sperimentale mostra come nelle condizioni adottate per la prova l'andamento  $S(t)$  possa essere descritto in scala logaritmica da una funzione polinomiale di secondo grado del tipo:

$$S(t) = A + B \log(t) + C [\log(t)]^2 \quad (3.2)$$

Considerando il valore assoluto della derivata prima si ottiene il parametro  $m(t)$

$$m(t) = \left| \frac{d \log S(t)}{d \log t} \right| = |B + 2C \log(t)| \quad (3.3)$$

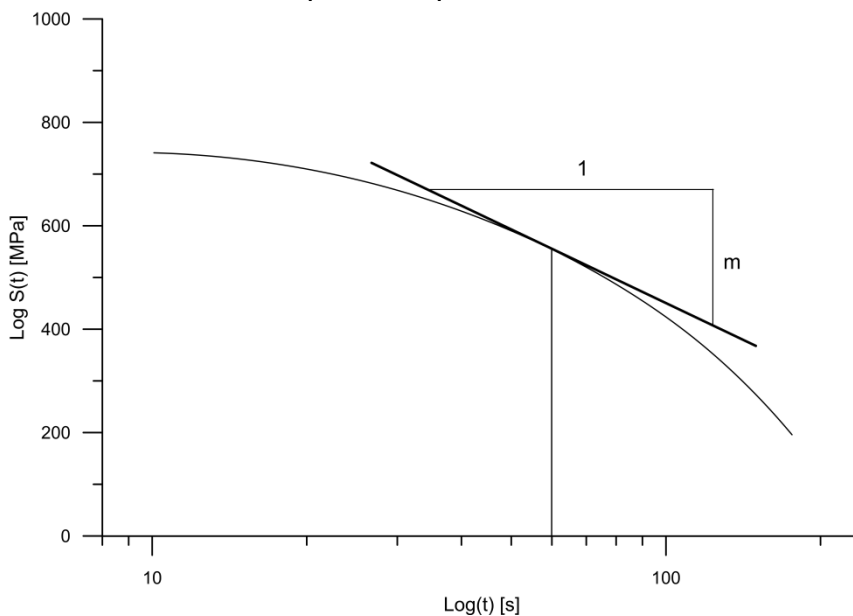


Figura 3.4 - Definizione del parametro reologico  $m$

Tale parametro, dal punto di vista geometrico, coincide con la pendenza della retta tangente alla curva  $\log(S) - \log(t)$  nel generico istante  $t$  e presenta un preciso significato reologico connesso alla suscettività al tempo di carico (Fig. 3.4). Esso esprime pertanto una proprietà specifica del materiale ovvero il suo tipo di risposta, poiché varia in un

intervallo di valori compresi tra 0 e 1 corrispondenti rispettivamente alle condizioni limite di solido elastico (tangente orizzontale) e fluido viscoso (tangente inclinata di 45°).

### 3.2.1 Viscosità

Parametro fondamentale per lo studio della reologia dei bitumi alle temperature di miscelazione e compattazione è la viscosità rotazionale ( $\eta$ ). Attraverso una prova in continuo, ovvero imponendo un gradiente di scorrimento  $\dot{\gamma}$  (*shear rate*) costante fino al raggiungimento di condizioni di regime, è stato possibile determinare la viscosità  $\eta$  del legante, definita come il rapporto tra la sollecitazione tangenziale  $\tau$  ed il corrispondente gradiente di deformazione  $\dot{\gamma}$ , in funzione della temperatura (Fig. 3.5). L'allestimento di prova ha previsto una configurazione piatto-piatto con diametro da 25 mm e gap pari ad 1 mm, con temperatura variabile in un range 80-160 °C. Alle temperature di 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C è stata imposta un *shear rate* pari a 6.8 s<sup>-1</sup>; a 150 °C è stata fissata pari a 10 s<sup>-1</sup> mentre a 160 °C è stata impostata a 12 s<sup>-1</sup>. Per ogni configurazione di temperatura e *shear rate* sono stati impostati 24 punti di misura di viscosità in modo da limitare l'influenza di fenomeni tixotropici.

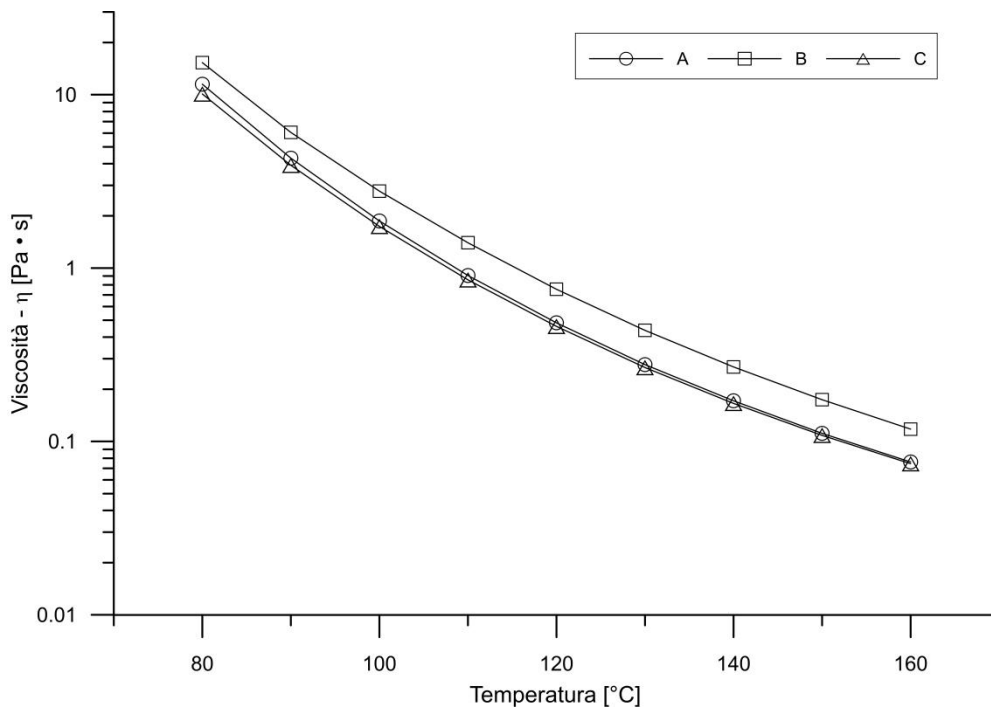


Figura 3.5 - Curva di viscosità in funzione della temperatura



Sia la norma ASTM D 1599 che le prescrizioni della AASHTO TP48, contenuta all'interno del *Superpave Mix Design*, individuano le viscosità a 135 e 160 °C eguali temperature cui si attendono i valori di viscosità  $0,17 \pm 0,02$  Pa·s (range di miscelazione) e  $0,28 \pm 0,03$  Pa·s (range di compattazione).

### 3.2.2 Limiti di linearità

L'individuazione del campo tensionale in cui il comportamento del bitume possa considerarsi lineare è stato definito attraverso prove di *stress sweep* in cui viene misurato l'andamento delle funzioni viscoelastiche al variare dell'ampiezza dello sforzo applicato  $\tau$ , con frequenza di oscillazione  $\omega$  e temperatura costanti. Da tali prove è possibile ricavare la sensibilità del materiale al livello di tensione applicata e l'identificazione della soglia di transizione fra la regione lineare e quella non lineare. Nella presente analisi le prove sono state eseguite per due differenti valori di temperatura pari a 10 °C ( $\tau = 0,04 \rightarrow 40$  kPa) e 40°C ( $\tau = 1 \rightarrow 1000$  kPa), considerando una frequenza  $\omega$  pari a  $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  ed utilizzando una configurazione sperimentale caratterizzata da un gap di 1 mm e da piatti da 8 mm per la condizione 10 °C e quelli da 25 mm per i 40 °C (Figg 3.6 e 3.7).

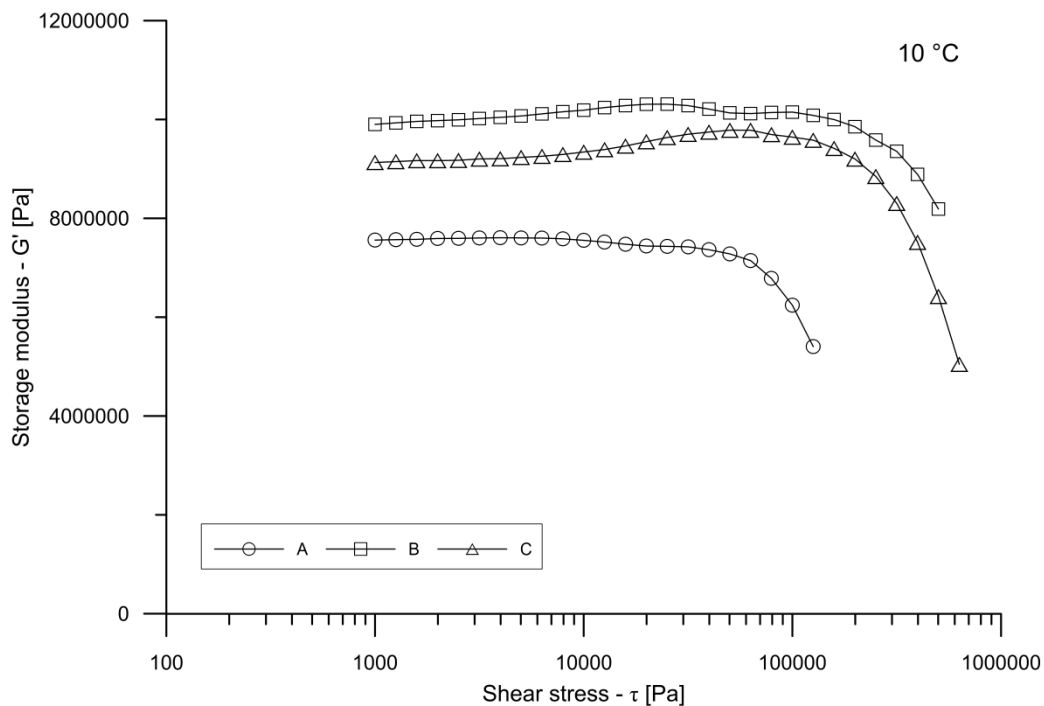


Figura 3.6 - Risultati *stress sweep* a  $T = 10 \text{ °C}$  ( $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

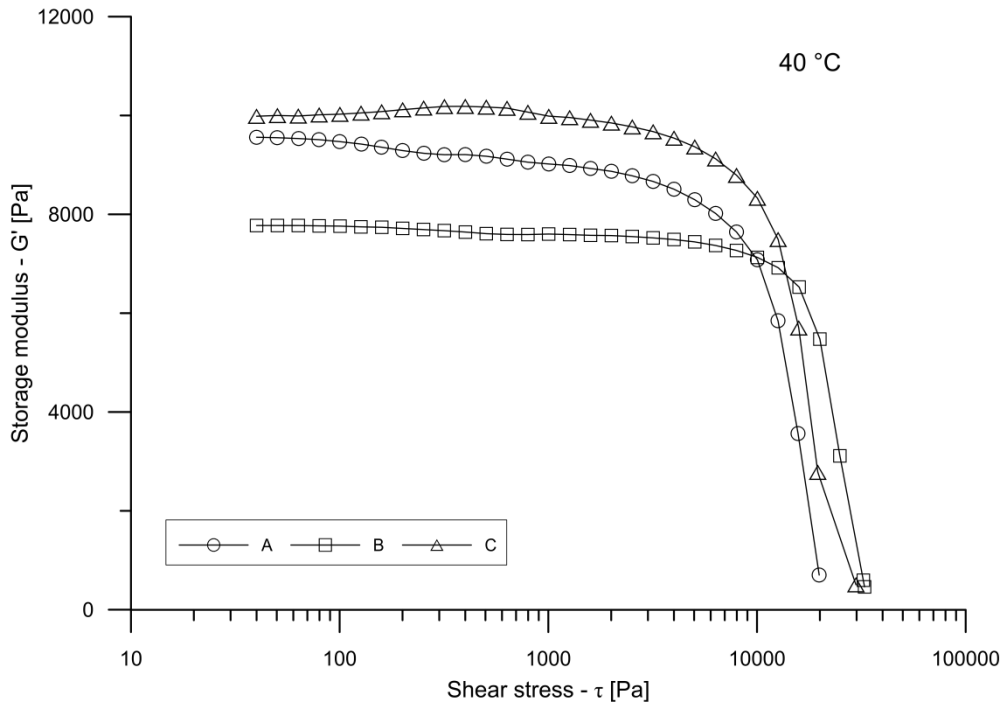


Figura 3.7 - Risultati *stress sweep* a  $T = 40\text{ °C}$  ( $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

La determinazione dei limiti di viscoelasticità lineare è stata riferita alla condizione  $G' = 0,95 \cdot G'_{lin}$ , dove  $G'_{lin}$  è il valore assunto dal modulo di restituzione elastica all'interno della regione lineare. L'equazione interpolante di tipo polinomiale consente una precisa identificazione dei valori di sforzo e deformazione relativi al prefissato decadimento del modulo  $G'$ . I limiti di linearità conseguentemente espressi in termini di ampiezza di sforzo  $\tau_{lim}(LVE)$  e ampiezza di deformazione  $\gamma_{lim}(LVE)$  sono riportati in tabella 3.2.

### 3.2.3 Temperature limite

Sono state determinate alcune temperature ritenute essere cruciali durante la vita della pavimentazione: la temperatura limite inferiore ( $T_{LS}$ ), quella intermedia ( $T_{IS}$ ) e quella superiore ( $T_{HS}$ ), così come previsto dal protocollo *SUPERPAVE* (Tab. 3.2). Gli indicatori prestazionali *SHRP* sono stati ricavati interpolando i dati sperimentali con curve esponenziali e successivamente estrapolando le temperature limite. La condizione  $G^* \cdot \sin\delta = 5000\text{ kPa}$  determina la temperature limite intermedia  $T_{IS}$  mentre la condizione  $G^*/\sin\delta = 1\text{ kPa}$  identifica la temperatura limite superiore  $T_{HS}$ . Le temperature limite inferiori sono ricavate partendo dai dati ottenuti mediante *BBR* e corrispondenti alle condizioni  $S_{(60)} = 300\text{ MPa}$  e  $m_{(60)} = 0,300$ .

La grandezza viscoelastica correlata all'ormaiamento è il rapporto  $G^*/\text{sen}\delta$ , mentre il controllo della rottura per fatica viene effettuato tramite la grandezza  $G^*\cdot\text{sen}\delta$ . Tali parametri sono stati determinati attraverso prove di *frequency sweep* eseguite a differenti temperature. In tali prove viene misurato l'andamento delle funzioni viscoelastiche, rappresentative del comportamento meccanico del materiale, al variare della frequenza di carico ( $\omega$ ). Durante la prova, lo stress ( $\tau$ ) viene mantenuto costante ed interno alla regione di comportamento lineare. Nella presente analisi le prove sono state eseguite per una frequenza  $\omega$  variabile in modo logaritmico fra  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ogni singola scansione di frequenza (*sweep*) è stata ripetuta per diverse temperature comprese fra  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  con intervallo di  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Per brevità si riportano nel piano isoterma semi-logaritmico gli andamenti del modulo complesso e dell'angolo di fase ottenuti alla più bassa temperatura di prova ( $T = -10^\circ\text{C}$ ) (Fig. 3.8).

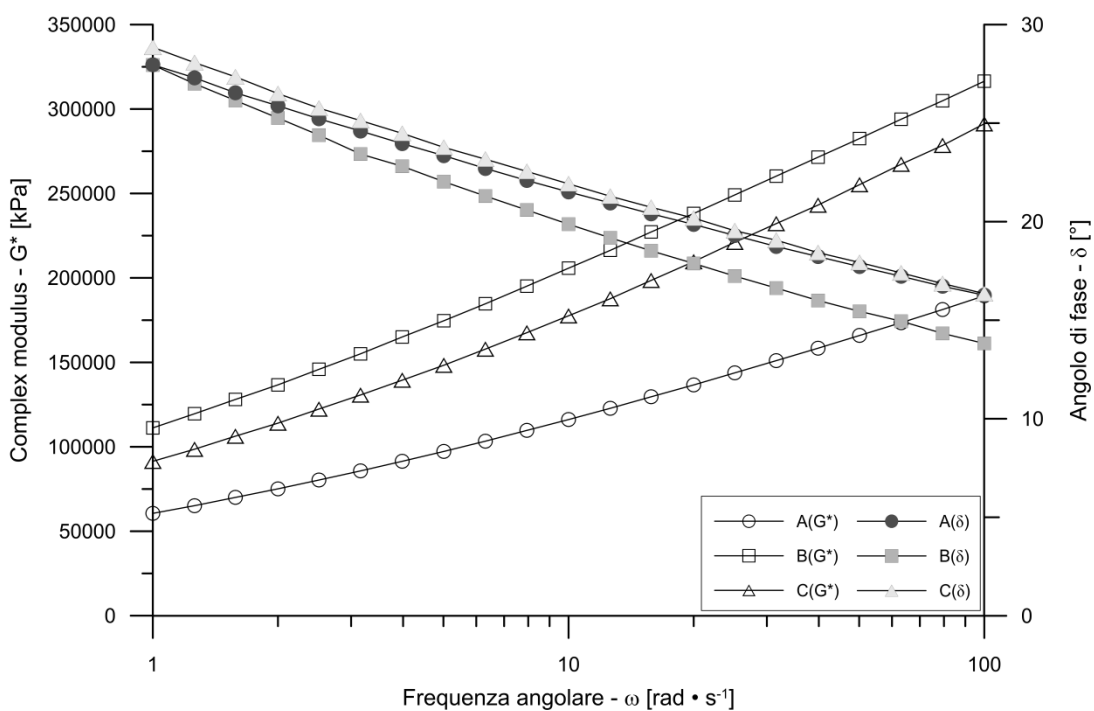


Figura 3.8 - Risultati *frequency sweep* a  $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$

I valori minimi imposti a  $G^*/\text{sen}\delta$  sono volti a garantire sia un adeguato livello di rigidità ( $G^*$  sufficientemente elevato) e sia un sufficiente grado di elasticità ( $\delta$  sufficientemente basso) al fine di limitare la tendenza all'accumulo delle deformazioni permanenti da parte del legante (valore limite imposto pari a  $1 \text{ kPa}$ ). Il parametro

$G^* \cdot \text{sen} \delta$  rappresenta la componente dissipativa del modulo complesso ed è proporzionale al lavoro speso per ogni ciclo di carico.

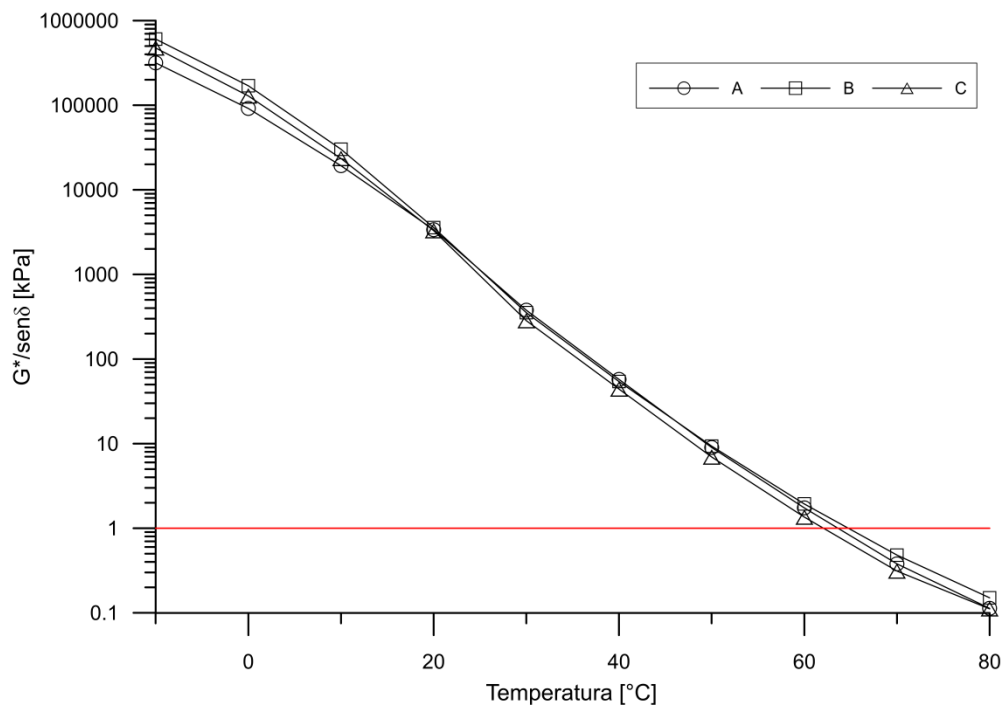


Figura 3.9 - Individuazione della  $T_{HS}$  nel piano isocrono ( $\omega = 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )

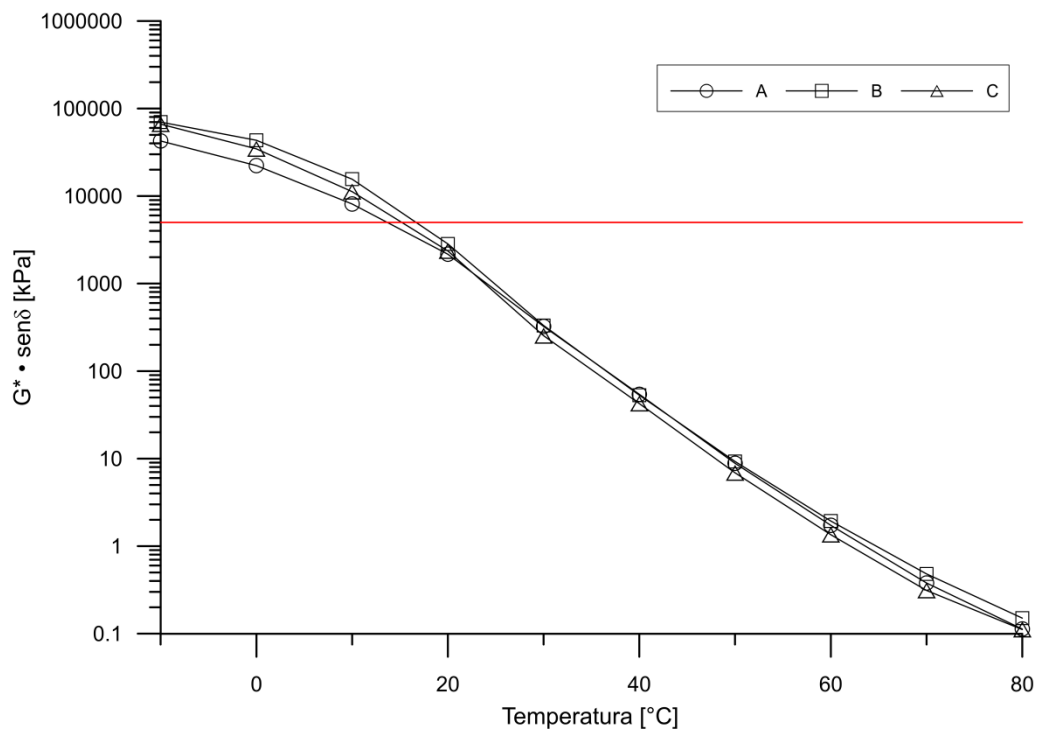


Figura 3.9 - Individuazione della  $T_{IS}$  nel piano isocrono ( $\omega = 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )

All'aumentare di  $G^*$  o  $\text{sen}\delta$  aumenta la quantità di energia dissipata per ciclo accelerando i meccanismi di danneggiamento del materiale che conducono alla rottura (limite superiore pari a 5 MPa). I valori delle temperature limite sono stati determinati in un piano isocrono ( $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) semilogaritmico utilizzando equazioni interpolanti (Elsefi, Flintsch & Al-Qadi, 2003) (Figg. 3.9 e 3.10).

Il criterio adottato nelle specifiche *SUPERPAVE* per prevenire i fenomeni di fessurazione di origine termica si basa sul principio della limitazione dello stato di coazione che si genera all'interno del materiale per effetto del raffreddamento. Ciò avviene imponendo un valore limite superiore (pari a 300 MPa) alla rigidità flessionale  $S_{(60)}$ , al fine di contenere la tensione di trazione massima corrispondente, e un valore limite inferiore al parametro  $m_{(60)}$  (pari a 0,300) al fine di garantire una sufficiente capacità di rilassamento tensionale. I parametri  $S_{(60)}$  e  $m_{(60)}$  relativi alle tre temperature di prova (-10 °C, -20 °C e -30 °C) sono riportati in tabella 3.3. Tutti i risultati sono espressi come media di tre determinazioni indipendenti.

Tabella 3.3 - Parametri  $S_{(60)}$  e  $m_{(60)}$  relativi alle tre temperature di prova (n = 3)

Temperatura [°C]	Parametro	Bitume		
		A	B	C
-30	$S_{(60)}$ [MPa]	1003	1117	1040
	$m_{(60)}$	0,175	0,148	0,171
-20	$S_{(60)}$ [MPa]	395	481	411
	$m_{(60)}$	0,298	0,270	0,295
-10	$S_{(60)}$ [MPa]	76	107	73
	$m_{(60)}$	0,443	0,455	0,459

### 3.3 Metodi

La procedura sperimentale ha previsto un'identificazione chimico-morfologica globale del bitume seguendo due differenti approcci metodologici complementari: quello analitico e quello basato sui sistemi olfattivi artificiali. Al fine di separare e quantificare i composti che costituiscono la matrice del legante sono state utilizzate la cromatografia su strato sottile associata ad un rilevatore a ionizzazione di fiamma (TLC-FID) e la spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier con tecnica di riflettanza totale attenuata (FT-IR/ATR). Per l'individuazione dell'*odour fingerprint* sono stati

individuati due differenti sistemi olfattivi artificiali, che sottendono diverse tecniche di rilevazione, funzionamento, campionamento e risposta: una sofisticata strumentazione da banco (ISE Nose 2000) ed un dispositivo portatile (Cyrano 320).

### 3.3.1 Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma

L'individuazione delle frazioni SARA del bitume è avvenuta attraverso la tecnica cromatografica ad adsorbimento su strato sottile con fiamma ionizzante (TLC-FID) con lo strumento Iatroscan MK-5: TLC-FID analyzer (Iatron Laboratories Inc.).

Tale tecnologia si basa sulla ripartizione dei componenti della miscela tra due fasi: una fase stazionaria (solida) costituita dal materiale assorbente ed una mobile (liquida) costituita dal solvente in eluizione. La fase stazionaria è rappresentata da un sottile strato di gel di silice (materiale polare) depositato su bacchette di vetro con diametro di 0,9 mm e altezza 15,2 cm, definite *chromarods*. La fase mobile si muove attraverso la fase stazionaria per capillarità. Poiché la separazione avviene grazie a meccanismi di adsorbimento, la fase mobile deve essere non polare. Le fasi mobili utilizzate per la separazione dei componenti sono soluzioni a polarità crescente:

- N-eptano puro;
- Toluene/n-eptano in rapporto in volume 80/20;
- Diclorometano/alcol metilico in rapporto in volume 95/5.

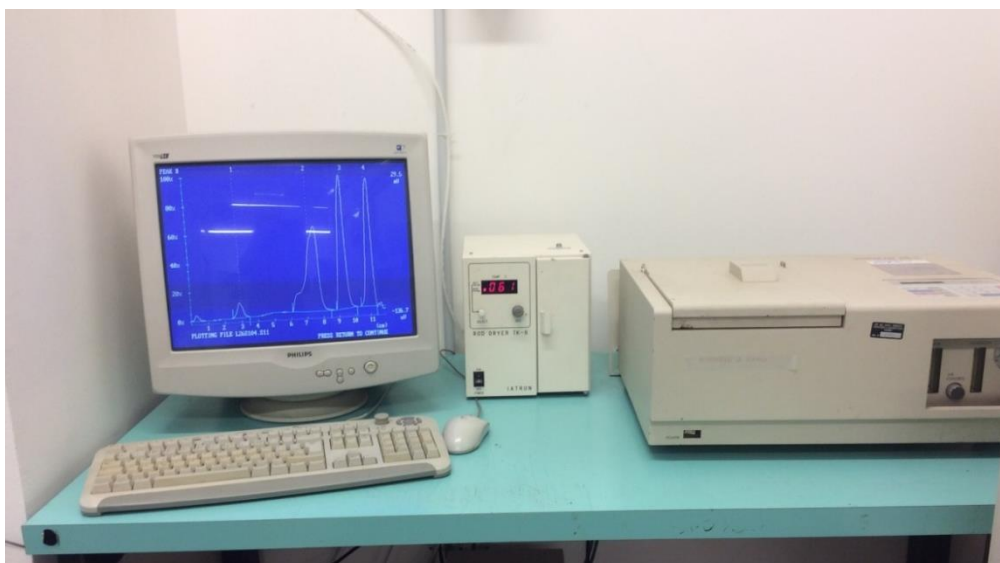


Figura 3.11 - Iatroscan MK-5: TLC-FID analyzer (Iatron Laboratories Inc.)

Il meccanismo di rilevazione sfrutta il fatto che la maggior parte dei composti organici, quando viene bruciata da una fiamma alimentata da una miscela idrogeno/aria, genera ioni ed elettroni che possono condurre elettricità attraverso la fiamma. Tra l'ugello del bruciatore e l'elettrodo collettore, posto appena sopra la fiamma, è applicata una differenza di potenziale di alcune centinaia di volt. La corrente generata dal composto che brucia ( $\approx 10^{-12}$  A) viene inviata a un amplificatore operazionale a elevata indipendenza e misurata.

La procedura di prova impiegata fa riferimento alla metodologia descritta in IP 469/01(2006) - *Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection*. Si prepara una soluzione di 0,10 g di bitume in 5mL di diclorometano, solvente che assicura una buona solubilità del bitume e una completa evaporazione anche a temperature non elevate. All'estremità di ogni bacchetta di silice (*chromarod*) si deposita, con una siringa micrometrica Hamilton, un volume di soluzione pari a 1  $\mu$ L. I *chromarods* sono stati posizionati su di un telaio di alluminio, che funge da supporto, su cui è posta una guida di spottaggio (Fig. 3.12a).



Figura 3.12 - Rastrelliera con i 10 chromarods (a) e camera di sviluppo (b)

Completata la procedura di spottaggio su tutto il telaio, lo stesso è sottoposto a tre eluizioni con diversi solventi in tre camere di sviluppo rivestite all'interno da carta filtro e chiuse in modo da garantire la completa saturazione dell'ambiente (Fig. 3.12b). Una volta preparate le camere, queste sono state lasciate a riposo per 30 minuti. Il telaio è

stato preliminarmente lasciato in sospensione per 10 minuti, per poi essere abbassato in modo da essere parzialmente immerso nel solvente per tempi prestabiliti, in modo da consentire al solvente di migrare sui *chromarods* trascinando i singoli componenti.

Dopo ogni sviluppo l'eluente è stato eliminato mediante evaporazione in forno a 61 °C per 2 minuti. La prima camera, quella contenente n-eptano, svolge la funzione di separazione dei saturi. Le barrette sono rimaste a contatto con il solvente fino ad una risalita di  $10 \pm 0,5$  cm, corrispondente a circa per 27 minuti. La seconda camera, toluene/n-eptano, separa gli aromatici. In questo caso si è considerata una risalita dell'eluente pari a  $5 \pm 0,5$  cm (circa 7 minuti). La terza e ultima camera, caratterizzata da una soluzione diclorometano/metanolo, ha lo scopo di distinguere la frazione delle resine. Il telaio è stato immerso nella soluzione fino ad una risalita di  $2 \pm 0,5$  cm, corrispondente ad un tempo di circa 2 minuti. Al termine della fase di sviluppo, le tre frazioni dei saturi, degli aromatici e delle resine si sono separate e posizionate in punti predeterminati della bacchetta, mentre la quarta componente (asfalteni) è rimasta nel punto di spottaggio o in stretta prossimità dello stesso.

Al termine delle fasi di separazione, il telaio è stato inserito nello strumento che consente di movimentare ciascuna bacchetta a velocità costante per tutta la sua lunghezza tra il bruciatore ed il polo del rilevatore (Fig. 3.13). Le sostanze organiche separate sullo strato sottile vengono così ridotte da una fiamma di aria (flusso di 200 mL·min<sup>-1</sup>) e idrogeno (flusso di 1,6 mL·min<sup>-1</sup>), a ioni che sono intercettati dal rilevatore e trasformati in segnale, poi elaborato attraverso un'analisi quantitativa.

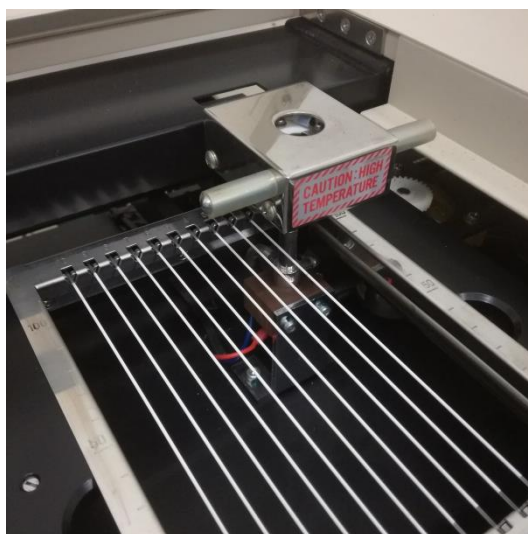


Figura 3.13 - Fase di bruciatura e rilevazione degli ioni



### 3.3.2 Spettrofotometria infrarossa

La spettrofotometria infrarossa ha consentito un'analisi qualitativa dei gruppi funzionali presenti nel bitume allo stato solido a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C). Dovendo analizzare un materiale in forma solida, si è deciso di utilizzare nell'analisi una spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier con tecnica di riflettanza totale attenuata (FT-IR/ATR). Gli spettri sono stati registrati, nella regione  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$  (risoluzione  $0,9$   $\text{cm}^{-1}$ ), con uno spettrofotometro Nicolet FPCFT-IR (ThermoFisher Scientific) dotato di una cella ATR con cristallo in diamante (Fig. 3.14). Il campione di bitume è stato posizionato e pressato, tramite un braccio collegato allo strumento, sulla superficie superiore del cristallo. La radiazione IR, riflettendosi sulla superficie interna del cristallo, crea un'onda evanescente che si proietta sul campione posto in stretto contatto con il cristallo. Parte dell'energia dell'onda è assorbita dal campione e la radiazione riflessa viene restituita al rivelatore, originando uno spettro di riflettanza.



Figura 3.14 - Nicolet FPCFT-IR (ThermoFisher Scientific)

### 3.3.2 Tecniche analitico-sensoriali

#### 3.3.2.1 ISE Nose 2000

Il primo sistema olfattivo artificiale usato per l'analisi olfattometrica è l'ISE Nose 2000 (Soatec), configurato come un sistema da banco con un modulo analizzatore contenente i sensori, un regolatore di flusso e una valvola di iniezione (Fig. 3.15). Il processo di

funzionamento e di elaborazione dati è mostrato in figura 3.16. Lo spazio di testa generato e contenuto nelle fiale viene inviato alla camera dei sensori posizionata nel corpo centrale attraverso un flusso di aria gascromatografica. Il software in dotazione permette il controllo dei parametri operativi e l'acquisizione dei dati grezzi, che vengono elaborati dal modulo statistico del software abbinato al SOA.



Figura 3.15 - ISE Nose 2000 (Soatec)

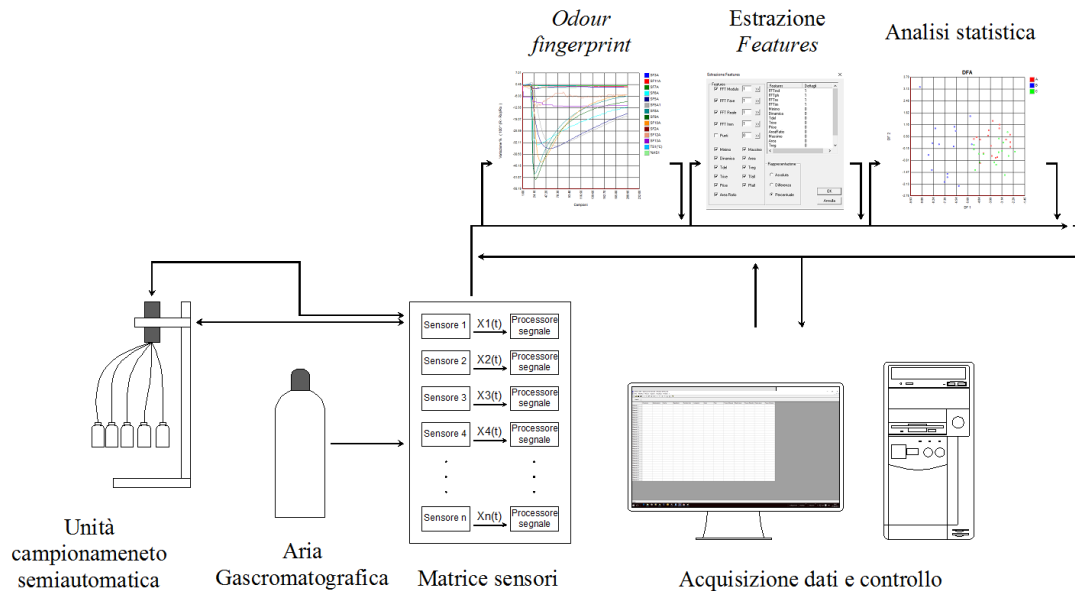


Figure 3.16 - Processo di funzionamento e di elaborazione dati dell'ISE Nose 2000

Il sistema è dotato di un'unità di campionamento semiautomatica a 16 posizioni a cui vengono collegate le fiale contenenti il campione da analizzare. L'array è stato

organizzato con 12 sensori commerciali MOS a strato sottile, prodotti dalla Figaro Engineering Inc. e definiti Taguchi Gas Sensors (TGS). Essi sono costituiti da una lamina di ceramica riscaldata internamente da una resistenza elettrica e ricoperta superficialmente da uno strato di biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ). Le caratteristiche di ciascuna tipologia di sensore sono riportate in tabella 3.4.

Un sensore per la temperatura e uno per l'umidità sono stati utilizzati per il monitoraggio in continuo della temperatura e dell'umidità nella camera contenente i sensori. Questa tipologia di *array* rappresenta una tipica configurazione, abitualmente utilizzata per il monitoraggio nella fase di produzione e per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC).

Tabella 3.4 - Caratteristiche dei sensori costituenti la matrice dell'ISE NOSE 2000

Posizione	Modello	Applicazione	Tipico range di riconoscimento	Caratteristiche
SF3A	TGS813	Gas combustibili	Gas combustibili generali (500-10000 ppm)	Ampio spettro di gas
SF11A	TGS842		Metano (500-10000 ppm)	Bassa sensibilità ad altri gas
SF7A	TGS826	Gas tossici	Ammoniaca (30-300 ppm)	Alta sensibilità all'ammoniaca
SF6A	TGS825		Idrogeno solforato (5-100 ppm)	Alta sensibilità all'idrogeno solforato
SF5A SF5A1	TGS822	Vapori di solventi	Alcol, Toluene, Xilene, etc. (50-5000 ppm)	Alta sensibilità agli alcoli e ai solventi organici
SF8A	TGS830	Idrocarburi alogenati	R-113, R-22 (100-3000)	Alta sensibilità e selettività ai CFCs, HCFCs
SF9A	TGS831		R-21, R-22 (100-3000 ppm)	Rapida risposta ai R-21, R-22
SF10A	TGS832		R-134a, R-22 (10-3000 ppm)	Alta sensibilità e selettività ai R-134a e R-22
SF2A	TGS800	Qualità aria	Inquinanti aria (1-100 ppm)	Alta sensibilità agli inquinanti dell'aria
SF12A	TGS880	Fumi alimentari	Gas volatili e vapori alimentari (30-30000 ppm)	Riconoscimento dei fumi alimentari
SF13A	TGS882		Vapori alcolici alimentari (50-5000 ppm)	Riconoscimento degli alcoli alimentari

Il principio di funzionamento di questo tipo di sensori si basa sulla diminuzione della resistenza elettrica causata dall'ossidazione superficiale delle sostanze che compongono l'odore e dalla riduzione dell'ossigeno precedentemente adsorbito ed attivato sulla superficie del sensore stesso.

Un flusso predefinito di aria gascromatografica (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>), erogata da una bombola pressurizzata provvista di valvola di regolazione del flusso e di un sistema di umidificazione controllato e collegata al campionatore, viene fatto fluire in continuo sui sensori per assicurare l'apporto di ossigeno. In assenza di sostanze volatili, la resistenza dei sensori assume un valore caratteristico costante, che costituisce la linea base (R<sub>0</sub>). Durante la fase di prelievo dello spazio di testa, la valvola d'iniezione devia il flusso di aria nella fiala all'interno della quale è stato posto il campione di bitume da analizzare. Il gas di trasporto, arricchito delle sostanze volatili presenti nello spazio di testa, entra nella camera, portando le sostanze volatili a contatto con i sensori. L'ossidazione delle molecole provoca una diminuzione della resistenza. Dopo l'iniezione, sui sensori fluisce nuovamente aria cromatografica pura per favorire il completo desorbimento delle sostanze prodotte dall'ossidazione degli analiti e per il ripristino dell'ossigeno coordinato sulla superficie.

Lo strumento necessita di una lunga fase di calibrazione iniziale (quantità di bitume, flusso di misura, tempo di iniezione, tempo di pulizia), per il riconoscimento delle diverse sorgenti odorigene e la taratura della risposta, che ha comportato un notevolissimo impegno di analisi per l'adattabilità dei sensori a rilevare emissioni di miscele complesse di molecole quali quelle costituenti in prevalenza i bitumi stradali. Tale fase ha permesso di ottimizzare una specifica procedura sperimentale sia per quanto riguarda le condizioni operative sia la metodologia di acquisizione (Tab. 3.5). I campioni di bitume di  $0,100 \pm 0,001$  g, prelevati a temperatura ambiente per non alterarne le caratteristiche chimico-fisiche, sono stati inseriti in *vials* di vetro da 50 mL chiusi ermeticamente tramite un tappo in butile e una ghiera metallica stretta a pressione. Ogni ciclo di misura ha previsto l'analisi dello spazio di testa di un campione di bitume alternata a quella di una *vial* vuota (quest'ultima ripetuta 3 volte) in modo da evitare effetti memoria dei sensori. Inoltre, sempre per evitare che i sensori potessero subire un effetto memoria delle misurazioni eseguite, la successione dei 3 tipi di bitume e la posizione (pari o dispari) dei "vuoti" da un ciclo al successivo è stata sempre

variata. Infine, un flusso di aria gascromatografica pulita è stata flussata nella camera per riportare i sensori alla linea di base e pulire l'auto-campionatore da eventuali molecole aromatiche rimaste sulle pareti dei tubi e nella valvola di iniezione. L'intero *dataset* è stato costituito da 60 misure, 20 per ciascun bitume.

Tabella 3.5 - Condizioni operative e metodo di acquisizione dell'ISE NOSE 2000

Condizioni operative		Metodo di acquisizione	
Flusso di misura	50 mL·min <sup>-1</sup>	Tempo totale di acquisizione	210 s
Flusso di pulizia	500 mL·min <sup>-1</sup>	Tempo di acquisizione della linea di base	15 s
Temperatura ambiente	22 °C ± 1 °C	Tempo di iniezione	5 s
Temperatura SOA	46 °C ± 1 °C	Tempo di attesa tra due campioni	160 s

I segnali, ottenuti come funzioni continue del tempo, sono stati analizzati con il software in dotazione per costruire matrici di valori significativi e rappresentativi (*features*) delle risposte dei sensori in grado di ottimizzare l'efficacia discriminatoria delle tre classi di bitume. Il trattamento statistico dei dati operato dal software ISE Nose 2000 si basa due tipi di approcci statistici normalmente associati all'analisi sensoriale: l'analisi delle componenti principali (*principal components analysis* - PCA) e l'analisi fattoriale discriminante (*discriminant function analysis* - DFA) (Cicchitelli, 1984; Guseo, 2006)

La robustezza, che indica l'affidabilità del modello di riconoscimento, è stata valutata applicando il test statistico “*leave-one-out*” *cross-validation*, che definisce la percentuale di corretto riconoscimento di tutti i campioni nelle relative classi di appartenenza. Sono stati considerati affidabili i modelli di classificazione con percentuali di riconoscimento superiori all'80%.

#### Analisi delle componenti principali PCA (Pearson, 1930; Hotelling, 1933)

L'analisi delle componenti principali (PCA) è una tecnica utilizzata nell'ambito della statistica multivariata per la semplificazione dei dati d'origine. Lo scopo primario di questa tecnica è la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili (rappresentanti altrettante caratteristiche del fenomeno analizzato) in alcune variabili latenti. Ciò avviene tramite una trasformazione lineare delle variabili che proietta quelle originarie nello spazio sensori-parametri in un nuovo sistema cartesiano nel quale le variabili vengono ordinate in ordine decrescente di varianza. La variabile con maggiore

varianza (prima componente principale - PC1) viene proiettata sul primo asse, la seconda (seconda componente principale - PC2) sul secondo asse e così via. La riduzione della complessità avviene limitandosi all'analisi delle principali (per varianza) tra le nuove variabili.

#### Analisi fattoriale discriminante DFA (Fisher, 1930; Altman, 1960)

L'analisi fattoriale discriminante (DFA) è un tipo di analisi multivariata che fornisce un metodo automatizzato per il riconoscimento della classe di appartenenza di un campione incognito tramite confronto con un set di misure precedentemente analizzate di cui sono note le categorie di appartenenza. La DFA individua le funzioni discriminanti migliori tali da minimizzare la varianza tra i campioni appartenenti alla stessa classe e massimizzare la varianza tra le diverse categorie. Fornisce una rappresentazione bidimensionale di uno spazio a più dimensioni per cui le funzioni discriminanti non sono ortogonali tra di loro, per cui, per effetto della rotazione degli assi, la proiezione dei punti avviene su un piano distorto.

#### **3.3.2.2 Cyranose 320**

La seconda tipologia di sistema olfattivo artificiale usato per l'analisi è stato il Cyranose 320, che si configura come uno strumento portatile anch'esso caratterizzato da un modulo analizzatore contenente i sensori (*NoseChip*) ed un sistema pneumatico di iniezione (Fig. 3.17). Il principio di funzionamento è del tutto analogo a quello dell'ISE Nose 2000, con un ciclo di misura caratterizzato da tre fasi, l'acquisizione di dati grezzi e la loro elaborazione statistica (Fig. 3.18).

Il *NoseChip* è costituito da 32 sensori polimerici chemoresistivi caratterizzati da uno film sottile a base di nero di carbonio depositato su di un substrato di allumina. Tali sensori, dotati di una capacità d'adsorbimento dinamico, reversibile e selettivo delle molecole odorose in funzione delle lacune presenti entro la struttura del polimero sensore, sono in grado di convertire la concentrazione gassosa in un segnale elettrico. Quando il film viene esposto alla fase di vapore dell'analita, la matrice polimerica agisce come una spugna, aumentando di volume. L'incremento volumetrico genera un aumento della resistenza (R) a causa dell'interruzione del collegamento conduttivo.

Quando l'analita viene rimosso, il polimero ritorna nella sua configurazione iniziale, ricreando il percorso di conduzione.



Figura 3.17 - Cyranose 320 (Sensigent)

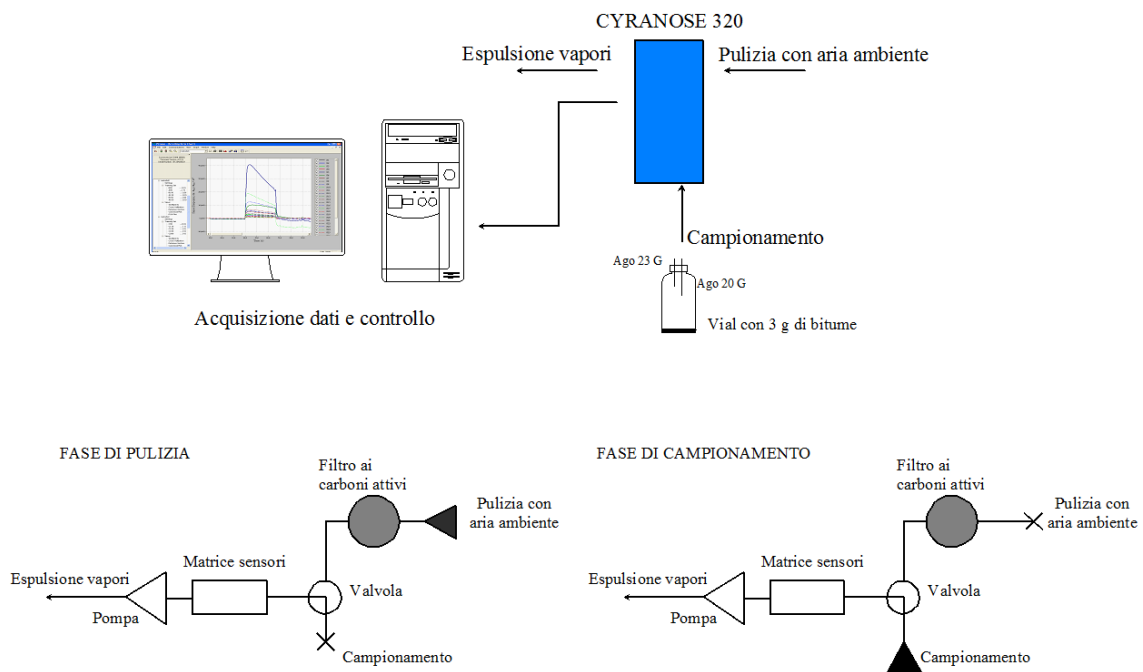


Figura 3.18 - Principio di funzionamento del Cyranose 320

Il ciclo di misura prevede quindi una fase iniziale (*baseline purge*) in cui l'aria ambiente attraversa la camera dei sensori al fine di definire il valore di resistenza di base ( $R_0$ ). A questa fase segue quella di misura vera e propria (*sample draw*), in cui la valvola di

captazione dell'aria viene chiusa, mentre sono in questo caso i vapori dello spazio di testa ad essere indirizzati verso i sensori (R). Infine, dopo la rimozione del campione, un flusso di aria ambiente pulita viene pompata per consentire la pulizia dei sensori (*purge air intake*) e dell'intero sistema pneumatico (*purge sample intake*) con conseguente ripristino della configurazione iniziale. A questo punto è possibile calcolare il rapporto della variazione della resistenza elettrica di ciascun sensore, prodotta dal contatto con le molecole odorose, rispetto a quella iniziale di riferimento dell'aria pulita. Questa interazione selettiva produce un profilo di variazioni percentuali di resistenza che vengono raccolte ed elaborate dal software di acquisizione dei dati generando l'impronta digitale dell'aroma.

Anche in questo caso è stata necessaria una lunga fase di calibrazione iniziale (quantità di bitume, flusso di misura, tempo di iniezione, temperatura del substrato) che ha portato alla definizione di uno specifico protocollo di prova (Tab 3.6). I campioni di bitume di  $3,000 \pm 0,005$  g, prelevati a temperatura ambiente, sono stati inseriti in *vials* di vetro da 50 mL chiusi ermeticamente tramite un tappo in butile e una ghiera metallica stretta a pressione. Il campionamento dello spazio di testa è avvenuto manualmente alla temperatura di  $22 \pm 1$  °C, utilizzando un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90$  mm; L = 35 mm). Per ridurre la pressione interna e migliorare la ripetibilità delle misure, si è optato per l'utilizzo di uno sfiato realizzato con un ago monouso da 23 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,60$  mm; L = 30 mm) inserito direttamente nel tappo in butile. La temperatura del substrato della matrice di sensori è stato impostata e mantenuta a 41 °C. L'intero *dataset* è stato costituito da 30 misure, 10 per ciascun bitume.

Tabella 3.6 - Metodo di acquisizione del Cyranose 320

<b>Metodo di acquisizione</b>	<b>Durata</b> [sec]	<b>Flusso</b> [mL·min <sup>-1</sup> ]
Baseline purge	30s	120
Sample draw	25s	120
1 <sup>st</sup> sample gas purge	120s	180
1 <sup>st</sup> air intake purge	50s	180
2 <sup>nd</sup> sample gas purge	20s	180
2 <sup>nd</sup> air intake purge	20s	180



Il dati sono poi stati trattati statisticamente attraverso l'analisi delle componenti principali (PCA) eseguita con uno *script* appositamente elaborato con il software MATLAB R2016b.

### 3.4 Risultati

#### 3.4.1 Analisi TLC-FID

Gli ioni che sono intercettati dal FID vengono trasformati in un segnale che viene elaborato quantitativamente nel cosiddetto cromatogramma (Fig. 3.19). In ascissa sono rappresentate le posizioni dei picchi espresse in cm, ossia la posizione in cui ciascuna frazione del bitume ha terminato il proprio processo di risalita capillare, mentre in ordinata sono rappresentate le altezze percentuali relative calcolate rispetto al picco più alto. Il grafico deve essere letto da sinistra verso destra, dato che la scansione avviene in senso opposto rispetto al verso di risalita del materiale nei rods. In successione si trovano il picco dei saturi, degli aromatici, delle resine e degli asfaltini.

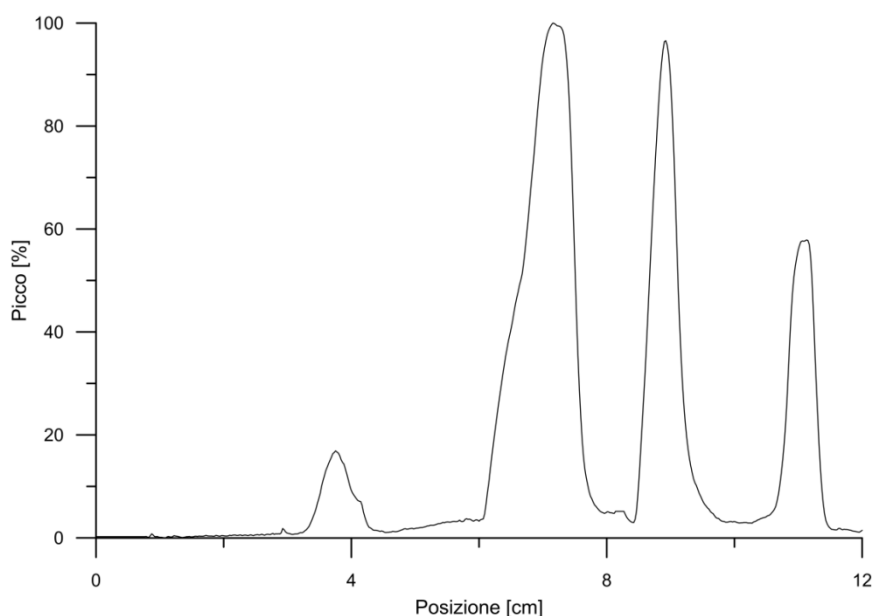


Figura 3.19 - Cromatogramma del campione B13

L'analisi delle frazioni SARA ha evidenziato una somiglianza nella composizione chimica dei bitumi A e C, caratterizzati dallo stesso grezzo di partenza e dalla stessa raffineria di produzione (Tab. 3.5). Il proporzionamento tra le varie frazioni rappresenta

un fattore chiave nella produzione dei bitumi modificati poiché influenza le interazioni con il materiale macromolecolare e quindi le proprietà del bitume modificato.

Tabella 3.7 - Frazioni SARA dei bitumi analizzati: media e deviazione standard (n = 20)

Frazione	Bitume		
	A	B	C
Saturi [%]	5,7 (0,4)	5,2 (0,4)	5,8 (0,2)
Aromatici [%]	48,6 (1,7)	52,6 (2,7)	45,5 (1,6)
Resine [%]	20,9 (0,9)	26,6 (1,7)	25,9 (0,6)
Asfalteni [%]	24,8 (0,8)	15,6 (1,2)	22,8 (1,1)

La frazione critica degli asfalteni è marcatamente più elevata per i bitumi A e C, rispetto al bitume B. Le molecole asfalteniche presentano un'architettura complessa e variabile, con configurazioni strutturali del tipo aromatico, a nuclei condensati (polinucleari) con relativamente rade e corte catene laterali. Gli asfalteni comprendono inoltre composti policiclici aromatici, gruppi polari e complessi metallici (Corbett, 1969; Speight, 2004). Il contenuto di aromatici, definiti anche aromatici naftenici, ha evidenziato il medesimo trend: in questo caso però è il bitume B a mostrare un maggiore contenuto di tale frazione. Gli aromatici raggruppano un ampio spettro di idrocarburi alifatici a catena lineare o ramificata, in cui gli anelli condensati sono più sporadici o quasi totalmente assenti (Speight, 1999). Le resine, definite anche aromatici polari, sono risultate essere in modeste quantità in tutti e tre i bitumi. È necessario sottolineare come, in funzione dei solventi utilizzati, queste potrebbero anche superare in quantità la frazione aromatica (Lesueur, 2009). Le resine essendo gli unici composti maltenici polari rappresentano gli agenti disperdenti o peptizzanti degli asfalteni (Koots & Speight, 1975). Infine, la frazione dei saturi è risultata essere molto simile nei tre bitumi. Questa frazione comprende le molecole più semplici, non polari e non contengono eteroatomi (Lesueur, 2009). Questo tipo di tecnica è dispendiosa in termini economici, richiede molto tempo per ciascuna misura e prevede l'utilizzo di solventi che presuppongono idonee misure di sicurezza. Inoltre, come ampiamente dimostrato in letteratura, questa metodologia implica alcuni inconvenienti: scarsa riproducibilità inter-laboratoriale, contaminazione accidentale (*cross contamination*) durante la manipolazione e preparazione della soluzione e scarsa precisione analitica (Bissada et al., 2016; Masson, Price & Collins, 2001). I risultati quantitativi sono basati sull'assunzione che ciascuna frazione abbia un

fattore di risposta FID uguale, mentre questo può variare in modo significativo in funzione della polarità dei composti.

### 3.4.2 Analisi FTIR/ATR

Gli spettri FTIR/ATR registrati per i tre bitumi oggetto di studio sono riportati nella figura 3.20 (regione 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) e 3.21 (regione 1600-700  $\text{cm}^{-1}$ ). All'interno dello spettro IR si possono individuare due differenti tipologie di segnali comunemente definiti bande o picchi: quelli legati alla presenza di specifici gruppi funzionali (regione 4000-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) e quelli considerati di *fingerprint* (regione 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Le bande caratteristiche dei gruppi funzionali cadono alle stesse frequenze, a prescindere dalla struttura della molecola in cui il gruppo stesso è presente; mentre quelle definite di *fingerprint* sono segnali propri, tipici e caratteristici della molecola in questione, ma di difficile interpretazione analitica (Silverstein et al., 2014).

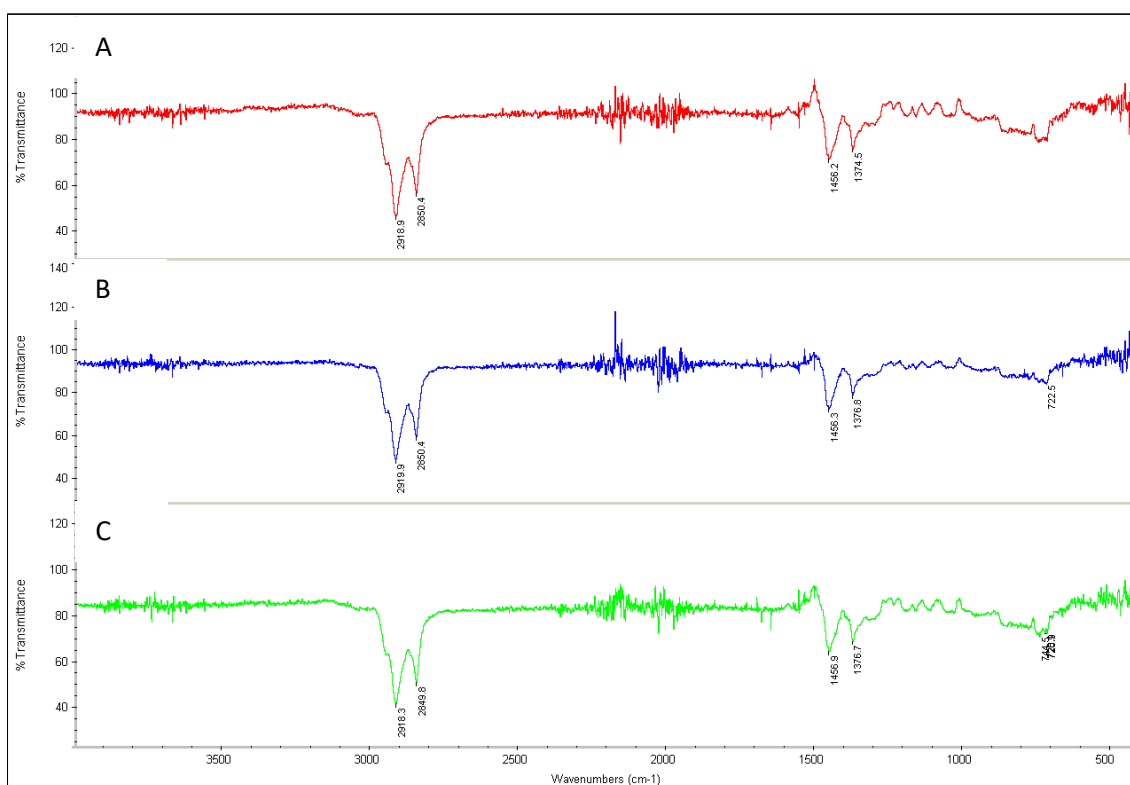


Figura 3.20 - Spetti FTIR/ATR dei bitumi A, B e C (4000-1400  $\text{cm}^{-1}$ )

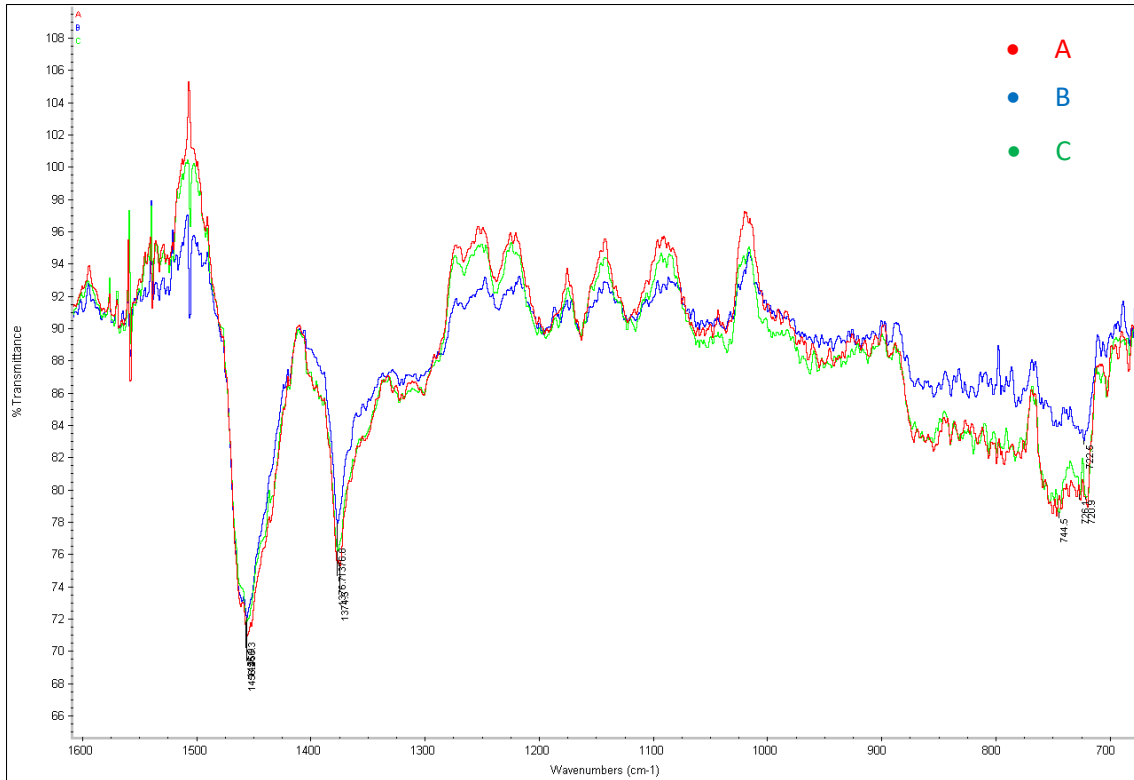


Figura 3.21 - Spetti FTIR/ATR dei bitumi A, B e C (1600-700  $\text{cm}^{-1}$ )

Le transizioni vibrazionali che si generano a seguito dell'assorbimento di energia possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Lo stretching può essere simmetrico o asimmetrico. Anche il *bending*, a sua volta, può essere simmetrico (*scissoring*, apertura e chiusura di una forbice) o asimmetrico (*rocking*, oscillazione) nel piano; oppure simmetrico (*twisting*, torsione) o asimmetrico (*wagging*, agitazione) fuori dal piano (Fig. 3.22).

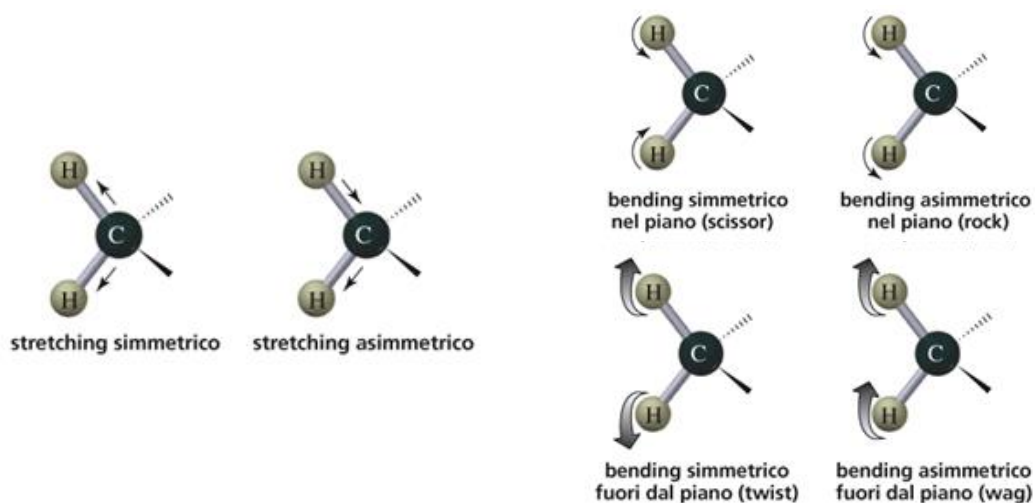


Fig. 3.22 - Transizioni vibrazionali

La tabella 3.8 descrive sinteticamente i gruppi funzionali e di *fingerprint* rilevati con le relative lunghezze d'onda, con particolare riferimento alla tipologia di transizione vibrazionale (Aguiar-Moya et al., 2015; Branthaver et al., 1996; Feng et al., 2016; Lesueur, 2009). Come appare evidente dalla figura 3.20 i tre bitumi presentano gli stessi gruppi funzionali, ma spettri molto simili anche nella regione di *fingerprint* (Fig. 3.21). I tracciati registrati per i bitumi A e C sono coincidenti e sovrapponibili, mentre quello relativo al bitume B, pur presentando le bande alle medesime lunghezze d'onda, è lievemente traslato verticalmente.

Tabella 3.8 - Gruppi funzionali e di *fingerprint* individuati negli spettri FTIR/ATR

Lunghezza d'onda [cm <sup>-1</sup> ]	Gruppo	Transizione vibrazionale
3500-3100	O-H (Gruppo carbossilico)	<i>Stretching</i>
3000-2950	N-H (Ammine primarie e secondarie)	<i>Stretching</i>
2920-2850	C-H (idrocarburi saturi)	<i>Stretching</i> asimmetrico gruppo metilenico (-CH <sub>2</sub> -) <i>Stretching</i> simmetrico gruppo metilenico (-CH <sub>2</sub> -)
2730	=C-N (Aldeidi)	<i>Stretching</i>
1820-1670	C=O (Gruppo carbonilico; aldeidi, amidi)	<i>Stretching</i>
1640-1550	N-H	<i>Bending</i>
1600-1500	C=C (idrocarburi aromatici)	<i>Stretching</i>
1460	C-H (idrocarburi saturi)	<i>Bending</i> simmetrico gruppo metilenico (-CH <sub>2</sub> -)
1375	C-H (idrocarburi saturi)	<i>Bending</i> simmetrico gruppo metilico (-CH <sub>3</sub> )
1340	C-N (Ammine aromatiche)	<i>Stretching</i>
1320-1210	C-O	<i>Stretching</i> - Più bande
1170	S=O (Sulfossidi)	<i>Stretching</i>
1032	R-O-Ar (Eteri alchil arilici)	<i>Stretching</i> dello scheletro dei cicloalcani
866-816	C-C C-H (Benzene)	<i>Stretching</i>
744/722	C-H meta/ C-H para (Composti aromatici)	<i>Rocking</i> del gruppo -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -, n ≥ 4

### 3.4.3 Analisi con ISE Nose 2000

I tracciati tipici di acquisizione dei sensori MOS dell'ISE Nose 2000 nell'analisi dello spazio di testa di un campione di bitume sono mostrati in figura 3.23. La risposta del pool di sensori scelto in funzione del tempo, detta *fingerprint* o “impronta digitale” del campione, viene registrata come variazione di conducibilità elettrica del sistema, ed è espressa come rapporto percentuale  $\Delta R/R_0$ , dove  $R_0$  è la resistenza all'inizio dell'acquisizione (valore di base),  $R_s$  è la resistenza istantanea assoluta durante l'acquisizione e  $\Delta R$  è la resistenza istantanea differenziale del campione ( $R_s - R_0$ ).

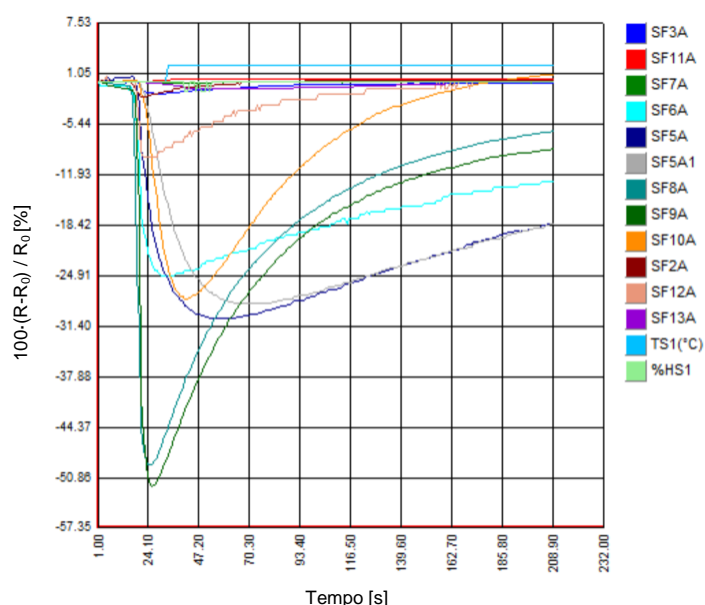


Figura 3.23 - *Fingerprint* del campione A18 con ISE Nose 2000

La curva registrata presenta una fase iniziale di rapida diminuzione del potenziale, cui partecipano le molecole più facilmente ossidabili; il minimo della funzione corrisponde alla massima variazione di resistività, che si realizza quando le molecole con medio valore di potenziale ossido-riduttivo vengono a costituire i componenti a maggior concentrazione nello spazio di testa; la fase successiva, detta di desorbimento, vede il graduale ritorno della resistività ai valori di base e dipende soprattutto dalla concentrazione delle molecole residue nello spazio di testa. L'impronta digitale quindi è caratteristica della coppia “campione volatile-pool di sensori” e dipende in modo prevalente dalla qualità e quantità dei composti volatili.

Al fine di ottimizzare la procedura di analisi statistica e di *pattern recognition*, dopo una preliminare identificazione e rimozione degli *outlier*, sono stati selezionati i sensori che

hanno fornito una risposta maggiormente significativa. Nello specifico sono state considerate come valide ai fini dell'analisi 49 misure (18 per il bitume A, 15 per quello B e 16 per il C) riferite a 5 sensori (TGS 822, TGS 825, TGS 830, TGS 831 e TGS 832). La figura 3.24 mostra le curve caratteristiche relative ai 5 sensori riferite al bitume B e C.

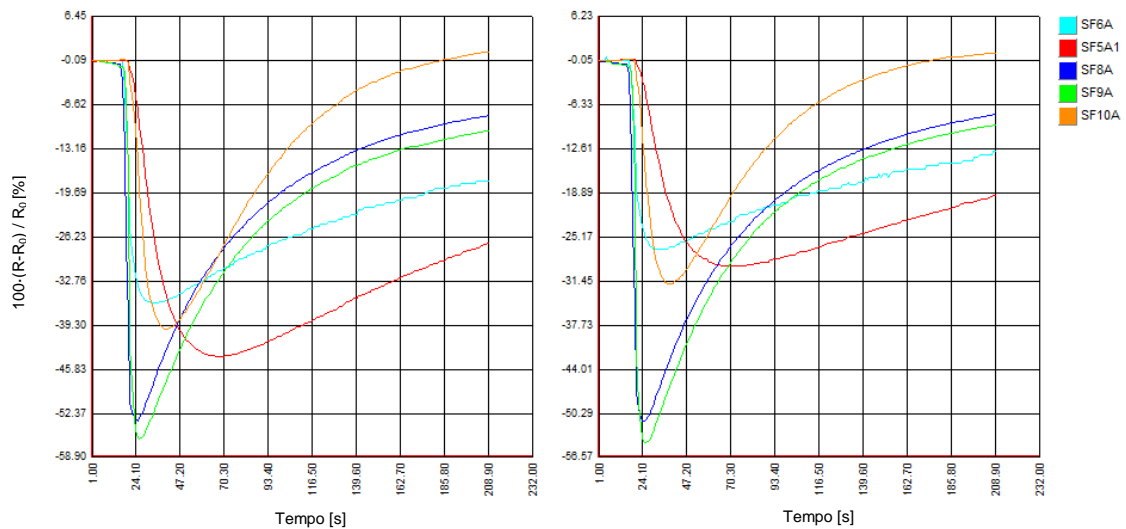


Figura 3.24 - Risposta dei 5 sensori più significativi del campione B3 e C11 (ISE Nose 200)

Inizialmente un grafico a radar è stato utilizzato per una celere analisi visiva ed esplicativa. La figura 3.25 mostra le risposte dei 5 sensori per ogni bitume, espressa come rapporto tra la media della massima variazione di resistenza ed il valore di resistenza all'inizio dell'acquisizione ( $\Delta R_{\max} / R_0$ ).

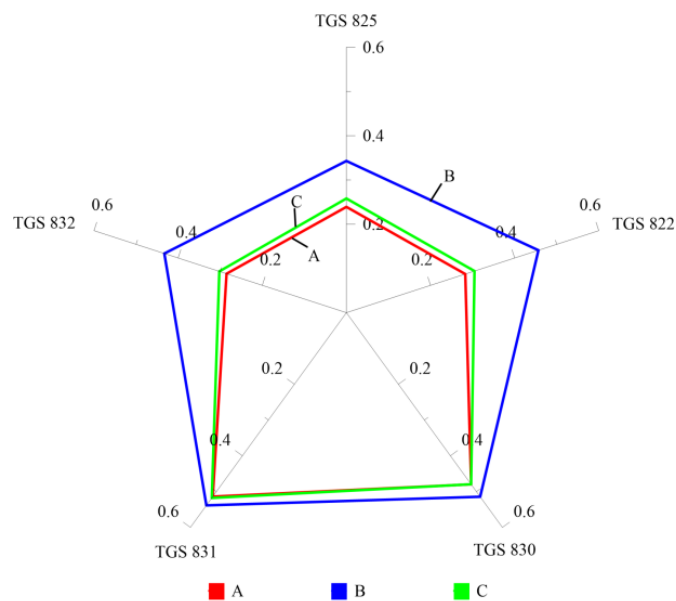


Figura 3.25 - Risposte dei 5 sensori TGS espresse come  $\Delta R_{\max} / R_0$  (valori medi)

Dalla risposta di questi sensori è stata successivamente estratta la *feature* che ha determinato il massimo tasso di riconoscimento, che si è dimostrata essere la parte reale della Trasformata di Fourier (FFT Parte Reale). Tali dati sono stati quindi analizzati, seguendo un approccio statistico, con un algoritmo multivariato non supervisionato (PCA) e un algoritmo multivariato supervisionato (PCA).

Sia l'analisi PCA che l'analisi DFA eseguite per discriminare contemporaneamente le 3 classi di bitume hanno dato esito poco soddisfacente, in quanto il tasso di riconoscimento complessivo è risultato essere, per entrambi le analisi, inferiore al valore accettabile dell'80%, ovvero pari ripetitivamente al 63.3% e 75.5%. La raffigurazione a linee spezzate chiuse evidenzia come la non sufficiente discriminazione sia attribuibile alla quasi completa sovrapposizione delle nuvole dei punti rappresentative dei bitumi A e C, ovvero quelli prodotti raffinando nello stesso impianto grezzo della medesima origine (Fig. 3.26).

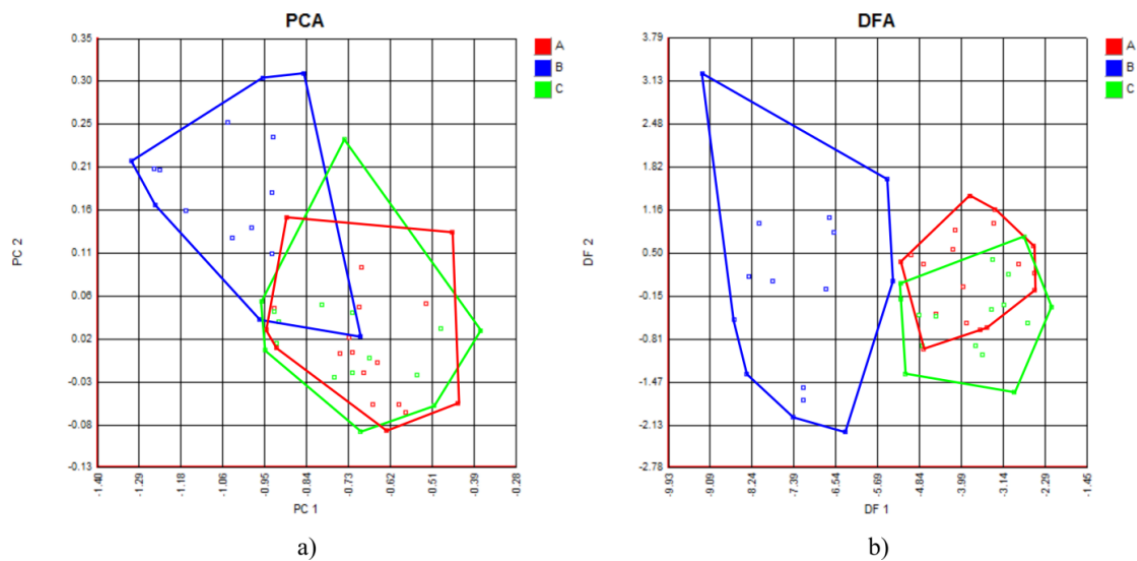


Figura 3.26 - Analisi PCA (a) e DFA (b) per i tre bitumi considerati contemporaneamente

Si è quindi deciso di proseguire l'analisi confrontando i bitumi a coppie. In questo caso, il naso elettronico è stato in grado di distinguere con un eccellente tasso di discriminazione sia la coppia di bitumi A-B (PCA = 90,9%; DFA = 93,3%) (Fig. 3.27) che quella C-B (PCA = 90,3%; DFA = 96,8%) (Fig. 3.28) .



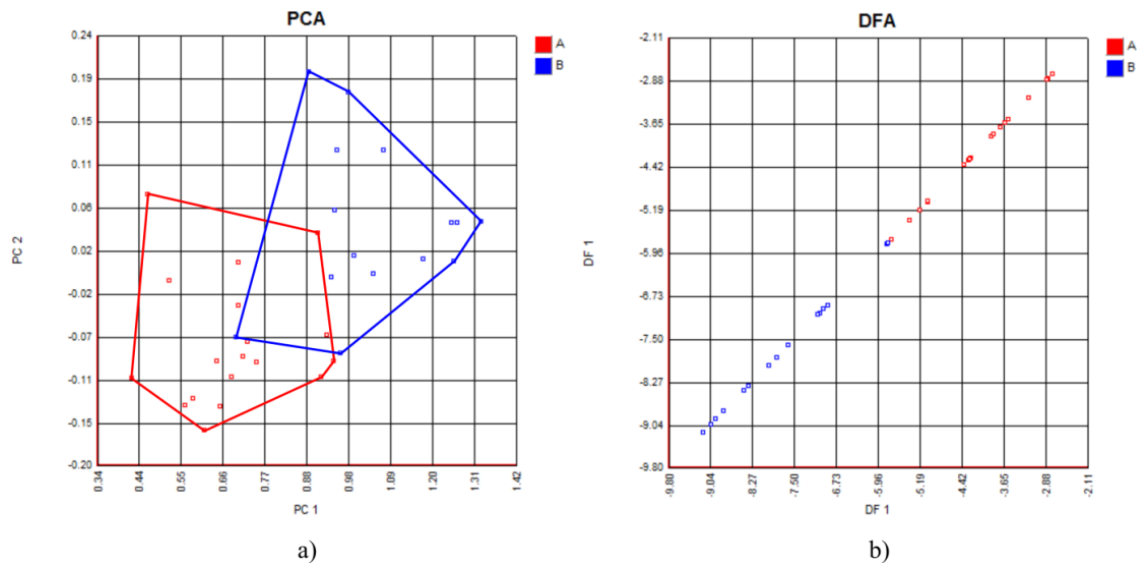


Figura 3.27 - Analisi PCA (a) e DFA (b) per i bitumi A e B

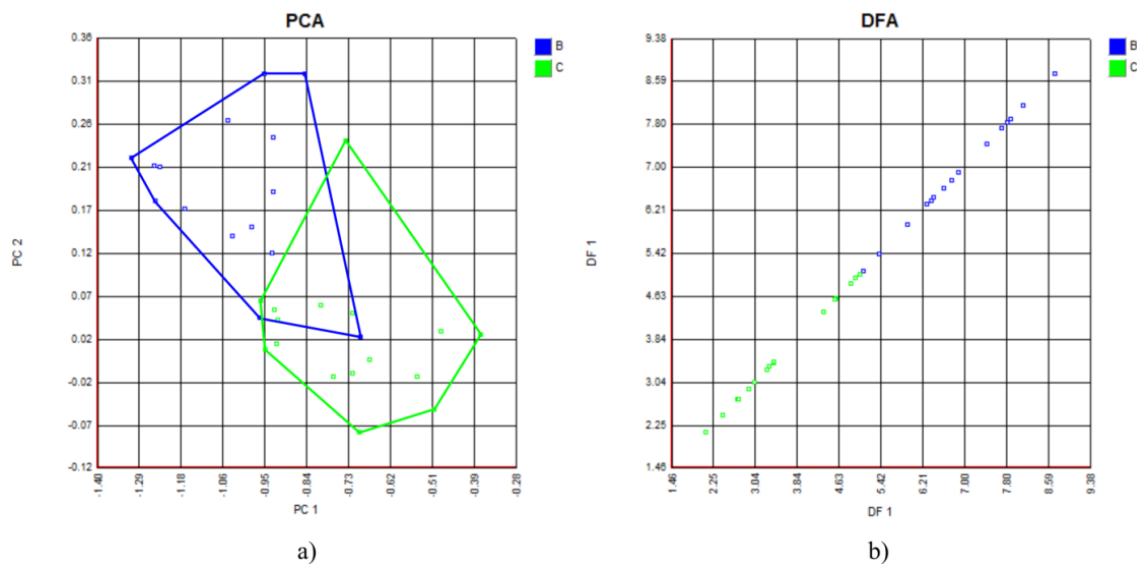


Figura 3.28 - Analisi PCA (a) e DFA (b) per i bitumi C e B

### 3.4.4 Analisi con Cyranose 320

Un tracciato di acquisizione dei 32 sensori del Cyranose 320 è rappresentato in figura 3.29. La risposta dei sensori in funzione del tempo, viene registrata anche in questo caso come variazione istantanea di conducibilità elettrica del sistema, ed è espressa come rapporto percentuale  $\Delta R/R_0 \cdot 10^6$ .

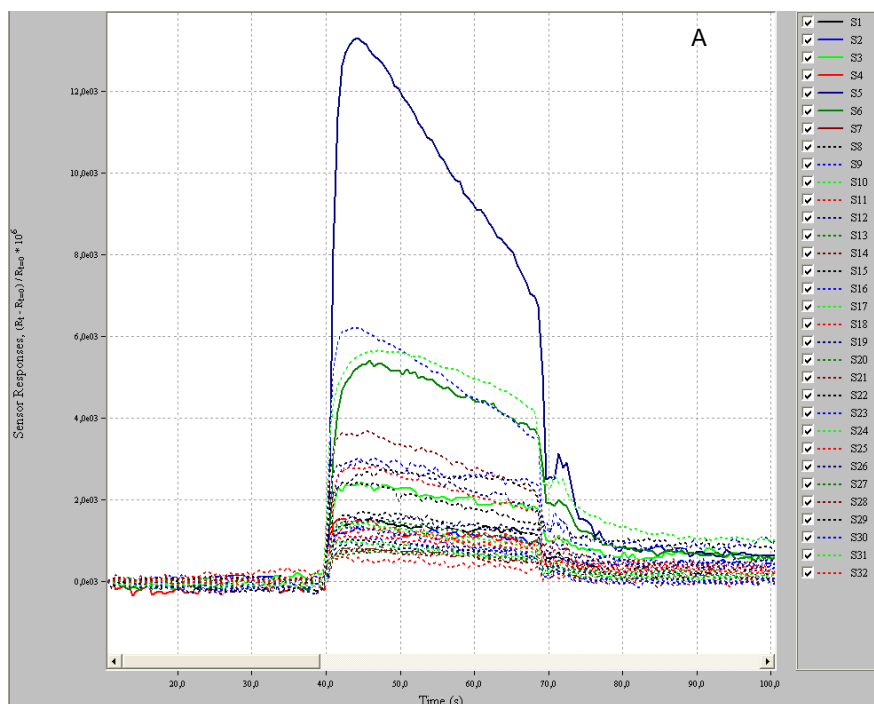


Figura 3.29 - *Fingerprint* del campione A7 con Cyranose 320

Le curve evidenziano, dopo un primo tratto sub-orizzontale registrato durante la fase di *baseline*, un rapido incremento fino al raggiungimento di un valore massimo di resistenza che si mantiene quasi costante fino al termine della fase di campionamento. Immediatamente dopo la rimozione dell'ago ha inizio la fase di desorbimento caratterizzata da vari cicli di pulizia dei sensori e del sistema pneumatico, in cui si ha un istantanea diminuzione del potenziale ed un graduale ritorno della resistività ai valori iniziali.

La risposta dei 32 sensori, espressa come valore medio dei 10 campioni del rapporto della massima variazione di resistenza registrata durante la fase di campionamento ed il valore di resistenza all'inizio dell'acquisizione ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ), può essere visualizzata attraverso un grafico a barre o istogramma. La figura 3.30 evidenzia come 6 sensori (il numero 5, 6, 26, 23, 28 e 31) abbiano interagito in modo significativo con i vapori generati dal bitume. Per confrontare l'intensità delle risposte dei sensori ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ) tra i tre bitumi si è deciso di utilizzare nuovamente una rappresentazione mediante grafico a radar dei 6 sensori maggiormente sollecitati (Fig. 3.31). Come si può notare, i 6 sensori considerati hanno fornito risposte molto simili per i bitumi A e C, che descrivono poligoni con forma e dimensione quasi coincidenti. Il poligono che caratterizza il

bitume B, circonda gli altri due: tale andamento denota una maggior interazione tra il bitume B ed i sensori del Cyranose 320.

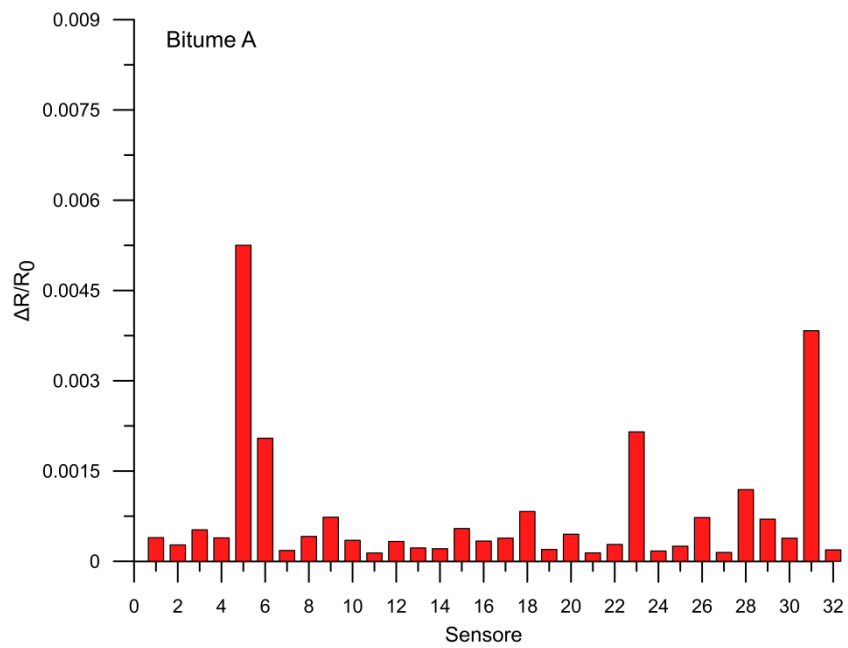


Figura 3.30a - Istogramma delle risposte medie dei 32 sensori ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ) per il bitume A

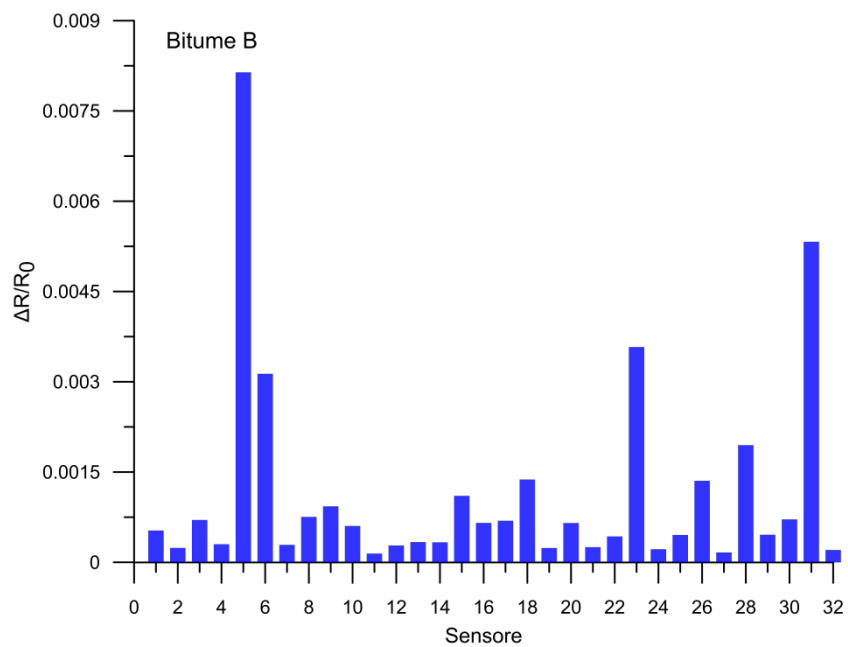


Figura 3.30b - Istogramma delle risposte medie dei 32 sensori ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ) per il bitume B

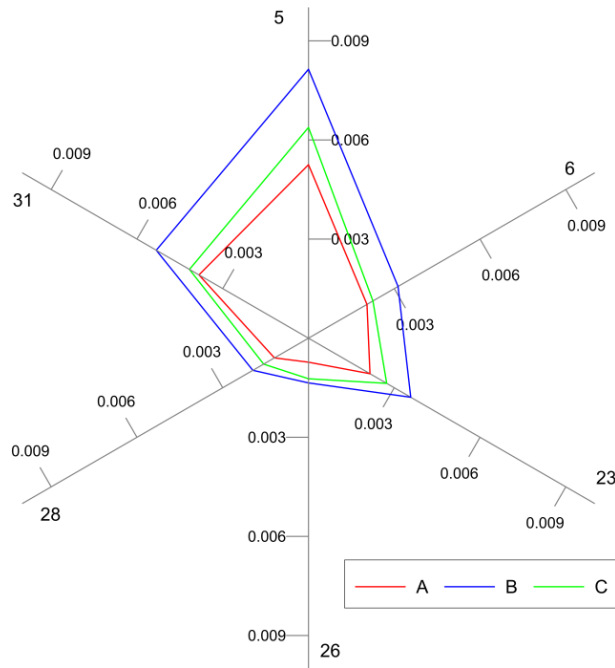


Figura 3.31 - Grafico radar delle risposte dei 6 sensori espresse come  $\Delta R_{\max}/R_0$  (valori medi)

La risposta dell'intero pool dei 32 sensori, valutata in termini di  $\Delta R_{\max}/R_0$ , è stata poi normalizzata utilizzando la varianza come parametro di standardizzazione. Sui valori normalizzati è stata quindi condotta un'analisi PCA.

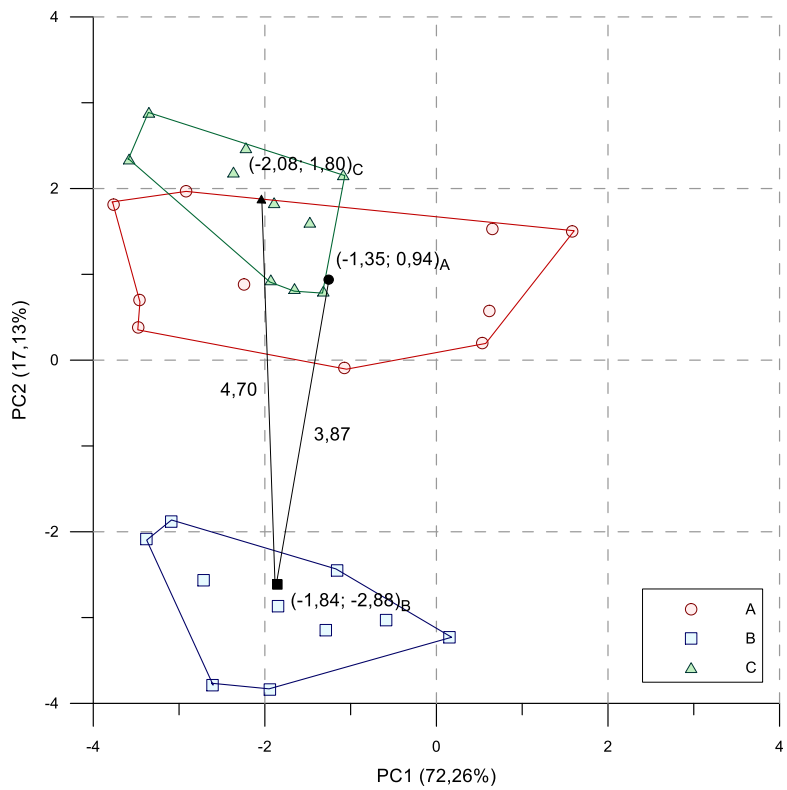


Figura 3.32 - Analisi PCA per i tre bitumi considerati contemporaneamente

La percentuale di varianza totale spiegata dalle prime due componenti principali (PC1 e PC2) è risultata essere pari al 89,39%, pertanto si è optato per una rappresentazione in un piano bidimensionale (Fig. 3.32). Anche in questo caso, lo strumento ha permesso un'eccellente discriminazione tra il bitume B e la coppia A-C. È stata infatti individuata una quasi completa sovrapposizione tra la nuvola dei punti rappresentativa dei bitumi A e C; mentre quella relativa al bitume B si è collocata in una differente regione dello spazio. La separazione tra le tre classi di bitume è stata calcolata analiticamente in termini sia di distanza euclidea ( $\overline{G_{A,B}}$ ;  $\overline{G_{C,B}}$ ) sia di distanza lungo i due assi ( $\overline{G1_{A,B}}$ ;  $\overline{G1_{C,B}}$ ) e ( $\overline{G2_{A,B}}$ ;  $\overline{G2_{C,B}}$ ) considerando come riferimento il baricentro (G1, G2) di ciascuna classe rappresentata dalla relativa dispersione di punti. I valori in figura 3.32 testimoniano come la discriminazione tra le differenti classi sia confermata dal fatto che le distanze tra i baricentri risultano essere molto maggiori rispetto alla somma delle deviazioni standard delle relative aree ( $\sigma(G12)$ ).

### 3.5 Conclusioni

Molteplici operatori dell'industria del bitume richiedono tecniche più semplici e flessibili per uno screening strumentale quasi in tempo reale di un cospicuo numero di campioni in diverse fasi del processo produttivo: ricerca e sviluppo, produzione, accettazione e soprattutto modifica con polimeri. Tale esigenza e interesse hanno portato all'idea di utilizzare un approccio basato sui sistemi olfattivi artificiali per rendere più veloce, agile ed economica la caratterizzazione dei bitumi stradali.

Lo studio ha evidenziato come questi strumenti siano effettivamente in grado di discriminare tra bitumi prodotti con differenti grezzi di partenza e di verificare la stabilità di produzione nel medesimo impianto. Questi risultati suggeriscono come il naso elettronico possa essere effettivamente utilizzato nella filiera produttiva del bitume per la definizione di un *fingerpint*, utilizzabile nelle applicazioni di controllo qualità e di monitoraggio in continuo. A differenza degli spettri di *fingerpint* definiti dalla spettrometria infrarossa, i risultati sono praticamente sovrapponibili per i tre bitumi oggetto di indagine, quelli determinati con entrambi i nasi elettronici si sono rivelati come identificativi e rappresentativi di ciascun bitume analizzato.

È opportuno sottolineare come tale discriminazione sia avvenuta già a temperatura ambiente, sul bitume in forma solida senza la necessità di procedure di pretrattamento del campione. Inoltre, il principio di funzionamento di tali strumenti è piuttosto semplice. Una volta sviluppato uno specifico protocollo operativo funzionale al materiale oggetto di studio, che funge da fase di addestramento per i sensori, lo strumento non necessita di personale qualificato consentendo una classificazione autonoma di nuovi campioni incogniti. Tali strumenti evidenziano quindi numerosi vantaggi rispetto alle tradizionali strumentazioni analitiche. Generalmente, le metodologie utilizzate per la caratterizzazione del bitume e per l'individuazione e la separazione delle frazioni SARA, tra cui anche la cromatografia TLC-FID, sono onerose, necessitano di tempi lunghi per ogni singola analisi e di personale addetto esperto. I nasi elettronici non richiedendo l'utilizzo solventi, garantiscono una sicurezza intrinseca della prova. Sono in grado di emettere un giudizio, in modo semplice ed intuitivo, in tempi celeri; proprio grazie alla rapidità delle risposte, è possibile analizzare un numero maggiormente elevato di campioni, innalzando quindi la riproducibilità delle misure e di conseguenza la certezza dei risultati emessi.

Le ottime percentuali di riconoscimento, ottenute utilizzando entrambi gli strumenti, hanno dimostrato come tale metodologia risulti una valida alternativa utilizzabile in affiancamento alle tradizionali tecniche analitiche in grado di fornire dati composizionali quantitativi. Risulta possibile sfruttare sia le potenzialità di una strumentazione da banco sia quelle di un dispositivo portatile commerciale, attualmente impiegati in ambiti lontani da quello stradale.

L'ISE Nose 2000 opera in condizioni di laboratorio con un maggior controllo delle condizioni al contorno, prevedendo l'utilizzo di aria gascromatografica come gas di trasporto. La peculiarità di tale strumentazione è quella di consentire una personale configurazione della matrice di sensori in funzione delle specifiche esigenze. Grazie all'ampia offerta di sensori disponibili in commercio con differenti livelli di sensibilità e selettività ad una vasta gamma di solventi organici ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , alcol, etc), risulterebbe possibile l'ottimizzazione di un *array* che consenta la rilevazione di specifici composti all'interno della matrice del legante bituminoso. Il Cyranose 320 racchiude invece tutti i vantaggi e gli svantaggi di una strumentazione portatile. Da un lato infatti si configura come uno dispositivo leggero e dalle piccole dimensioni in

grado di fornire, anche sul campo, in condizioni ambientali avverse, risposte analoghe a quelle di strumenti da banco. Dall'altro non consente la personalizzazione della matrice di sensori e a causa della miniaturizzazione dei sensori e di tutta la componentistica, l'accuratezza della rilevazione si riduce parzialmente.

## Riferimenti bibliografici

- Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loría-Salazar, L. (2015). *Morphological analysis of bitumen phases using atomic force microscopy*, 16, 138-152.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G.M., Harris, J., & Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 24(2), 181-198.
- Bissada, K.K.A., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., & Zhou, J. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21-28.
- Branthaver, J.F., Petersen, J.C., Robertson, R.E., Duvall, J.J., Kim, S.S., Harnsberger, P.M., T. Mill, T., Ensley, E.K., Barbour, F.A., Schabron, J.F. (1994). *Binder characterization and evaluation - Vol. 2 Chemistry*. SHRP Report A-368. National Research Council: Washington, D.C., USA.
- Capelli, L., Sironi, S., & Del Rosso, R. (2014). Electronic noses for environmental monitoring applications. *Sensors*, 14(11), 19979-20007.
- Cicchitelli, G. (1984). *Probabilità e statistica*. Maggioli Editore: Rimini.
- Corbett, L.Ű. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 41(4), 576-579.
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R. A., & Jana, A. (2015). Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – An overview. *Talanta*, 144, 329-340.
- Elseifi, M.A., Flintsch, G.W., Al-Qadi I.L. (2003). Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15(1), 32-40.
- Feng, Z.G., Wang, S.J., Bian, H.J., Guo, Q.L., & Li, X.J. (2016). FTIR and rheology analysis of aging on different ultraviolet absorber modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 115, 48-53.

- Gardner, J.W., & Bartlett, P.N. (1994). A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18(1-3), 210-211.
- Guseo, R. (2006). *Statistica*. Laterza: Roma
- Handle, F., Füssl, J., Neudl, S., Grosseegger, D., Eberhardsteiner, L., Hofko, B., Hospodka, M., Blab, R., & Grothe, H. (2016). The bitumen microstructure: a fluorescent approach. *Materials and Structures*, 49(1), 167-180.
- Huang, S.-C., & Di Benedetto, H. (2015). *Advances in asphalt materials: road and pavement construction*. Cambridge: Woodhead publishing.
- Kiani, S., Minaei, S., & Ghasemi-Varnamkhashti, M. (2016). Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3(1), 1-9.
- Koots, J.A., & Speight, J.G. (1975). Relation of petroleumresins to asphaltenes. *Fuel*, 54, 179-84.
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 42-82.
- Masson, J.F., Price, T., & Collins, P.G. (2001). Dynamics of bitumen fractions by Thin-Layer Chromatography/Flame Ionization Detection. *Energy & Fuels*, 15(4), 955-960.
- Oyekunle, L.O. (2007). Influence of Chemical Composition on the Physical Characteristics of Paving Asphalts. *Petroleum Science and Technology*, 25(11), 1401-1414.
- Patel, H.K. (2014). *The electronic nose: Artificial olfaction technology*. New Delhi: Springer India.
- Pearce, T.C., Schiffman, S.S, Nagle, H.T, & Gardner, J.W. (2003). *Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.
- Persaud, K., & Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299(5881), 352-355.
- Planche, J.P. (2014). *Insights into binder chemistry, microstructure, properties relationships-usage in the real world* (Vol. 1, pp. 13-20). Taylor and Francis - Balkema.
- Romain A-C.N.J. (2010). Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sensors and Actuators B*, 146, 502-506.
- Scott, S.M., James, D., & Ali, Z. (2006). Data analysis for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 156(3-4), 183-207.
- Silverstein R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., & Bryce, D.L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (8th Edition). John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.



- Speight, J.G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3<sup>rd</sup> Ed. New-York: Marcel Dekker.
- Speight, J.G., 2004. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, 467-477.
- Suman, M., Riani, G., & Dalcanale, E. (2007). MOS-based artificial olfactory system for the assessment of egg products freshness. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1), 40-47.
- Wilson, A.D. (2013). Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry. *Sensors*, 13(2), 2295-2348.
- Zwaardemaker, H., & Hogewind, F. (1920). On spray-electricity and waterfall electricity. *KNAW Proceedings*, 22, 429-437.



# CAPITOLO IV

## EMISSIONI GENERATE DAL RISCALDAMENTO DEL BITUME ALLE DIVERSE TEMPERATURE DI PROCESSO

### 4.1 Introduzione

Il conglomerato bituminoso a caldo (*hot mix asphalt* - HMA) è un materiale per pavimentazioni stradali, costituito da miscele accuratamente proporzionate di aggregati lapidei e filler minerali impastati con bitume, generalmente prodotto in impianti fissi o mobili a 170÷190 °C e steso a 140÷160 °C. Il raggiungimento di temperature così elevate è reso necessario per consentire un'omogenea e completa miscelazione di bitume e aggregati e per realizzare impasti caratterizzati da un'adeguata lavorabilità in opera. Oltre agli elevati livelli di consumo energetico associati a tale tecnica di produzione, l'elevato rilascio in atmosfera di composti volatili e gas serra (*greenhouse gases* - GHG) risulta essere sempre meno sostenibile sia da un punto di vista ambientale che tossicologico per la salute umana. (Almeida-Costa & Benta, 2016; Rubio et al., 2013; Ventura, Lorino & Le Guen, 2015).

Durante il processo di riscaldamento del legante, vengono generate delle emissioni definibili come una complessa miscela (idrocarburi saturi e aromatici) di aerosol, vapori e gas. La letteratura scientifica ha generalmente analizzato tali emissioni in termini di composti organici volatili (COV), con particolare attenzione agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e particolato totale (PM), che sono considerati composti pericolosi per la salute umana (IARC, 2011; Chong et al., 2014). Sono attualmente disponibili una serie di tecnologie per il loro campionamento, identificazione e quantificazione. Le

emissioni possono essere analizzate attraverso il campionamento e l'analisi in laboratorio, o direttamente utilizzando dispositivi portatili generalmente utilizzati nei controlli e monitoraggi ambientali (Gałuska et al., 2015; Gasthauer et al., 2008).

I requisiti internazionali impongono indicazioni pratiche per la valutazione delle soglie per gli impianti e di esposizione lavorativa. Gli impianti necessitano dell'approvazione delle autorità locali che sono rilasciate in funzione delle soglie di inquinanti, generalmente espresse in termini di emissione media annuale di gas serra (CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), carbonio organico totale (COT), PM e IPA (Jullien et al., 2010; Ventura, Lorino & Le Guen, 2015). Come ampiamente descritto nel capitolo I, in Italia tutti gli stabilimenti che producono emissioni in atmosfera sono assoggettati alle disposizioni contenute nel Testo Unico Ambientale (TUA) che stabilisce i valori di emissione, le prescrizioni, i metodi di campionamento e di analisi ed i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati a quelli limite. Parallelamente il Decreto Legislativo 155/2010 individua l'elenco delle sostanze per il quale è obbligatorio il monitoraggio. Sebbene la maggior parte dei COV e degli IPA sia rimossa durante il processo di produzione, alcuni residui rimangono intrappolati nella matrice bituminosa e possono essere rilasciati durante le successive fasi di stoccaggio a caldo, il trasporto e la stesa (Boczka et al., 2014).

Ai fini della tutela della salute dei lavoratori, numerose organizzazioni scientifiche nazionali e internazionali (GESTIS, 2011; IARC, 2013; NAPA & EPA, 2011) hanno fissato limiti di concentrazione di alcune sostanze aerodisperse in funzione della loro potenziale tossicità. Alcuni Paesi hanno specificato valori soglia, limite o di allarme in merito alla concentrazione di svariate sostanze tossiche aerodisperse, altri hanno definito valori di soglia unicamente per il benzo(a)pirene o per gli IPA, altri ancora applicano invece limiti generici al particolato. Generalmente, nel caso in cui i Paesi non specificano alcun limite (come l'Italia), vengono seguite le raccomandazioni proposte dalla ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*). Questi valore limite o di soglia vengono generalmente espressi in termini di media ponderata in una normale settimana lavorativa (*time weighted average - TWA*) o per concentrazione massima a cui i lavoratori possono essere esposti per un periodo di 15 minuti (*short term exposure Limit - STEL*) (IARC, 2013; Kriech & Osborn, 2014; Schreiner, 2010).

La composizione delle emissioni generate dal riscaldamento del bitume varia in modo significativo in funzione del grezzo di origine e della tipologia di bitume, mentre la temperatura rappresenta il fattore chiave per la loro quantificazione (Gasthauer et al., 2008). Il bitume si caratterizza come una miscela complessa di composti alifatici ed eterociclici, cicloalcani, idrocarburi aromatici e IPA. L'analisi elementare denota la presenza di carbonio (80-88%), idrogeno (8-12%), zolfo (0-9%), ossigeno (0-2%); azoto (0-2%) e tracce di svariati metalli, come vanadio, nickel ferro, magnesio e calcio (Lesueur, 2009; Speight, 1999). L'analisi composizionale del bitume è estremamente complessa; anche se risulta possibile definire e individuare quattro principali classi chimiche in funzione del loro peso molecolare e polarità: saturi, aromatici, resine e asfalteni, definiti con l'acronimo SARA (Corbett, 1969; Rostler, 1965). Svariate metodologie, generalmente basate su processi di estrazione con solventi, sono state sviluppate per la separazione dei bitumi in queste quattro frazioni (Bissada et al., 2016, Boysen & Schabron, 2013; Simonen et al., 2013; Handle et al., 2016). Gli operatori e gli ingegneri del settore stradale acquistano e scelgono i leganti bituminosi però sulla base di proprietà fisiche, che spesso prescindono dalla composizione chimica. Si è sviluppata quindi una tendenza comune a livello internazionale per una caratterizzazione basata sulla prestazione, definita da una serie di protocolli sperimentali volti all'ottimizzazione del comportamento del bitume nelle differenti condizioni attese in opera (Planche, 2014; SHRP, 1994).

La riduzione delle emissioni generate durante le fasi di produzione, miscelazione, trasporto e stesa rappresenta per l'industria del bitume e per i suoi operatori una problematica ancora non del tutto risolta. Recentemente, un filone di ricerca ha esaminato la possibilità di utilizzare agenti riduttori di fumi come additivi per il conglomerato bituminoso a caldo al fine di ridurre le relative emissioni (Peng & Li, 2010; Qian & Wang, 2012, Xiao et al., 2010). Il principio di funzionamento risiede nell'incremento della coesione e della stabilità molecolare al fine di ridurre il quantitativo dei composti più leggeri e volatili. I ritardanti di fiamma (melammine P-, N- e composti triazinici) sono in grado di innalzare la temperatura di rilascio dei composti volatili e di creare una pellicola trasparente sulla superficie del legante capace di limitarne l'emissione. I carboni attivi e la grafite espansa sfruttano il loro grande potenziale fisico e chimico di assorbimento e di rigonfiamento per inibire il rilascio dei

fumi. Attraverso reazioni chimo-fisiche, i polimeri (SBS, PE) sono invece in grado di sviluppare strutture reticolari capaci di trasformare i piccoli composti organici in macromolecole, limitandone la loro volatilità.

Parallelamente, una crescente pressione a livello internazionale sulla riduzione del consumo di combustibili fossili ed emissione dei cosiddetti gas serra (Protocollo di Kyoto) ha portato la comunità scientifica nel campo dei materiali per l'ingegneria stradale a sviluppare numerose nuove tecnologie per i prodotti bituminosi. Le tecniche che consentono una riduzione nelle temperatura di produzione e stesa sono riconducibili ai conglomerati tiepidi (*warm mix asphalt* - WMA), generalmente confezionati in un *range* di temperatura variabile tra i 90 e i 140 °C con un decremento di temperatura pari a circa 30°C rispetto alle tecniche tradizionali (Capitão et al., 2012; D'Angelo et al., 2008; Kheradmand et al., 2014; Rubio et al., 2012). Nonostante il grande numero di tecnologie *warm* utilizzate e riportate in letteratura, queste possono essere raggruppate in due categorie principali: processi di micro-schiumatura e modifica del bitume (Button, Estakhri & Wimsatt, 2007; Capitão et al., 2012; Kheradmand et al., 2014).

La schiuma di bitume si forma in seguito all'introduzione di piccole quantità di acqua (circa 2% in peso) che, a contatto con il bitume caldo, ne provocano un aumento volumetrico (10 - 20 volte). La formazione della schiuma garantisce l'effetto legante che si manifesta immediatamente e per contatto puntuale tra gli aggregati, garantendo, dopo la compattazione, una rapida messa in servizio (Bocci et al., 2007; Hailesilassie, Hugener, & Partl, 2015; Hurley & Prowell, 2006). La seconda alternativa prevede la miscelazione del bitume con additivi chimici o organici. Gli additivi chimici sono in grado di ridurre la temperatura di miscelazione e stesa del conglomerato bituminoso, senza alterazione delle proprietà reologiche del legante di base. Essi lavorano infatti sull'interfaccia microscopica aggregato-legante: fungono da attivanti di adesione, regolandone e riducendone le forze di attrito reciproco (Abdullah et al., 2013; Hamzah et al., 2015; Morea, Marcozzi & Castano, 2012). Gli additivi organici sono prevalentemente cere ammidiche o paraffiniche, solidi a temperatura ambiente, con un punto di fusione variabile nel range 70÷140 °C, in funzione della tipologia e composizione chimica (Merusi et al., 2013; Zaumanis, 2010). Esse consentono l'articolazione di processi *warm* basati sul miglioramento delle proprietà di flusso del legante (riduzione di viscosità) quale conseguenza di una transizione di fase delle stesse

cere alle temperature maggiormente significative per la realizzazione di pavimentazioni stradali. In questo caso si è pertanto in presenza di una vera e propria modifica del bitume di base che avviene solitamente per mezzo di cere sintetiche (Polacco et al., 2012). Indipendentemente dal processo produttivo, sono stati osservati decrementi significativi dei gas serra, dei composti organici volatili e idrocarburi policiclici aromatici sia impianto che in cantiere (Capitão et al., 2012; D'angelo et al., 2008; EAPA, 2010; Sol-Sanchez et al., 2016).

L'obiettivo di questo studio ha riguardato l'analisi delle emissioni di differenti tipologie di bitume e miscele bitume/cera per la valutazione dell'influenza della temperatura e della cera nella generazione dei fumi durante le varie fasi di costruzione delle pavimentazioni stradali.

## 4.2 Caratterizzazione dei materiali

L'analisi sperimentale ha previsto l'utilizzo di tre bitumi (penetrazione 70/100) raffinati con metodologia *visbreaking*, denominati nel seguito come B, C e D. Il bitume C è stato prodotto raffinando un grezzo estratto nel Mare Adriatico; mentre i bitumi B e D sono stati ottenuti in due differenti raffinerie a partire da due differenti grezzi provenienti dal Medio Oriente. La tabella 4.1 riassume le caratteristiche convenzionali dei bitumi analizzati: penetrazione a 25 °C (EN 1426:2015) e punto di rammollimento o temperatura di palla anello (EN 1427:2015).

Tabella 4.1 - Caratteristiche convenzionali dei bitumi analizzati

Parametro	Unità di misura	Bitume		
		B	C	D
Penetrazione (25 °C)	0.1 mm	84	75	86
Punto di rammollimento	°C	46,4	49,6	46,2

A partire dai tre bitumi di base, sono state confezionate delle miscele binarie bitume/cera ottenute aggiungendo al bitume un quantitativo di cera pari al 3% in peso.

Le miscele bitume/cera sono state etichettate utilizzando un acronimo alfanumerico formato da tre caratteri: la prima lettera rappresenta il bitume di base, mentre il numero e la seconda lettera indicano rispettivamente il tenore e la tipologia di cera aggiunta.

Sono state utilizzate due differenti tipologie di cera, definite nel seguito come M e S.

La cera M (Asphaltan B<sup>®</sup> - cera Montan con amidi degli acidi grassi Clariant) si configura come una cera semi-sintetica ottenuta tramite processo di raffinazione di cere tipo Montan derivate da depositi fossili di sostanze vegetali ricchi di lignite.

La cera S può essere definita come un sottoprodotto del processo Fischer-Tropsch (FT) utilizzato per la produzione di idrocarburi liquidi per sintesi di carbone o gas naturale. Tale cera (cera Sasobit<sup>®</sup> Sasol) risulta essere formata quindi da idrocarburi alifatici ad alto peso molecolare (circa 1600 g/mol) caratterizzati da lunghe catene (C<sub>40</sub> - C<sub>120</sub>) e cristalli di piccola dimensione.

Le miscele sono state confezionate con metodologia standardizzata, che prevede la miscelazione dei due componenti alla temperatura di 160 ± 5 °C e successiva omogeneizzazione per 15 minuti ad elevato sforzo di taglio.

### **4.3 Metodi**

L'analisi delle emissioni generate dal bitume ha previsto un programma sperimentale organizzato in due fasi. Preliminarmente è stato condotto uno studio delle caratteristiche composizionali del legante allo stato solido attraverso una tecnica cromatografica (TLC-FID). Successivamente sono state generate, in laboratorio in condizioni controllate (spazio di testa in contenitori ermetici), emissioni di bitume a differenti temperature riconducibili a quelle registrate durante la produzione e la stesa di conglomerati bituminosi a caldo e tiepidi (*range* 90°-200 °C). La temperatura di 90°C è stata individuata come limite inferiore riportato in letteratura nelle applicazioni dei conglomerati tiepidi, mentre quella di 200 °C rappresenta una situazione limite superiore riscontrabile in impianto in seguito a processi di sovrariscaldamento del legante. Lo spazio di testa così generato è stato oggetto di un'analisi qualitativa e semi-quantitativa dei composti organici volatili e degli idrocarburi policiclici aromatici mediante gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) e fotoionizzazione (PI).

#### **4.3.1 Analisi del legante bituminoso**

##### ***4.3.1.1 Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma***

L'individuazione delle frazioni SARA del bitume e nelle miscele bitume/cera è avvenuta attraverso la tecnica TLC-FID con lo strumento Iatroscan MK-5: TLC-FID



analyzer (Iatron Laboratories Inc.). Una soluzione di 0,10 g di bitume (o bitume/cera) in 5 mL di diclorometano è stata spottata sui *chromarod* con una siringa Hamilton a tenuta di gas da 1  $\mu\text{L}$ . La separazione è avvenuta attraverso un processo di sviluppo a tre fasi. I saturi vengono eluiti con eptano, gli aromatici con una soluzione di toluene e eptano (80:20 in volume) e le resine con una soluzione di diclorometano e metanolo (95:5 in volume): la frazione asfaltenica maggiormente polare rimane nel punto di spottaggio. Al termine della fase di separazione, i *chromarod* sono stati scansionati (30 sec/scan) con una fiamma idrogeno/aria: flusso idrogeno pari a 160  $\text{mL min}^{-1}$  e flusso aria di 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Per ogni tipologia di bitume e miscela bitume/cera, sono stati analizzati 20 *chromarod* ed è stata calcolata la media delle misurazioni.

### **4.3.2 Analisi delle emissioni del bitume**

#### **4.3.2.1 Gascromatografia-spettrometria di massa**

La gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS), ovvero la tecnica analitica che prevede l'utilizzo di un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa, ha permesso una caratterizzazione qualitativa e semi-quantitativa delle sostanze presenti nella matrice gassosa generata dopo il riscaldamento a diverse temperature del bitume vergine e modificato con le cere.

La gascromatografia si basa sulla diversa ripartizione di diverse sostanze tra una fase stazionaria (film sottile distribuito sulla parete interna della colonna capillare) ed una fase mobile (gas di trasporto), in funzione dell'affinità di ogni sostanza con la fase stazionaria. La separazione e l'identificazione dei componenti di una miscela gassosa si suddivide in tre fasi principali: iniezione del campione nel GC (nell'iniettore), separazione del campione in singoli componenti (nella colonna) e identificazione dei composti (nel rilevatore). La spettrometria di massa è invece una tecnica di delucidazione strutturale basata sulla ionizzazione di una molecola e sulla sua successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica ( $m/z$ ), che vengono rilevati da un detector. Nello specifico è stato utilizzato un gascromatografo HP 6890 Series Plus (Agilent Technologies) accoppiato ad uno spettrometro di massa MSD 5973 (Agilent Technologies) (Fig. 4.1).



Figura 4.1 - Gascromatografo HP 6890 Series Plus e spettrometro di massa MSD 5973 (Agilent Technologies)

La generazione dello spazio di testa è avvenuta utilizzando un autocampionatore PAL COMBI-xt (CTC Analytic GC). Un campione di  $0,120 \pm 0,002$  g è stato inserito all'interno di un fiala in vetro da 10 mL e scaldato a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 200 °C) per 15 min, fissando una velocità dell'agitatore pari a 250 rpm. Infine, 1 mL dello spazio di testa è stato campionato con una siringa a tenuta di gas e inviato nel gascromatografo da un iniettore PTV (a temperatura programmabile), mantenuto ad una temperatura di 270 °C, in modalità *splitless*. L'elio (flusso =  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ ) è stato utilizzato come gas di trasporto. La separazione è avvenuta in una colonna capillare MDN-5S ( $L = 30 \text{ m}$ ;  $\phi_{\text{int}} = 0,25 \text{ mm}$ ; spessore fase stazionaria ( $df$ ) =  $0,25 \mu\text{m}$ ), adottando uno specifico programma termico: 50 °C per 1 min, riscaldamento fino a 300 °C con una rampa di  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , 300 °C per 4 min. La temperatura della sorgente e della linea di trasporto è stata mantenuta costante rispettivamente pari a 150 °C e 280 °C. Il campione, in uscita dal sistema GC, è stato ionizzato nello spettrofotometro, in cui il fascio di elettroni viene prodotto da una sorgente ionica ad impatto elettronico (*electronic impact* - EI) con un'energia di ionizzazione pari a 70 eV. L'acquisizione del segnale e il trattamento dei dati è avvenuto con il sistema di analisi dei dati HP Agilent ChemStation. Sono state condotte tre misure indipendenti per ciascuna tipologia di miscela considerata ad ogni temperatura.

#### 4.3.2.2 Fotoionizzazione

Per valutare e quantificare le potenziali emissioni del bitume e delle miscele bitume/cera si è deciso di sfruttare la tecnica della fotoionizzazione. Nello specifico è stato utilizzato il PhoCheck Tiger (ion Science) (Fig. 4.2), strumento portatile generalmente impiegato per la rilevazione in tempo reale della concentrazione di composti organici volatili (COV) (Galuska et al., 2015; Hori et al., 2015; RAE System, 2013). Il dispositivo sfrutta la luce emessa da una lampada Krypton (10,6 eV) con energia fotonica nella regione dell'ultravioletto da vuoto per ionizzare molecole di sostanze chimiche in stato di gassoso o di vapore.



Figura 4.2 - PhoCheck Tiger (ion Science)

L'energia necessaria a rimuovere un elettrone (potenziale di ionizzazione o IP) varia da elemento a elemento, tuttavia si avrà ionizzazione solo per elementi che hanno un potenziale di ionizzazione minore dell'energia di ionizzazione della sorgente ultravioletta. L'utilizzo di una lampada da 10,6 eV ha permesso l'individuazione della maggior parte dei COV presenti nelle emissioni generate dal bitume, escludendo il contributo di vapore acqueo, ossigeno e anidride carbonica che presentano un potenziale di ionizzazione maggiore. Gli ioni, prodotti dalla reazione dell'analita con i fotoni dei raggi UV, migrano attraverso il collettore, attirati dall'elettrodo corrispondente, e producono una corrente direttamente proporzionale alla concentrazione dei composti volatili. Questa corrente, amplificata, è inviata a un microprocessore di lettura

analogico. Un chip permette di calcolare, a partire dal segnale registrato dal sensore PID, la concentrazione dei gas in base alla calibrazione sull'isobutilene.

L'analisi di fotoionizzazione è stata condotta sullo spazio di testa generato, all'interno di *vials* in vetro da 50 mL opportunamente sigillati (tappo in butile e ghiera metallica), dal riscaldamento per 20 minuti di un campione di legante di  $3,000 \pm 0,005$  grammi a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 180°C). Lo spazio di testa è stato aspirato e pompato (flusso  $220 \text{ mL min}^{-1}$ ) nella camera di ionizzazione dello strumento in cui è posizionata la lampada ed il sensore PID. La procedura di campionamento ha previsto l'utilizzo di un tubicino flessibile collegato ad un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90 \text{ mm}$ ;  $L = 35 \text{ mm}$ ) per raccogliere e convogliare le emissioni (Fig. 4.2). La concentrazione di ogni campione, espressa in ppm, è riferita alla somma di 10 letture registrate consecutivamente in 10 secondi (1 per sec).

## 4.4 Risultati

### 4.4.1 Analisi TLC-FID

L'analisi delle frazioni SARA ha evidenziato similitudini tra la composizione macromolecolare dei bitumi B e L rispetto al bitume C (Tab. 4.2), soprattutto se valutata in termini di peso molecolare dei composti (Ecker, 2001; Lesueur, 2009).

Il bitume C ha mostrato un elevato tasso di afaleni (22,8%), rappresentati da macromolecole con configurazioni strutturali del tipo aromatico ed eterociclico fortemente polari e caratterizzate da un elevato peso molecolare ( $800\text{-}3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Speight, 2004). Inoltre questo bitume ha mostrato una minor quantità di composti appartenenti alle frazioni con peso molecolare inferiore, ovvero saturi ( $470\text{-}880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e aromatici ( $570\text{-}980 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). I saturi sono prevalentemente caratterizzati da catene lineari e ramificate di idrocarburi alifatici e da un minor tenore di composti alchil-naftenici e alchil-aromatici. Gli aromatici, definiti anche aromatici naftenici, comprendono i composti aromatici e idrocarburi paraffinici e naftenici (Corbett, 1967; Lesueur, 2009). Il contenuto delle resine è risultato essere molto simile in tutti e tre i bitumi. Tale frazione contiene composti con un peso molecolare relativamente alto ( $800\text{-}2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e sono generalmente caratterizzati dalla presenza di gruppi polari

contenenti principalmente carbonio e ossigeno, ma anche zolfo e azoto (Claudy et al., 1992).

Tabella 4.2 - Frazioni SARA dei bitumi analizzati: media e deviazione standard (n = 20)

Bitume	Saturi [%]	Aromatici [%]	Resine [%]	Asfalteni [%]
B	5,2 (0,4)	52,6 (2,7)	26,6 (1,7)	15,6 (1,2)
B-3M	5,9 (0,2)	45,1 (2,7)	27,7 (1,3)	21,3 (1,7)
B-3S	5,1 (0,4)	48,3 (2,1)	26,4 (1,5)	20,2 (1,1)
C	5,8 (0,2)	45,5 (1,6)	25,9 (0,6)	22,8 (1,1)
C-3M	6,0 (0,4)	40,6 (1,4)	25,5 (0,9)	27,9 (1,4)
C-3S	5,9 (0,3)	41,9 (1,5)	25,7 (0,7)	26,5 (1,1)
D	2,3 (0,2)	55,3 (2,0)	25,5 (1,8)	16,9 (0,7)
D-3M	2,4 (0,3)	47,3 (2,2)	26,6 (1,3)	23,9 (1,5)
D-3S	2,8 (0,4)	47,1 (2,3)	27,2 (1,4)	22,9 (1,2)

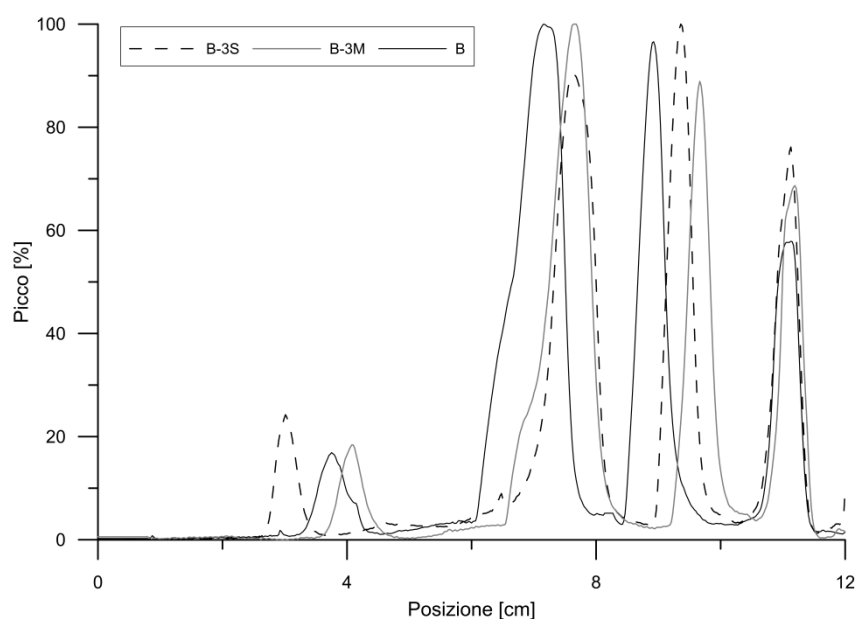


Figura 4.3 - Cromatogrammi TLC-FID relativi al bitume B e alle miscele B-3M e B-3S

In riferimento ai bitumi modificati con le cere, si è notato come l'aggiunta della cera abbia sempre provocato un incremento della frazione degli asfalteni a spese di quella degli aromatici (Tab. 4.2). È necessario sottolineare però come le cere siano insolubili in tutti i solventi utilizzati nella cromatografia: è pertanto probabile che durante il processo di separazione non siano state eluite rimanendo nella posizione di spottaggio e venendo quindi computate nella frazione asfaltenica. A titolo di esempio viene riportata in figura

4.3 la sovrapposizione di tre cromatogrammi relativi al bitume B puro e modificato con entrambe la cere (B-3M e B-3S).

#### 4.4.2 Analisi GC-MS

Il segnale generato dal rivelatore GC-MS viene diagrammato in funzione del tempo (tempo di ritenzione - tR), fissando come zero l'istante in cui il campione è stato immesso nella colonna, per formare il cromatogramma, che si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza (Figg. 4.4-4.7). Dal tempo di ritenzione (tR) di ogni picco è stato possibile dedurre l'identità del composto eluito (valutata rispetto alla libreria Wiley 275); mentre dall'analisi dell'area e dell'altezza dei picchi è stato possibile determinare le quantità dei vari composti presenti nel campione analizzato (*abundance*).

L'analisi dello spazio di testa ha evidenziato e confermato come sia la temperatura il fattore preponderante nell'entità delle emissioni durante il riscaldamento del legante bituminoso, consentendo al contempo di individuare una gerarchia di comparsa dei composti organici volatili.

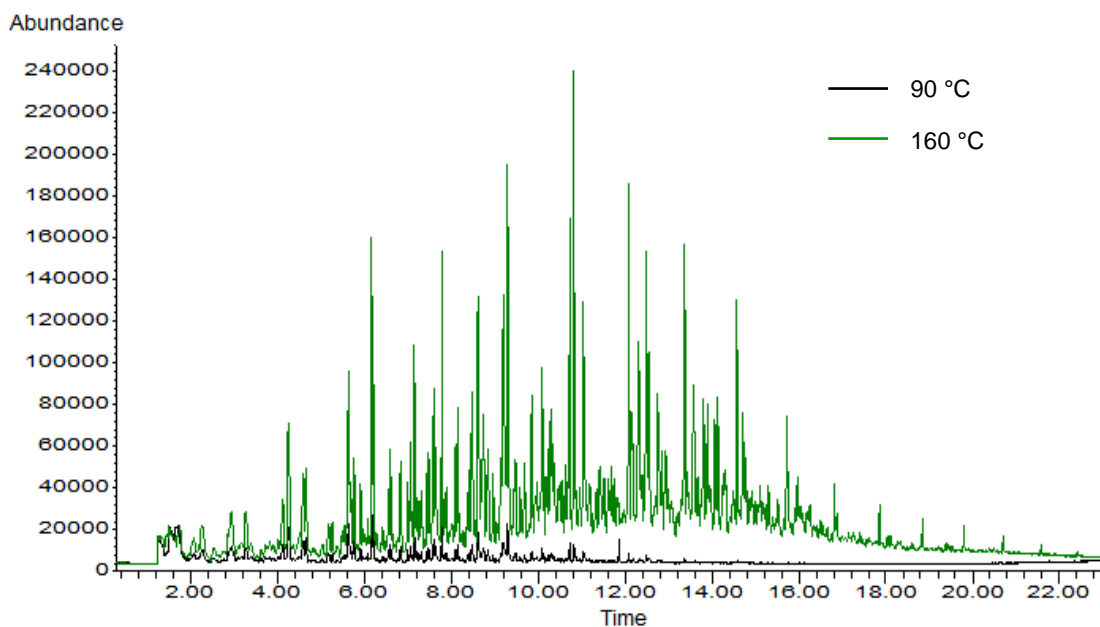


Figura 4.4 - Cromatogrammi GC-MS riferiti al bitume D a 90°C (nero) e 160°C (verde)

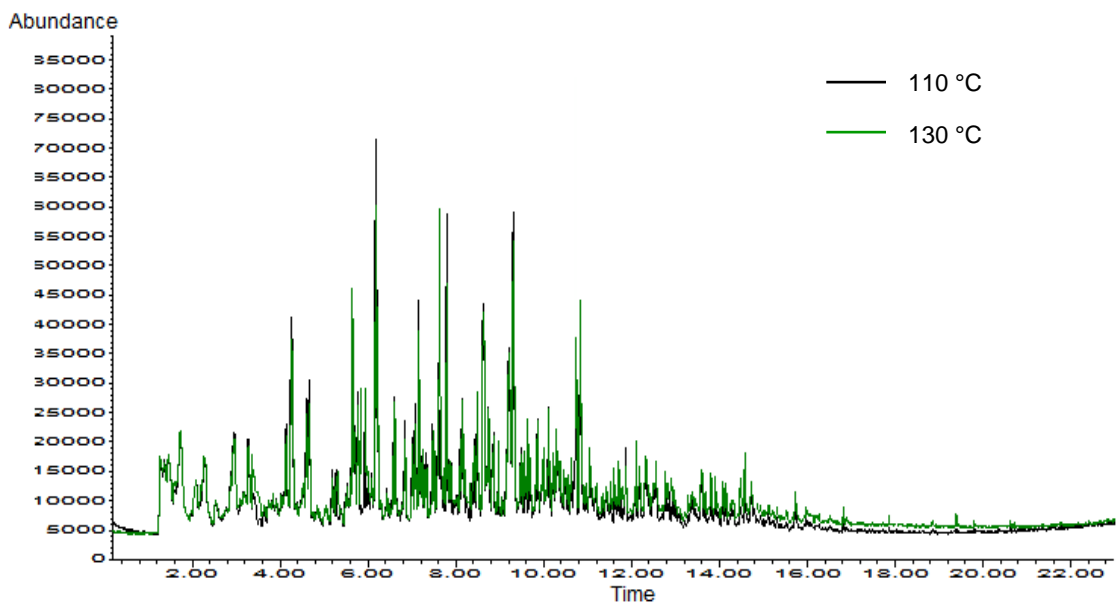


Figura 4.5 - Cromatogrammi GC-MS riferiti al bitume D a 110°C (nero) e 130°C (verde)

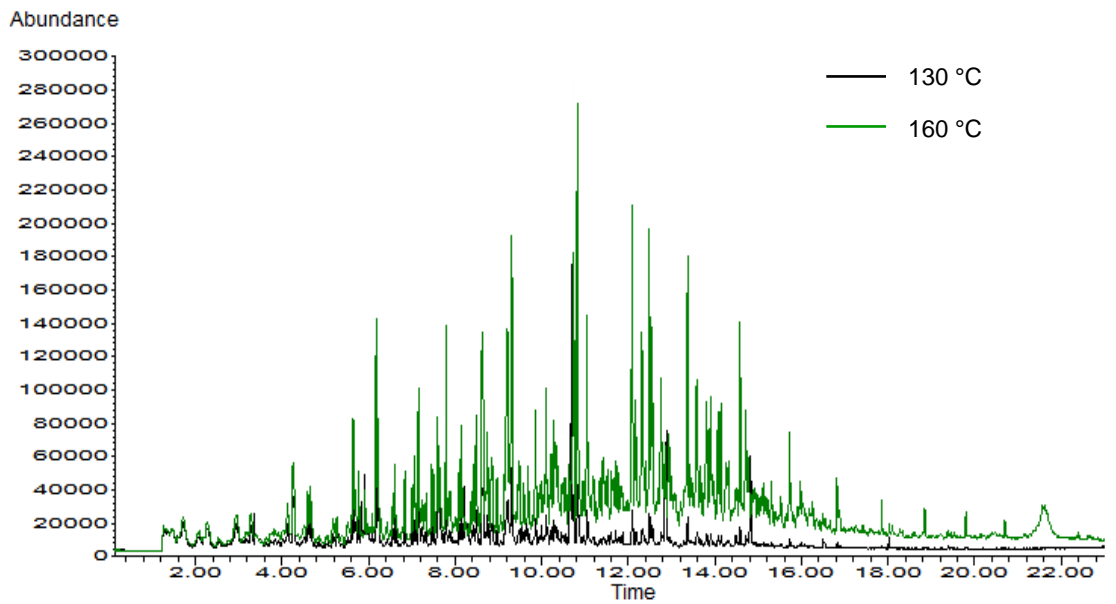


Figura 4.6 - Cromatogrammi GC-MS riferiti al bitume D a 130°C (nero) e 160°C (verde)

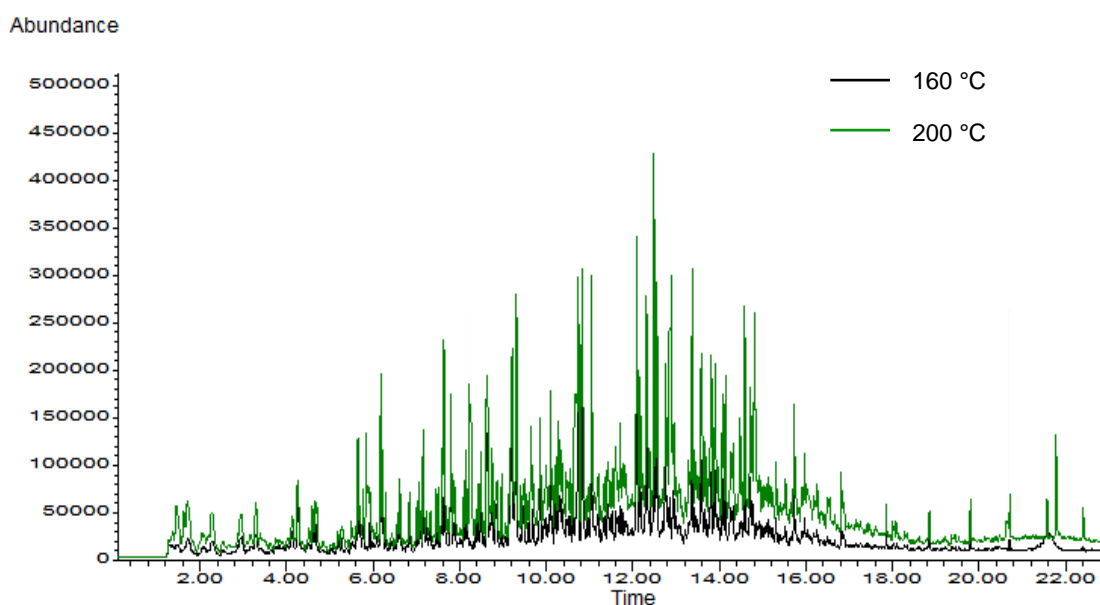


Figura 4.7 - Cromatogrammi GC-MS riferiti al bitume D a 160°C (nero) e 200°C (verde)

I cromatogrammi registrati alle diverse temperature (Figg. 4.4-4.7) hanno infatti mostrato un incremento significativo nella risposta GC con l'aumentare della temperatura: unica eccezione è stata rappresentata dalla transizione termica tra i 110° C e i 130 °C in cui non si sono registrate differenze significative nell'intensità dei picchi (Fig. 4.5). Inoltre, l'individuazione dei composti meno volatili e più altobollenti è stata possibile unicamente per temperature pari o maggiori di 160 °C. Un andamento del tutto analogo è stato riscontrato anche per le miscele bitume/cera.

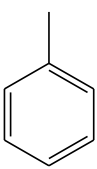
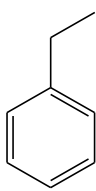
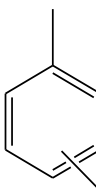
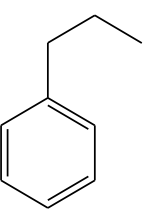
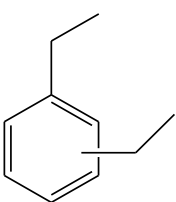
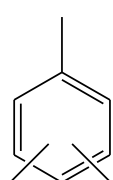
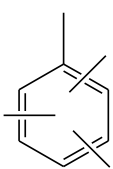
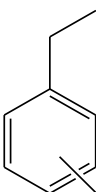
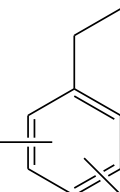
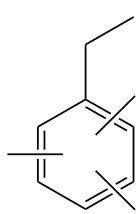
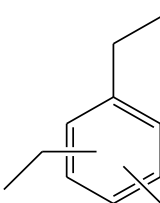
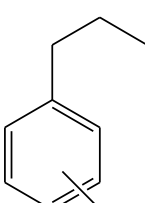
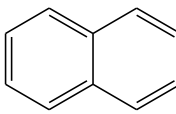
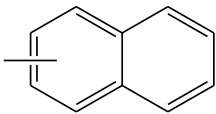
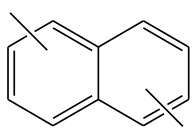
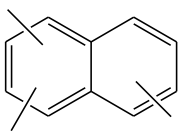
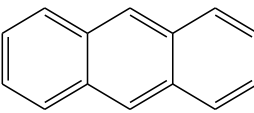
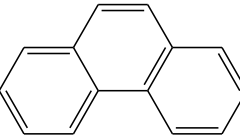
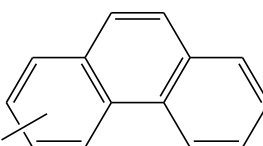
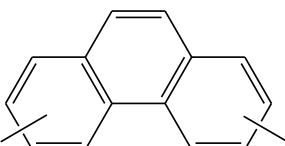
È stata individuata in tutti i campioni analizzati una complessa miscela di composti alifatici (circa 200), tra cui idrocarburi lineari e ramificati, alcani ciclici, idrocarburi aromatici e composti eterociclici contenenti principalmente zolfo. Più precisamente, tra gli IPA sono stati riconosciuti il naftalene, il metil-, dimetil- e trimetil-naftalene, il fenantrene, l'antracene, il metil- e dimetil-fenantrene.

Il gruppo degli IPA eterociclici contenente zolfo è rappresentato da composti tiofenici come il dimetil-, dietil-, trimetil-benzo[b]tiofene, metil- e dimetil-nafto[2,3-b]tiofene, metil- e dimetil-dibenzotiofene; mentre il toluene, etil-benzene, xilene, propil-benzene, dietil-, tretil- e tetrametil-benzene, etil-metil-metil/dimetil/trimetil-benzene, dietil-metil-benzene e metil-propil-benzene sono stati individuati come i principali composti della famiglia degli idrocarburi monoaromatici sostituiti. La tabella 4.3 presenta un quadro



non esaustivo dei principali composti rintracciati nello spazio di testa di bitumi, ordinati per tipologia in funzione del loro peso molecolare (PM).

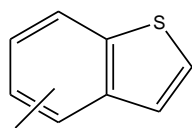
Tabella 4.3 - Principali composti rintracciati nello spazio di testa dei bitumi

<b><u>Idrocarburi monoaromatici sostituiti</u></b>					
					
Toluene PM = 92 g/mol	Ethil-benzene PM = 106 g/mol	Xilene PM = 106 g/mol	Propil-benzene PM = 120 g/mol	Diethyl-benzene PM = 134 g/mol	Trimetil-benzene PM = 120 g/mol
					
Tetrameti-benzene PM = 134 g/mol	Etil-dimetilbenzene PM = 134 g/mol	Etil-trimetilbenzene PM = 148 g/mol	Dietil-metilbenzene PM = 148 g/mol	Etil-dimetilbenzene PM = 134 g/mol	Propil-metilbenzene PM = 134 g/mol
<b><u>Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)</u></b>					
					
Naftalene PM = 128 g/mol	Metil-naftalene PM = 142 g/mol	Dimetil-naftalene PM = 156 g/mol	Trimetil-naftalene PM = 170 g/mol		
					
Antracene PM = 178 g/mol	Fenantrene PM = 178 g/mol	Metil-fenantrene PM = 192 g/mol	Dimetil-fenantrene PM = 206 g/mol		

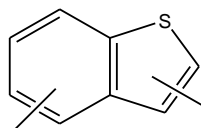
---

### Idrocarburi policiclici aromatici eterociclici-S

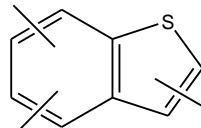
---



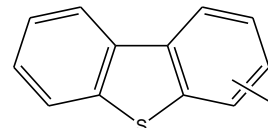
Metil-benzo[b]tiofene  
PM = 148 g/mol



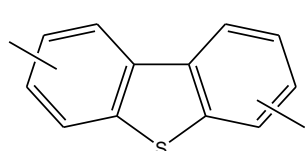
Dimetil-benzo[b]tiofene  
PM = 162 g/mol



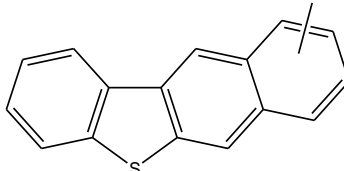
Trimetil-benzo[b]tiofene  
PM = 176 g/mol



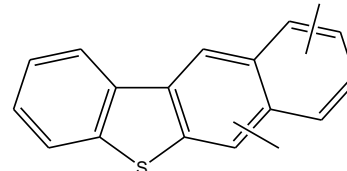
Metil-dibenzotiofene  
PM = 198 g/mol



Dimetil-dibenzotiofene  
PM = 212 g/mol



Metil-nafto[2,3-b]tiofene  
PM = 248 g/mol



Dimetil-nafto[2,3-b]tiofene  
PM = 262 g/mol

---

### Idrocarburi alifatici (principali catene)

---

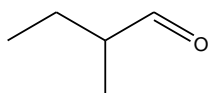


$$4 \leq n \leq 21$$

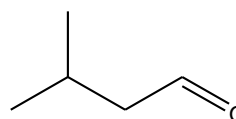


$$4 \leq n \leq 21$$

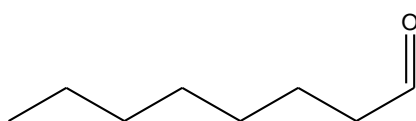
### Aldeidi



2-metilbutanale  
PM = 86 g/mol



3-metilbutanale  
PM = 86 g/mol



Octanale  
PM = 128 g/mol

---

Al fine di rappresentare le differenti classi di analiti riscontrate nelle emissioni alcuni composti sono stati utilizzati come riferimento: toluene (tR: 2,93 min), ottano (tR: 3,28 min), trimetil-tiofene (tR: 5,99), dietil-benzene (tR: 7,01), naftalene (tR: 9,22), metil-naftalene (tR: 11,05), tetradecano (tR: 12,10), metil-nafto-tiofene (tR: 17,83), dimetil-dibenzo-tiofene (tR: 18,61) e docosano (tR: 20,69).

L'analisi multivariata della varianza (MANOVA) ha evidenziato la presenza di differenze significative tra i valori medi delle risposte relative ai composti target in

funzione della temperatura. La tabella 4.4 mostra i risultati del test t di Bonferroni sulle risposte GC medie dei 10 composti selezionati per la valutazione di differenze statisticamente significative tra le risposte relative al bitume D alle differenti temperature. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche per gli altri bitumi e le miscele bitume/cera. Come indicazione generale, è possibile osservare come si possa individuare un rapporto incrementale di emissione totale riferita a questi 10 composti pari a 15 passando dai 90 ai 200 °C e pari a 3,5 passando dai 130°C ai 160°C.

Tabella 4.4. t-test di Bonferroni: confronto delle risposte medie (area dei picchi GC) per i composti target emessi dal bitume D a 90, 110, 130, 160 e 200 °C (n = 3).

Composto	Area ± deviazione standard				
	90°C	110°C	130°C	160°C	200°C
<b>Toluene</b> (tR: 2.93 min)	113100 ±3500 <sup>a</sup>	204000 ±2700 <sup>b</sup>	201000 ±3600 <sup>b</sup>	310000 ±4800 <sup>c</sup>	364000 ±8300 <sup>d</sup>
<b>Ottano</b> (tR: 3.28 min)	36500 ±1800 <sup>aI</sup>	74600 ±1500 <sup>bI</sup>	69000 ±1400 <sup>bI</sup>	105200 ±800 <sup>cI</sup>	140100 ±4100 <sup>dI</sup>
<b>Trimetil-tiofene</b> (tR: 5.99 min)	6130 ±330 <sup>aII</sup>	13870 ±570 <sup>bII</sup>	13390 ±850 <sup>bII</sup>	42800 ±1900 <sup>cII</sup>	41500 ±2500 <sup>cII</sup>
<b>Dietil-benzene</b> (tR: 7.01 min)	10770 ±520 <sup>aIII</sup>	25200 ±2200 <sup>bIII</sup>	23700 ±1400 <sup>bIII</sup>	88200 ±2100 <sup>cIII</sup>	90100 ±3400 <sup>cIII</sup>
<b>Naftalene</b> (tR: 9.22 min)	66900 ±4100 <sup>aIV</sup>	206350 ±520 <sup>bIV</sup>	209360 ±950 <sup>bIV</sup>	1000000 ±20000 <sup>cIV</sup>	1230000± 71000 <sup>dIV</sup>
<b>Metil-naftalene</b> (tR: 11.05 min)	35500 ±2000 <sup>aV</sup>	126200 ±3600 <sup>bV</sup>	134400 ±1200 <sup>bV</sup>	977000 ±38000 <sup>cV</sup>	1320000± 146000 <sup>dV</sup>
<b>Tetradecano</b> (tR: 12.10 min)	11500 ±730 <sup>aVI</sup>	52500 ±1000 <sup>bVI</sup>	54500 ±2600 <sup>bVI</sup>	621000 ±9000 <sup>cVI</sup>	752000 ±15000 <sup>dVI</sup>
<b>Metil-naftotiofene</b> (tR: 17.83 min)	n.r.	n.r.	n.r.	23300 ±600 <sup>cVII</sup>	44700 ±2100 <sup>dVII</sup>
<b>Dimetil-dibenzo-tiofene</b> (tR: 18.61 min)	n.r.	n.r.	n.r.	23300 ±720 <sup>cVIII</sup>	32310 ±970 <sup>dVIII</sup>
<b>Docosano</b> (tR: 20.69 min)	n.r.	n.r.	n.r.	41100 ±600 <sup>aIX</sup>	116700 ±4400 <sup>bIX</sup>

Lettere uguali: assenza di differenze significative tra i valori medi

Lettere diverse: presenza di differenze significative tra i valori medi

n.r.: non rilevato

In accordo con i risultati ottenuti dall'analisi TLC-FID e quindi alle considerazioni proposte in merito alla composizione macromolecolare dei bitumi in relazione al peso molecolare delle varie frazioni, sono stati riscontrati differenti profili cromatografici (Figg. 4.8 e 4.9).

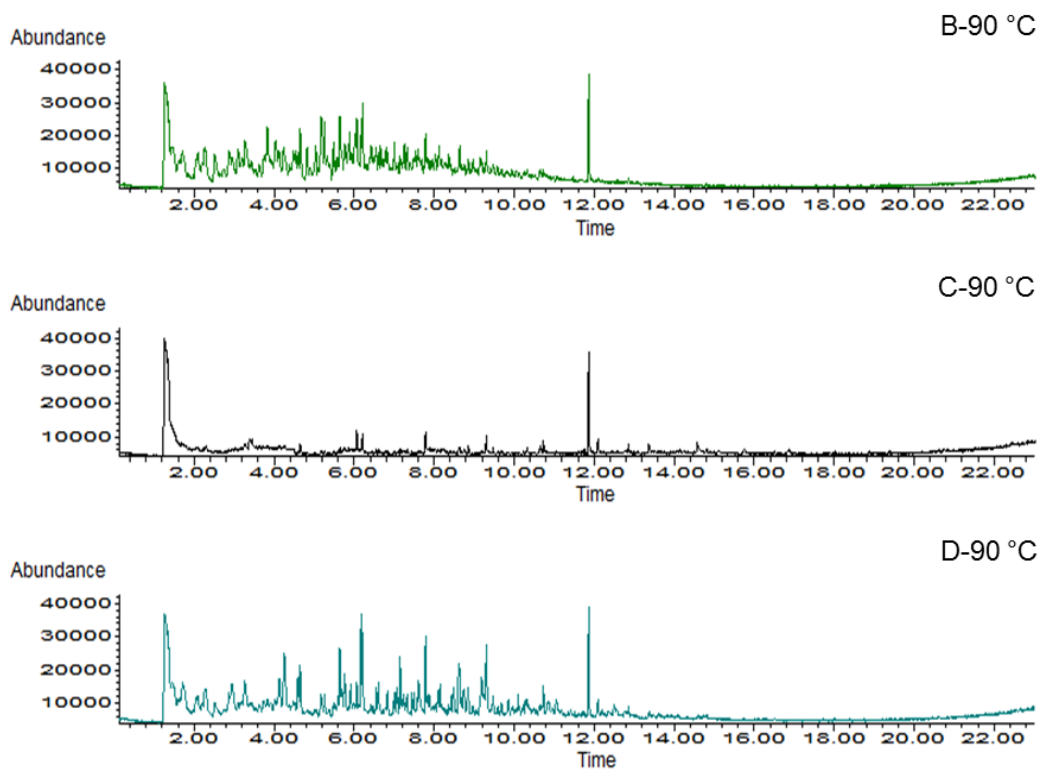


Figura 4.8 - Cromatogrammi GC-MS riferiti ai tre bitumi a 90°C

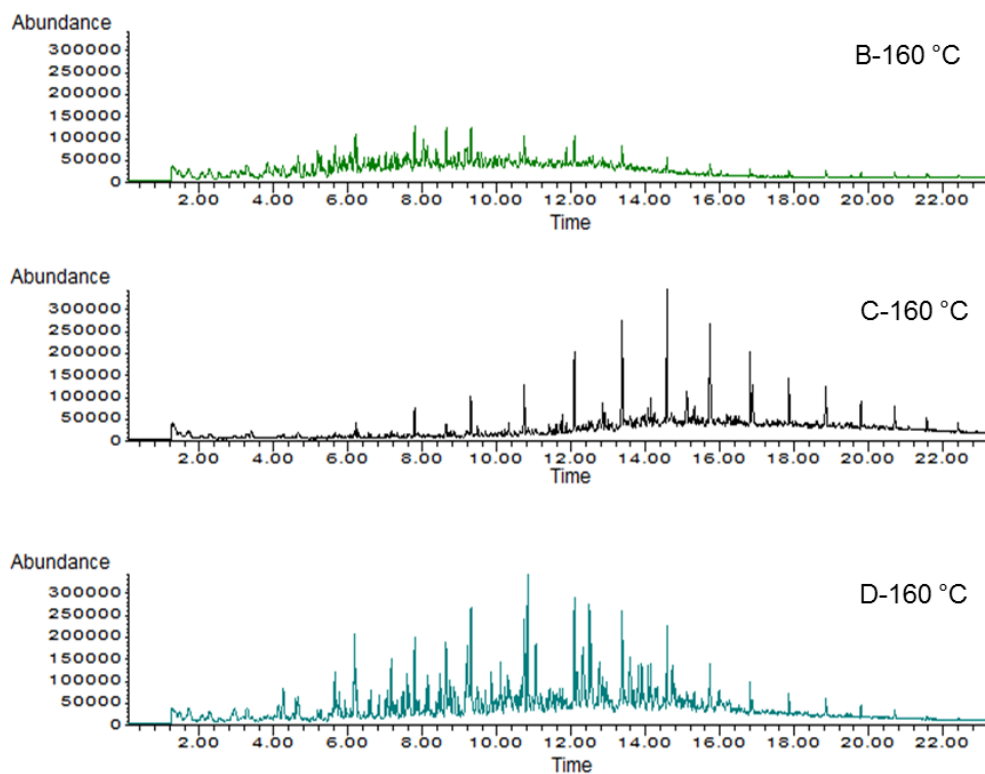


Figura 4.9 - Cromatogrammi GC-MS riferiti ai tre bitumi a 160°C

Più precisamente, il bitume C caratterizzato da un tenore di asfaltini piuttosto elevato ha evidenziato una risposta GC nettamente più debole nella regione dei composti maggiormente volatili e segnali più intensi nella regione degli idrocarburi lineari C<sub>14</sub> - C<sub>24</sub>, soprattutto alle temperature più elevate.

Per quanto concerne le miscele bitume/cera è stato possibile dimostrare come l'aggiunta di entrambe le cere abbia provocato una marcata riduzione delle emissioni gassose. Sono state infatti osservate differenze significative nei profili gascromatografici tra i bitumi vergini e quelli additivati con le cere, con un'attenuazione delle risposte GC nel caso delle miscele bitume/cera. A titolo di esempio, la tabella 4.5 riporta il confronto tra la media delle risposte GC relative ai 10 composti target riferite al bitume D e alle miscele D-3M e D-3S alla temperatura di 160 °C.

Tabella 4.5. t-test di Bonferroni: confronto delle risposte medie (area dei picchi GC) per i composti target emessi dal bitume D e le miscele bitume/cera D-3M e D-3S a 160 °C (n = 3).

Composto	Area ± deviazione standard		
	D	D-3M	D-3S
<b>Toluene</b> (tR: 2.93 min)	310000±4800 <sup>a</sup>	215300±1200 <sup>c</sup>	177500±2500 <sup>b</sup>
<b>Ottano</b> (tR: 3.28 min)	105200±800 <sup>aI</sup>	62300±700 <sup>cI</sup>	68000±1000 <sup>bI</sup>
<b>Trimetil-tiofene</b> (tR: 5.99 min)	42800±1900 <sup>aII</sup>	26700±600 <sup>cII</sup>	24730±620 <sup>bII</sup>
<b>Dietil-benzene</b> (tR: 7.01 min)	88200±2100 <sup>aIII</sup>	49600±900 <sup>bIII</sup>	49100±1100 <sup>bIII</sup>
<b>Naftalene</b> (tR: 9.22 min)	1000000±20000 <sup>aIV</sup>	786000±18000 <sup>cIV</sup>	739000±25000 <sup>bIV</sup>
<b>Metil-naftalene</b> (tR: 11.05 min)	977000±38000 <sup>aV</sup>	754000±31000 <sup>cV</sup>	677000±22000 <sup>bV</sup>
<b>Tetradecano</b> (tR: 12.10 min)	621000±9000 <sup>aVI</sup>	2899000±15000 <sup>cVI</sup>	442700±2200 <sup>bVI</sup>
<b>Methyl-naftotiofene</b> (tR: 17.83 min)	23300±600 <sup>aVII</sup>	12500±700 <sup>bVII</sup>	14100±400 <sup>bVII</sup>
<b>Dimetil-dibenzo-tiofene</b> (tR: 18.61 min)	23300±720 <sup>aVIII</sup>	13700±800 <sup>bVIII</sup>	14800±500 <sup>bVIII</sup>
<b>Docosano</b> (tR: 20.69 min)	41100±600 <sup>aIX</sup>	174600±1200 <sup>cIX</sup>	31000±400 <sup>bIX</sup>

Lettere uguali: assenza di differenze significative tra i valori medi

Lettere diverse: presenza di differenze significative tra i valori medi

L'analisi multivariata della varianza (MANOVA) ha evidenziato la presenza di differenze significative tra i valori medi dei campioni considerati; il confronto a coppie con il t-test di Bonferroni ha evidenziato differenze significative tra il campione puro e quello additivato con cera. La modifica con entrambe le cere ha provocato una riduzione significativa dei segnali GC di tutti i composti target ad eccezione del tetradecano e del docosano, aumentati in modo significativo nella miscela contenente la cera M (Fig. 4.10). Un'indagine più approfondita sull'intero spettro gascromatografico della miscela D-3M ha evidenziato la presenza di picchi molto intensi in corrispondenza degli idrocarburi lineari  $C_{14}$  -  $C_{24}$ . Tale comportamento suggerisce come nelle condizioni operative di utilizzo, la cera M sia maggiormente incline al rilascio di idrocarburi lineari, rispetto a quella S.

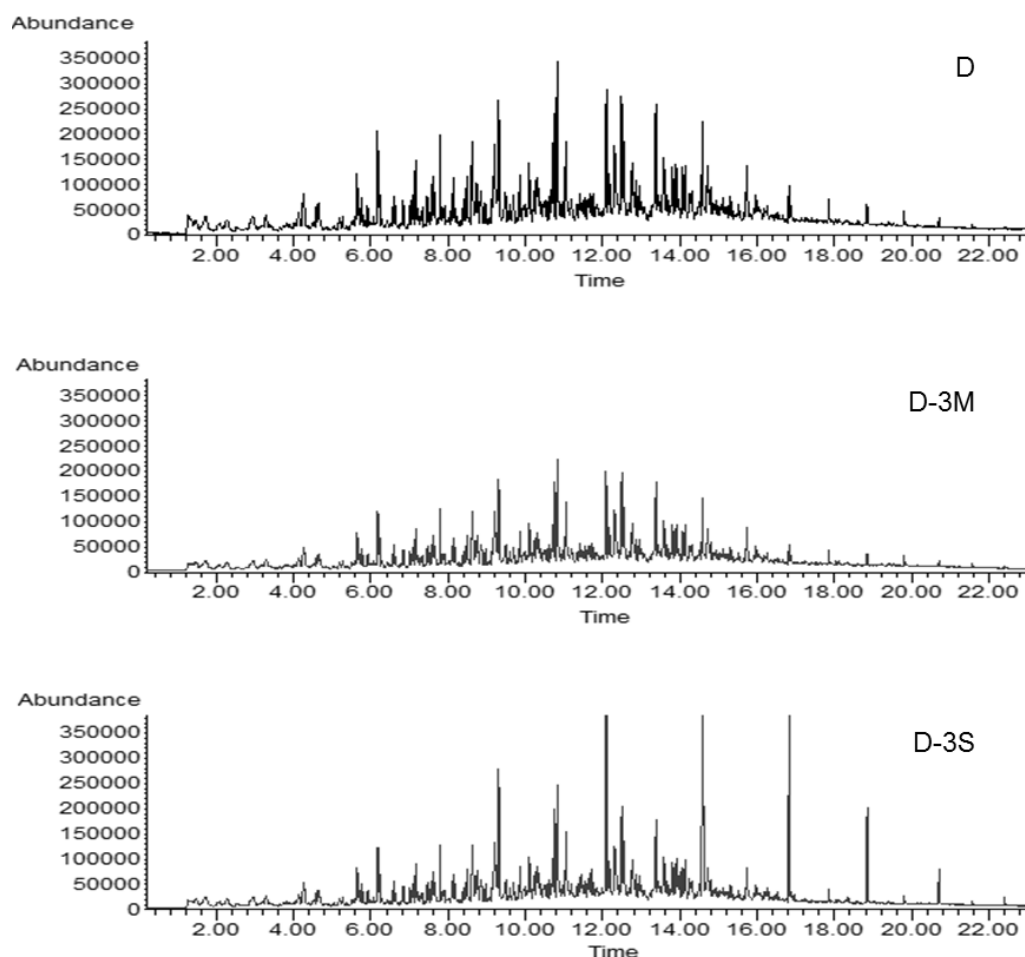


Figura 4.10 - Cromatogrammi GC-MS relativi al bitume D e alle miscele D-3M e D-3S a 160°C

#### 4.4.3 Analisi PID

Le analisi di fotoionizzazione hanno fornito ulteriori informazioni in merito alla presenza dei composti organici totali all'interno dello spazio di testa del bitume. Il PID, essendo caratterizzato da un rilevatore ad ampio spettro, elabora una singola lettura rappresentativa di tutti i COV ionizzati. La figura 4.11 mostra l'andamento delle emissioni in funzione della temperatura, valutate per i bitumi puri.

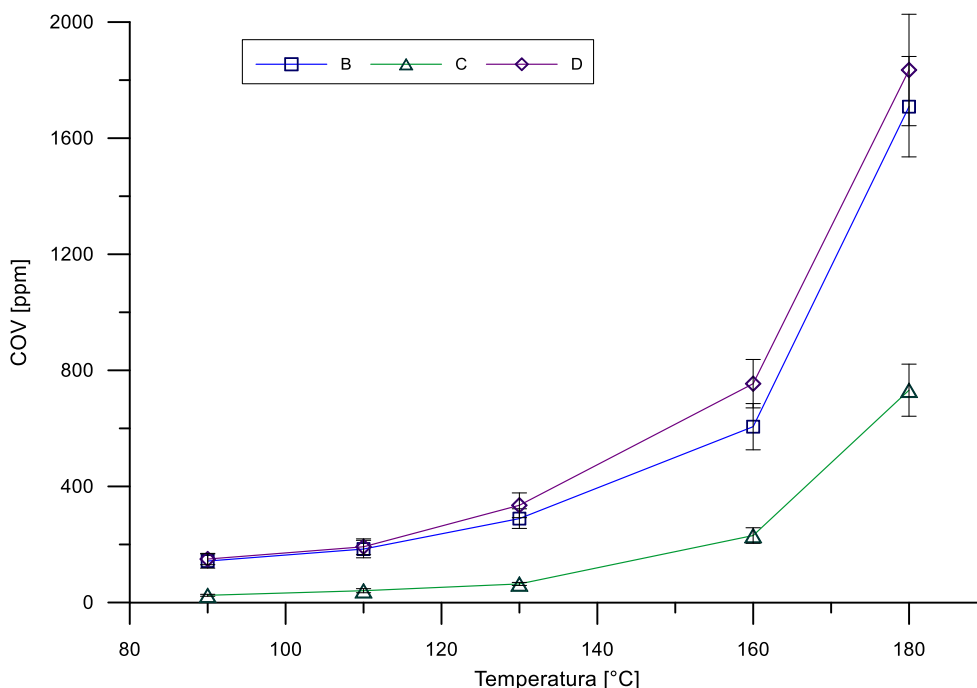


Figura 4.11 - COV rilevati nello spazio di testa dei tre bitumi in funzione della temperatura

In accordo con quanto emerso dai risultati della TLC-FID e GC-MS, si è riscontrato un incremento nella risposta PID con l'aumentare della temperatura, maggiormente evidente per temperature maggiori di 130 °C. Si è riscontrato un incremento circa del 1200% passando dai 90 ai 180 °C (rapporto incrementale pari a circa 12); mentre un incremento del 120% nel *range* 130÷160 °C.

Il bitume C, caratterizzato da un maggiore contenuto di composti ad elevato peso molecolare e da profili gascromatografici meno intensi, ha mostrato una concentrazione di COV nello spazio di testa decisamente inferiore rispetto agli altri due bitumi, più ricchi di composti maggiormente volatili (saturi e aromatici), quantificabile nell'80% fino ai 130°C e nel 60% per le temperature superiori.

In riferimento alle miscele bitume/cera, l'aggiunta di entrambe le cere ha comportato una diminuzione delle emissioni, soprattutto alle temperature inferiori al loro punto di fusione (pari a circa 110 °C), con una riduzione dei COV pari a circa l'80% alla temperatura di 90°C. Tale riduzione tende poi a decrescere in modo pseudo-iperbolico, attestandosi su valori prossimi al 10% alla temperatura di 180 °C.

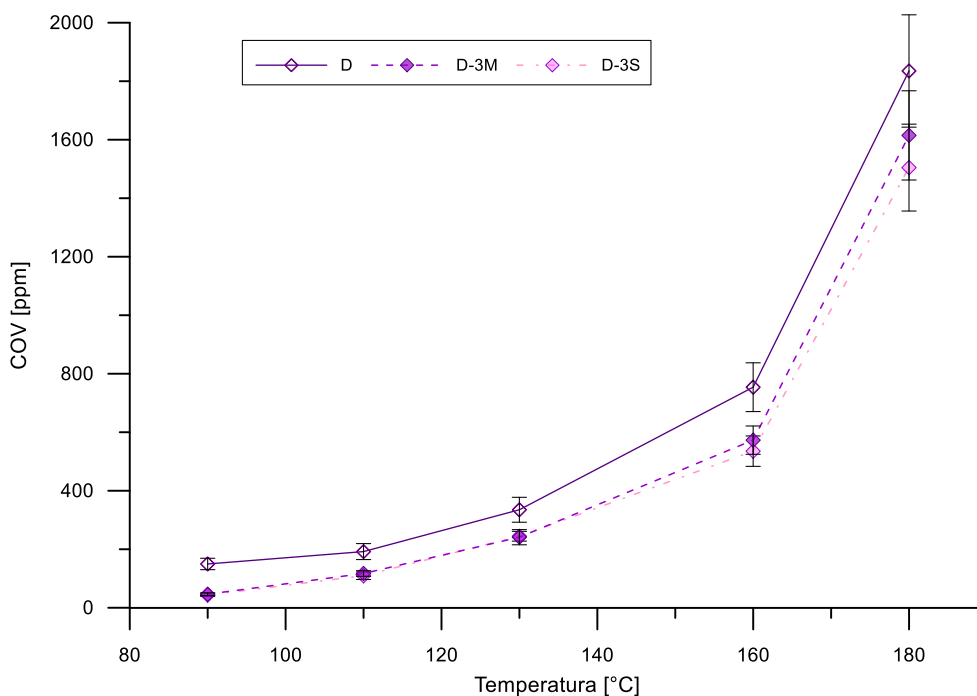


Figura 4.12 - COV rilevati nello spazio di testa del bitume D e nelle miscele D-3M e D-3S in funzione della temperatura

Questo comportamento può essere spiegato considerando l'interazione fisico-chimica che si realizza tra la cera ed il bitume: la cera infatti tende a condensarsi con le molecole di bitume formando particelle solide interconnesse (micro- e macro-strutture cristalline) più pesanti che al contempo inibiscono la volatilizzazione dei composti più volatili (Merusi et al., 2013; Lu et al., 2005; Rubio et al., 2012). In modo meno marcato, questo fenomeno è stato osservato anche alle temperature più elevate, ovvero quando l'intera matrice si trova allo stato liquido. Anche in questo caso, i cristalli della cera e le micelle asfalteniche si riorganizzano formando strutture reticolari (Polacco et al., 2012).



## 4.5 Conclusioni

Durante il processo di riscaldamento del legante bituminoso nelle varie fasi di realizzazione delle pavimentazioni stradali viene emessa in atmosfera una complessa miscela idrocarburica di aerosol, vapori e gas. La procedura gascromatografica ha permesso l'identificazione di oltre 200 composti alifatici, tra cui idrocarburi lineari e ramificati, alcani ciclici, idrocarburi aromatici e composti eterociclici contenenti principalmente zolfo, consentendo inoltre di evidenziare una loro gerarchia di comparsa in funzione della temperatura. Entrambe le tecniche (gascromatografia-spettrometria di massa e fotoionizzazione) impiegate per l'analisi dello spazio di testa dei bitumi hanno infatti confermato come sia la temperatura il fattore preponderante nella generazione di tali sostanze aerodisperse. È importante sottolineare come si sia pervenuti ai medesimi risultati sia utilizzando una strumentazione analitica che opera in condizioni strettamente controllate (GC-MS), sia un dispositivo portatile (PID) che consente una maggiore flessibilità di utilizzo anche per rilevazioni sul campo. Il confronto con i dati emersi dalle analisi macro-composizionale sui bitumi hanno permesso di riscontrare una correlazione negativa tra il quantitativo di composti organici volatili presenti nelle emissioni ed il tenore della frazione asfaltenica, caratterizzata da elevato peso molecolare, nella matrice solida.

Lo studio delle miscele binarie bitume/cera ha permesso di evidenziare la duplice funzione cui assolve la cera nella riduzione delle emissioni. Da un punto di vista tecnologico, l'introduzione di tali additivi consente il confezionamento di conglomerati bituminosi ad elevata lavorabilità, consentendo quindi la stesa a temperature decisamente inferiori, quantificabili in circa 30°C in accordo con i riscontri presenti in letteratura. I dati ottenuti nella sperimentazione hanno permesso di rilevare un potenziale dimezzamento delle emissioni a seguito di una riduzione di temperatura dai 160 °C (tipica temperatura di stesa degli HMA) ai 130 °C. Al contempo, sia alle alte temperature che a quelle proprie dell'esercizio su strada, i cristalli della cera tendono ad interagire con le molecole del legante, formando strutture cristalline o/e reticolate che da un lato generano macromolecole con maggiore peso molecolare e dall'altro inibiscono il rilascio dei composti maggiormente leggeri e volatili

## Riferimenti bibliografici

- Abdullah, M.E., Zamhari, K.A., Shamshudin, M.K., Hainin, M.R., & Satar, M.K. (2013). Rheological properties of asphalt binder modified with chemical warm mix additive. *Advanced materials research*, 671, 1692-1699.
- Bissada, K.K.A., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., & Zhou, J. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21-28.
- Bocci, M., Virgili, A., Grilli A., & Pannunzio, V. (2007). *Experimental analysis of the potentialities and limits of asphalt mixtures by adding zeolite*. 4th International SIIV Congress, Palermo, Italy.
- Boczka, G., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2014). Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. *Chemosphere*, 107, 23-30.
- Boysen, R.B., & Schabron, J.F. (2013). The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characterization. *Energy & Fuels*, 27, 4654-4661.
- Button, J., Estakhri, C., & Wimsatt, A. (2007). *A synthesis of warm-mix asphalt*. Report FHWA/TX-07/0-5597-1. Texas Transportation Institute, Texas.
- Capitao, S., Picado-Santos, L., & Martinho, F. (2012). Pavement engineering materials: review on the use of warm-mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 36, 1016-1024.
- Chong, D., Wang, Y., Guo, H., & Lu, Y. (2014). Volatile organic compounds generated in asphalt pavement construction and their health effects on workers. *Journal of Construction Engineering and Management*, 140(2), 1-11.
- Corbett, L.W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 41(4), 576-579.
- D'Angelo, J., Harm, E., Bartoszek, J., Baumgardner, G., Corrigan, M., Cowser, J., Harman, T., Jamshidi, M., Jones, W., Newcomb, D., Prowell, B., Sines, R., & Yeaton, B. (2008). *Warm-Mix Asphalt: European Practice*. Report No.FHWA-PL-08-007. American Trade Initiatives, Alexandria, USA.
- EAPA (2010). *The use of warm mix asphalt – EAPA position paper*. Brussels: European Asphalt Pavement Association.
- Ecker, A. (2001). The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen. *Petrol Coal*, 43, 51-53.

- Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., & Namieśnik, J. (2015). Moving your laboratories to the field – Advantages and limitations of the use of field portable instruments in environmental sample analysis. *Environmental Research*, 140, 593-603.
- Gasthauer, E., Mazé, M., Marchand, J.P., & Amouroux, J. (2008). Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, 87, 1428-1434.
- GESTIS. (2011). *International Limit Values database*. Available at: <http://limitvalue.ifa.dguv.de>
- Hamzah, M.O., Golchin, B., Jamshidi, A., & Chailleux, E. (2015). Evaluation of Rediset for use in warm mix asphalt: a review of the literatures. *International Journal of Pavement Engineering*, 16(9), 809-831.
- Handle, F., Füssl, J., Neudl, S., Grosseegger, D., Eberhardsteiner, L., Hofko, B., Hospodka, M., Blab, R., & Grothe, H. (2016). The bitumen microstructure: a fluorescent approach. *Materials and Structures*, 49(1), 167-180.
- Hailesilassie, B.W., Hugener, M., & Partl, M.N. (2015). Influence of foaming water content on foam asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 85(15), 65-77.
- Hori, H., Ishimatsu, S., Fueta, Y., Hinoue, M., & Ishidao, T. (2015). Comparison of sensor characteristics of three real-time monitors for organic vapors. *Journal of Occupational Health*, 57(1), 13-19.
- Hurley, G.C., & Prowell, B.D. (2006). Evaluation of potential process for use in warm mix asphalt. *Journal of The Association of Asphalt Paving Technologists*, 75, 42-90.
- IARC. (2013). *Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Volume 103. IARC Monograph. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Jullien A., Monéron, P., Quaranta, G., & Gaillard, D. (2006). Air emission from pavement layers composed of varying rates of reclaimed asphalt. *Resource conservation & Recycling*, 47(4), 356-374.
- Jullien, A., Gaudefroy, V., Ventura, A., de la Roche, C., Paranhos, R., & Monéron, P. (2010). Airborne emissions assessment of hot asphalt mixing. Methods and limitations. *Road Materials and Pavement Design*, 11(1), 149-169.
- Kheradmand, B., Muniandy, R., Hua, L.T., Yunus, R., & Solouki, A. (2013). An overview of the emerging warm mix asphalt technology. *International journal of pavement engineering*. 15(1), 79-94.
- Kriech, A.J., & Osborn, L.V. (2014). Review and implications of IARC monograph 103 outcomes for the asphalt pavement industry. *Road Materials and Pavement Design*, 15(2), 406-419.

- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 42-82.
- Lu, X., Langton, M., & Olofsson, P. (2005). Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*, 40, 1893-1900.
- Merusi, F., Polacco, G., Filippi, S., & Giuliani, F. (2013). Structural transitions and physical networks in wax-modified bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, 14(2), 289-309.
- Morea, F., Marcozzi, R., & Castano, G. (2012). Rheological properties of asphalt binders with chemical tensoactive additives used in warm mix asphalts. *Construction and building materials*, 29, 135-141.
- NAPA & EAPA. (2011). *The Asphalt Paving Industry: A Global Perspective*, 2nd edition. National Asphalt Pavement Association and European Asphalt Pavement Association. Global Series 101.
- Peng, X., & Li, Z. (2010). Study on regularity of fumes emitting from asphalt. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 16(5), 833-839.
- Planche, J.P. (2014). Insights into binder chemistry, microstructure, properties relationships-usage in the real world, in: Kim, R. (Ed.), *Asphalt Pavements*. Taylor & Francis Group, London, pp. 13-20.
- Polacco, G., Filippi, S. Paci, M. Giuliani, F., & Merusi, F. (2012). Structural and rheological characterization of wax modified bitumens. *Fuel*, 95,407-416.
- Qian, S., & Wang, F. (2012). The experimental study on the road asphalt fumes inhibitors. *Advanced Materials Research*, 413, 472-476.
- RAE System. (2013). *The PID handbook. Theory and applications of direct-reading photoionization detectors*. San Jose, CA.
- Rostler, F.S. (1965). Fractional composition: Analytical and functional significance, in: Hoiberg, A.J. (Ed.), *Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches. Vol. 2, Part 1*. Interscience Publishers, New York, NY, USA. pp 151-222.
- Rubio, M.delC., Martinez, G., Baena, L., & Moreno, F. (2012). Warm mix asphalt: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 24, 76-84.
- Rubio, M.delC., Moreno, F., Martinez-Echevvaria, M.J., Martinez, G., & Vàsquez J.M. (2013). Comparative analysis of emissions from the manufacture and use of hot and half-warm mix asphalt. *Journal of Cleaner Production*, 41, 1-6.
- Schreiner C.A. (2010). Review of mechanistic studies relevant to the potential carcinogenicity of asphalts. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 59, 270-284.

- SHRP. (1994). *Binder characterization and evaluation. Volume 3: Physical characterization*. SHRP-A-369. Strategic Highway Research Program. National Research Council. Washington, D.C., USA.
- Simonen, M., Blomberg, T., Pellinen, T., & Valtonen, J. (2013). Physicochemical properties of bitumens modified with bioflux. *Road Materials and Pavement Design*, 14(1), 36-48.
- Sol-Sánchez, M., Moreno-Navarro, F., García-Travé, G., & Rubio-Gámez, M.C. (2016). Analysing industrial manufacturing in-plant and in-service performance of asphalt mixtures cleaner technologies. *Journal of Cleaner Production*, 121, 56-63.
- Speight, J.G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3rd Ed. Marcel Dekker: New York, NY, USA.
- Speight, J.G. (2004). Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, 467-477.
- Xiao, F., Zhang, H., Zhang, X., Qian, S., & Yang, X. (2013). Fume suppression agents for environmental friendly asphalt pavement. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 16(5), 805-813.
- Almeida-Costa, A., & Benta, A. (2016). Economic and environmental impact study of warm mix asphalt compared to hot mix asphalt. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2308-2317.
- Ventura, A., Lorino, T., & Le Guen, L. (2015). Modeling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons stack emissions from a hot mix asphalt plant for gate-to-gate Life Cycle Inventory. *Journal of Cleaner Production*, 93, 151-158.
- Zaumanis, M. (2010). *Warm Mix Asphalt Investigation* (PhD thesis). Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, Denmark.



# CAPITOLO V

## EMISSIONI ODORIGENE DEL BITUME STRADALE

### 5.1 Introduzione

Gli odori generati durante le diverse fasi di produzione e stesa dei conglomerati bituminosi costituiscono uno dei più rilevanti aspetti negativi legati a questa tipologia di attività. Sebbene a tali emissioni odorigene sia solo raramente associato un reale rischio tossicologico-sanitario, sia per la natura generalmente non pericolosa degli odoranti che per le concentrazioni abitualmente molto basse (IARC, 2011; Chong et al., 2014), tali flussi osmogeni possono limitare fortemente la fruibilità del territorio, rappresentando una causa di indubbio e persistente fastidio per la popolazione residente nelle vicinanze degli impianti. L'interesse verso questo problema si è accentuato soprattutto negli ultimi anni, grazie alla maggiore attenzione rivolta alla tutela dell'ambiente e alla salute umana, ma anche a causa della sempre maggior vicinanza degli impianti alle zone urbanizzate. La legislazione nazionale italiana, che identifica i flussi di massa e le concentrazioni limite da rispettare in riferimento alle emissioni convogliate degli inquinanti in atmosfera, non ha definito norme specifiche e valori di riferimento in materia di emissioni di odori. Gli impianti per la produzione di conglomerati bituminosi per uso stradale, sia esistenti che di nuova installazione, sono dotati delle migliori tecnologie disponibili e sono quindi in grado di rispettare i valori limite di emissione imposti dalle normative, espressi in termini di gas serra (CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), carbonio organico totale (COT), PM e IPA (CONCAWE, 2015; Jullien et al., 2010; Ventura, Lorino & Le Guen, 2015). Attualmente mancano riferimenti normativi cogenti sui livelli accettabili di emissione di odore e le emissioni odorigene, intese come miscele

atte a provocare disagio olfattivo, non sono sottoposte al rispetto di alcun valore limite. Gli unici interventi normativi italiani in merito sono stati erogati a livello regionale, spesso relativamente a problematiche specifiche (impianti a biogas, di compostaggio, di stoccaggio rifiuti). A livello internazionale, sono state invece sviluppate procedure per la misurazione dell'odore e alcuni stati hanno specificatamente legiferato in merito alle emissioni di odore o al disagio olfattivo (Frechen, 2001; Sironi et al, 2013).

Uno dei requisiti preliminari per la valutazione della molestia olfattiva risiede nella conoscenza dei fenomeni che determinano l'insorgere degli odori e le modalità operative che ne consentono l'eliminazione o una riduzione. L'approccio preliminare consiste quindi nell'individuazione dei traccianti chimici caratteristici delle emissioni che risultano essere responsabili del loro odore. Numerose tecniche analitiche consolidate sono state sviluppate per isolare e caratterizzare i composti aromatici all'interno delle emissioni generate durante il riscaldamento del legante bituminoso. Tali analisi risultano di fondamentale importanza per la verifica della quantità di inquinanti emessi in atmosfera, ma non consentono di determinare i problemi di molestia olfattiva. Infatti non è stato ancora possibile, soprattutto per miscele gassose complesse e ricche di numerosi composti come quelle bituminose (Boczkaj, Przyjazny & Kamiński, 2014; Gasthauer et al., 2008; Poirier et al., 2009), individuare una correlazione tra composizione chimica e sensazione olfattiva. Molti composti chimici odorigeni hanno infatti effetti mascheranti o al contrario sinergici uno sull'altro. Inoltre tali metodologie non consentono una quantificazione delle molecole caratterizzate da una soglia olfattiva molto bassa per le quali l'odore viene percepito anche a concentrazioni in aria al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

Parallelamente sono state sviluppate procedure tecniche basate sull'approccio sensoriale, che utilizzano il naso come sensore, per definire l'effetto dello stimolo odoroso sull'uomo. Svariate normative internazionali individuano limiti alle emissioni di odore espressi in  $\text{ouE}\cdot\text{m}^{-3}$ , intesa come concentrazione di odore alla soglia di percezione del panel in condizione di olfattometria dinamica. Sebbene la recente standardizzazione di tale metodologia abbia consentito una limitazione degli effetti della variabilità dell'olfatto umano fra soggetti diversi, l'olfattometria dinamica si configura come una tecnica discontinua caratterizzata da maggiore incertezza di misura e minore ripetibilità rispetto all'analisi chimica.



I recenti progressi nell'ambito della tecnologia dei sensori e dell'elettronica hanno reso possibile lo sviluppo di dispositivi capaci di misurare e caratterizzare miscele omogenee caratterizzate da composti singoli o complessi, ovvero i sistemi olfattivi artificiali o nasi elettronici. Come ampiamente descritto nei capitoli precedenti, questi strumenti sono in grado, attraverso misure in continuo, di caratterizzare e memorizzare l'impronta olfattiva di una miscela odorosa con estrema semplicità di utilizzo e velocità nella risposta.

Nonostante la discriminazione, la qualificazione ed il monitoraggio degli odori tramite nasi elettronici sia ormai una pratica diffusa in svariati settori industriali, le loro potenzialità non sono state ancora sfruttate in alcuna delle fasi della filiera produttiva dei conglomerati bituminosi. La finalità di questo studio è stata pertanto quella di verificare l'effettivo utilizzo di un naso elettronico portatile per la caratterizzazione odorosa delle emissioni del bitume generate durante il riscaldamento del legante in impianto e le successive fasi di stesa del conglomerato bituminoso.

## 5.2 Caratterizzazione dei materiali

L'analisi sperimentale ha previsto l'utilizzo di quattro bitumi (penetrazione 70/100) raffinati con metodologia *visbreaking*, denominati nel seguito come A, B, C e D. I bitumi A e C sono stati prodotti nello stesso impianto raffinando due differenti lotti di grezzi estratti nel Mare Adriatico; mentre i bitumi B e D sono stati ottenuti in due differenti raffinerie a partire da due diversi grezzi provenienti dal Medio Oriente. La tabella 5.1 riassume le caratteristiche convenzionali dei bitumi analizzati: penetrazione a 25 °C (EN 1426:2015) e punto di rammollimento o temperatura di palla anello (EN 1427:2015).

Tabella 5.1 - Caratteristiche convenzionali dei bitumi analizzati

Parametro	Unità di misura	Bitume			
		A	B	C	D
Penetrazione (25 °C)	0.1 mm	73	84	75	86
Punto di rammollimento	°C	49,2	46,4	49,6	46,2

Il proporzionamento tra le frazioni SARA, determinato attraverso metodologia TLC-FID con strumentazione IATROSCAN MK-5, è descritto in tabella 5.2.

Tabella 5.2 - Frazioni SARA dei bitumi analizzati: media e deviazione standard (n = 20)

Parametro	Unità di misura	Bitume			
		A	B	C	D
Saturi	%	5,7 (0,4)	5,2 (0,4)	5,8 (0,2)	2,3 (0,2)
Aromatici	%	48,6 (1,7)	52,6 (2,7)	45,5 (1,6)	55,3 (2,0)
Resine	%	20,9 (0,9)	26,6 (1,7)	25,9 (0,6)	25,5 (1,8)
Asfalteni	%	24,8 (0,8)	15,6 (1,2)	22,8 (1,1)	16,9 (0,7)

La caratterizzazione dei leganti bituminosi ha previsto inoltre un'analisi dei parametri reologici alle alte temperature mediante reometro rotazionale DSR - Anton Paar Physica MCR 101, che si è articolata in tre fasi complementari:

- Misure di viscosità rotazionale in un *range* di temperatura variabile tra 80 °C e 160 °C;
- Misure il regime oscillatorio e successiva rappresentazione con curve maestre (*master curves*);
- Misure della *zero-shear viscosity* (ZSV).

### 5.2.1 Misure di viscosità

L'allestimento di prova ha previsto una configurazione piatto-piatto con diametro da 25 mm e gap pari ad 1 mm, con temperatura variabile in un *range* 80÷160 °C. Alle temperature di 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C è stato impostato uno *shear rate* pari a 6.8 s<sup>-1</sup>; a 150 °C è stato fissato pari a 10 s<sup>-1</sup> mentre a 160 °C è stato impostato a 12 s<sup>-1</sup>. Per ciascun valore di temperatura e *shear rate* sono stati considerati 24 punti di misura di viscosità in modo da limitare l'influenza di fenomeni tixotropici (Fig. 5.1).

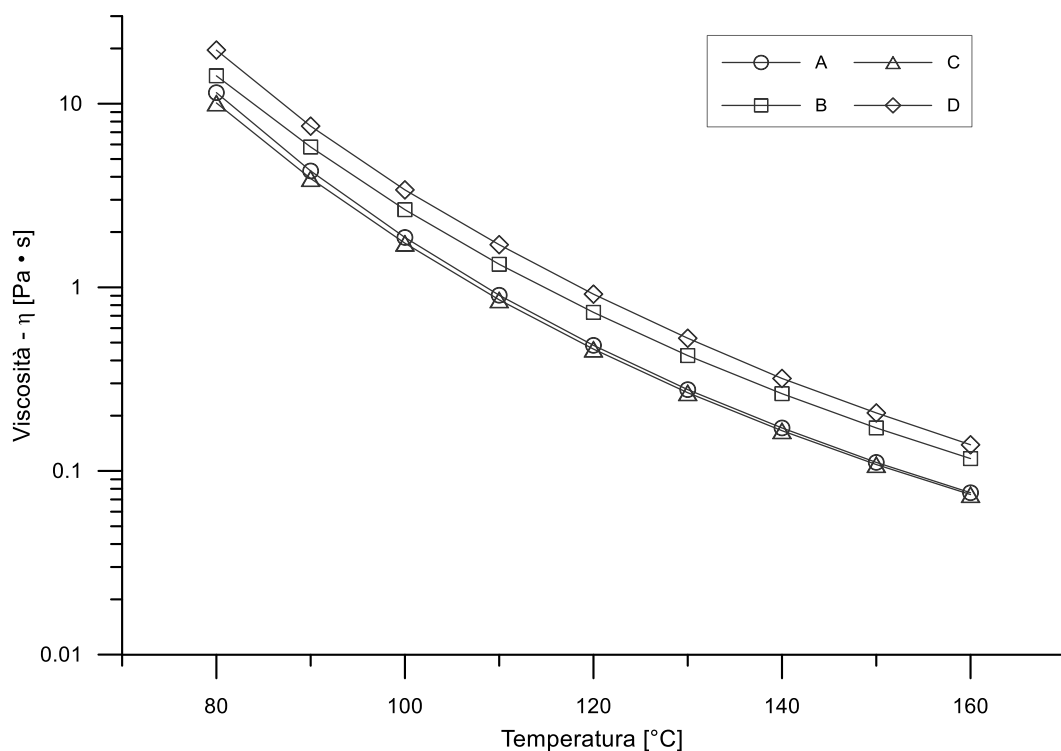


Figura 5.1 - Curva di viscosità in funzione della temperatura

### 5.2.2 Misure in regime oscillatorio

Per la realizzazione delle prove in regime oscillatorio è stato previsto l'allestimento di due test analoghi ma caratterizzati da differenti configurazioni, in funzione della temperatura. Per il *range* di temperatura 0÷30 °C si è prevista una geometria di prova piatto-piatto con diametro di 8 mm e gap pari a 2 mm; mentre per il *range* 30÷90 °C una configurazione di misura piatto-piatto con diametro di 25 mm ed un gap pari a 2 mm. In tabella 5.3 sono riportati i valori di tensione tangenziale  $\tau_0$  (variabili in modo logaritmico) impostati per ciascuna temperatura, che consentono di studiare il comportamento del bitume in una condizione di viscoelasticità lineare.

Tabella 5.3 - Valori di  $\tau_0$  alle varie temperature di prova

Temperatura [°C]	$\tau_0$ [Pa]	Temperatura [°C]	$\tau_0$ [Pa]
0	10000 → 50000	50	200 → 500
10	5000 → 10000	60	100 → 200
20	2000 → 5000	70	100
30	1000 → 2000	80	50
40	500 → 1000	90	50

Le misure sono state condotte considerando una frequenza di oscillazione  $\omega$  variabile in modo logaritmico fra  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .

I dati ottenuti dalle prove condotte in regime oscillatorio sinusoidale sono stati diagrammati utilizzando le curve maestre (*master curves*), ovvero curve che consentono una rappresentazione congiunta dei valori relativi alle grandezze reologiche registrati alle diverse temperature, grazie al principio di sovrapposizione tempo-temperatura (*time-temperature superposition* - TTS). Tale principio implica che la stessa variazione di una grandezza meccanica registrata variando la temperatura a frequenza fissata può essere ottenuta variando la frequenza e tenendo fissa la temperatura. Il comportamento viscoelastico del materiale può essere quindi rappresentato mediante un'unica curva, prendendo così in considerazione un *range* di frequenze molto più ampio rispetto a quello che si considererebbe se fosse fissata un'unica temperatura. Le curve presentano una forma caratterizzata da una concavità rivolta verso il basso e delimitata da una bilatera. L'asintoto orizzontale, definito anche vetroso, definisce la condizione limite elastica raggiunta per bassi valori del tempo di applicazione del carico ed elevati valori di frequenza. L'asintoto obliquo (inclinato di  $45^\circ$  nella scala bi-logaritmica) definisce invece la condizione limite di flusso viscoso ed è raggiunta per elevati tempi di applicazione del carico e bassi valori della frequenza.

Le curve dei dati che mostrano, a diverse temperature, la variazione della grandezza meccanica considerata al variare della frequenza di carico sono traslate, rispetto a una curva di riferimento, di un fattore definito *shift factor*. Nel caso si consideri un materiale termo-reologicamente semplice, la traslazione delle curve risulta essere esclusivamente orizzontale ed il fattore di traslazione è detto *horizontal shift factor*; mentre nel caso di un materiale termo-reologicamente complesso, risulta necessaria anche una traslazione verticale (*vertical shift factor*).

La legge di variazione del fattore di traslazione orizzontale  $a_T$  con la temperatura è descritta dall'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF), nel caso in cui la temperatura di prova  $T$  sia inferiore a quella di transizione vetrosa  $T_g$ :

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (5.1)$$

dove  $C_1$  e  $C_2$  sono costanti caratteristiche che dipendono dalla natura del materiale, mentre  $T_0$  e  $T$  sono rispettivamente le temperature di riferimento rispetto alla quale si vogliono traslare le curve e quella relativa alla curva da traslare.

Le *master curves* rappresentate in figura 5.2 descrivono la variazione delle grandezze reologiche  $G^*$  e  $\delta$  in funzione della frequenza ridotta  $\omega_r = \omega/a_T$ .

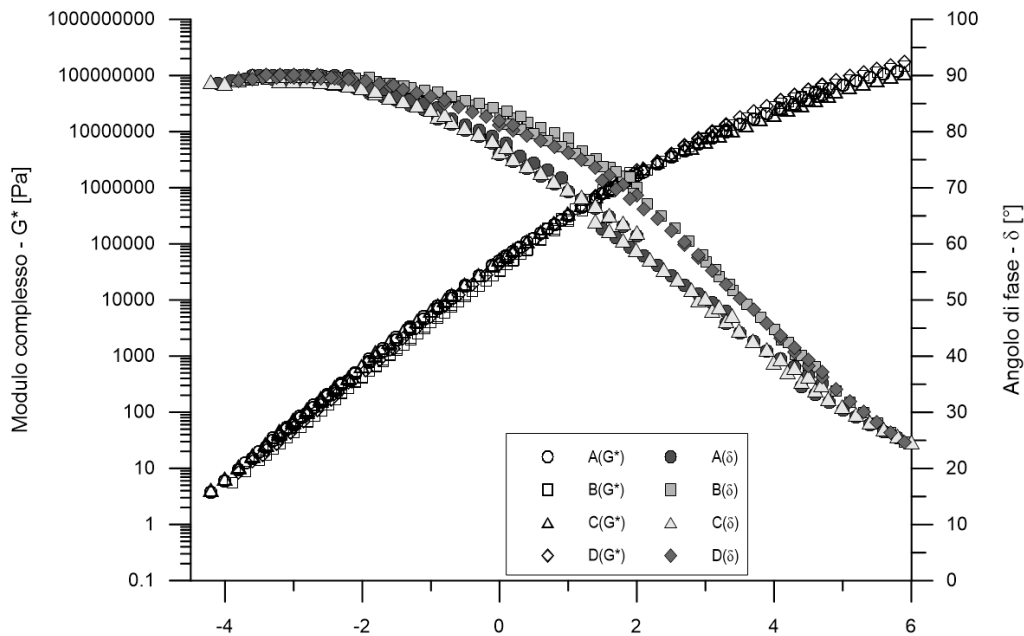


Figura 5.2 - *Master curves* ( $G^*$  e  $\delta$ ) relative ai 4 bitumi (A, B, C, D)

### 5.2.3 Misure della zero-shear viscosity

La *zero-shear viscosity* (ZSV) di un liquido viscoelastico rappresenta una proprietà intrinseca del materiale che ne definisce il legame costitutivo in condizioni di flusso stazionario ottenuto per condizioni limite della velocità di deformazione nel dominio del tempo o della frequenza di oscillazione (Giuliani & Merusi, 2008; Oner & Sengoz, 2016). La ZSV non risentendo dei fenomeni di elasticità ritardata che affliggono il parametro  $G^*/\sin\delta$ , è in grado di rappresentare in modo univoco una proprietà intrinseca dei bitumi legata in modo fondamentale alla relativa resistenza alle deformazioni non reversibili di natura viscosa e pertanto un interessante parametro per la definizione di criteri di specifica (Morea, Agnusdei & Zerbino, 2010). Per i materiali bituminosi la ZSV può essere determinata attraverso due approcci reometrici differenti basati rispettivamente su prove di *creep* condotte in condizioni statiche (Sybilsky, 1996; Van

Rooijen et al., 2004; Vlachovicova et al., 2007) oppure in regime oscillatorio alle basse frequenze. In accordo con la prima metodologia la ZSV, ben rappresentata dal parametro  $\eta_0$  del modello di Burger, può essere conseguentemente definita come il limite per tempo che tende ad infinito della pendenza (derivata prima) della curva della deformabilità  $J$  (*creep compliance*):

$$\frac{d\gamma}{dt} \rightarrow 0 \quad t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \left( \frac{dJ(t)}{dt} \right)^{-1} \rightarrow \eta_0 \quad (5.2)$$

La ZSV è stata determinata sperimentalmente utilizzando un approccio *creep flow* in condizioni statiche, che prevede l'imposizione di una sollecitazione di *creep* finalizzata all'instaurarsi di una condizione di flusso stazionario nel bitume. Sulla base della procedura descritta nella Normativa Europea CEN/TS 15325:2008, la prova è stata realizzata con una configurazione piatto-piatto di 25 mm e gap di 2 mm ad una temperatura costante di 60 °C.

La prova è costituita da due step. Nel primo, non necessario ai fini del calcolo della ZSV, viene prevista la realizzazione di una curva di flusso che fornisce informazioni circa il comportamento del legante. La determinazione della ZSV avviene nel secondo step: trattandosi di bitumi tradizionali caratterizzati da comportamento Newtoniano, il campione di bitume è stato sollecitato con una tensione costante  $\tau_0$  pari a 50 Pa per un intervallo temporale di 1 ora. La ZSV, espressa in Pa·s, risulta dalla variazione della *creep compliance*  $J$  negli ultimi 15 minuti di prova:

$$ZSV = \frac{dt}{dJ(t)} = \frac{900}{J_f - J_{15}} \quad (5.3)$$

dove  $J_f$  e  $J_{15}$  rappresentano rispettivamente il modulo di *compliance* ( $\text{Pa}^{-1}$ ) rilevato al termine della prova e a 15 minuti (900 sec) dal termine della prova.

La ZSV può essere inoltre misurata come media dei valori di viscosità registrati negli ultimi 15 minuti (900 sec):

$$ZSV = \frac{1}{900} \sum_{i=2700}^{3600} \eta_i \quad (5.4)$$

La tabella 5.3 riporta i valori di ZSV calcolati con entrambe le metodologie, mentre in figura 5.3 vengono riportati gli andamenti della viscosità e della *creep compliance* in funzione del tempo per l'intera durata della prova (3600 sec).

Tabella 5.3 - Valori di ZSV calcolati con entrambe le modalità analitiche

ZSV	Unità di misura	Bitume			
		A	B	C	D
Equazione 5.3	Pa·s	155,17	157,89	152,54	209,34
Equazione 5.4	Pa·s	154,00	159,94	152,88	210,95

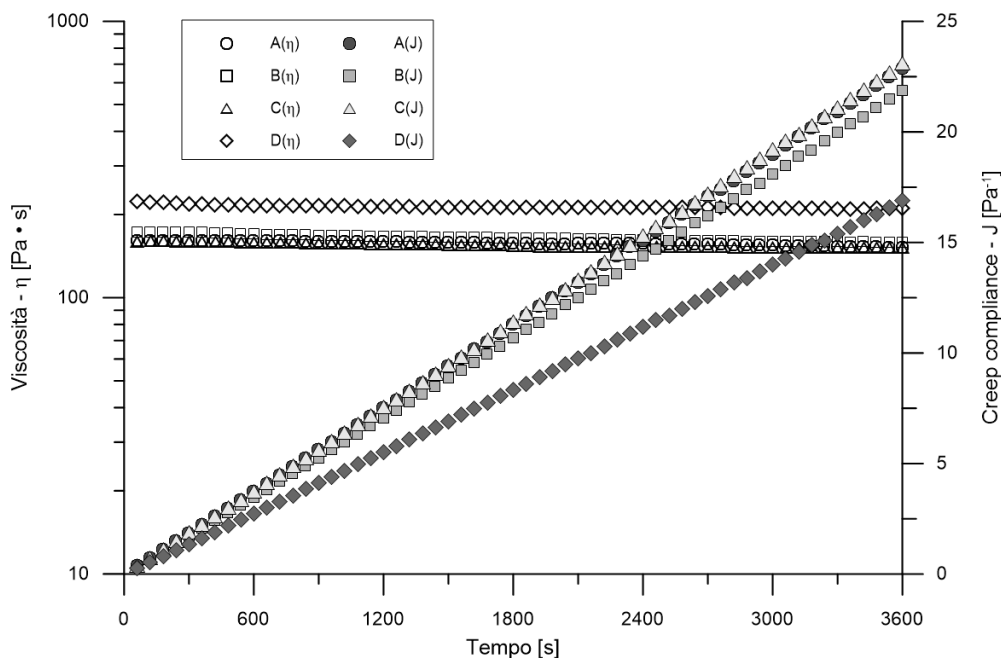


Figura 5.3 - Valori di viscosità ( $\eta$ ) e *creep compliance* (J) registrati durante la prova di ZSV per i 4 bitumi (A, B, C, D)

### 5.3 Metodi

La procedura sperimentale ha previsto un'identificazione odorosa delle emissioni generate dal riscaldamento del bitume (*range* 90÷200 °C), in laboratorio in condizioni controllate (spazio di testa in contenitori ermetici), utilizzando un approccio semi-analitico e uno basato sui sistemi olfattivi artificiali. Lo spazio di testa così generato è stato oggetto di un'analisi semi-quantitativa dei composti organici volatili mediante

fotoionizzazione e parallelamente di un approfondito studio del profilo odorigeno, attraverso l'utilizzo del sistema olfattivo artificiale Cyranose 320.

### 5.3.1 Fotoionizzazione

La determinazione dei COV presenti nelle emissioni dei bitumi ha previsto l'utilizzo del PhoCheck Tiger (ion Science). L'analisi di fotoionizzazione è stata condotta sullo spazio di testa generato, all'interno di *vial* in vetro da 50 mL opportunamente sigillati (tappo in butile e ghiera metallica), dal riscaldamento per 20 minuti di un campione di legante di  $3,000 \pm 0,005$  grammi a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 180°C). Lo spazio di testa è stato aspirato e pompato (flusso  $220 \text{ mL min}^{-1}$ ) nella camera di ionizzazione dello strumento in cui è posizionata la lampada ed il sensore PID. La procedura di campionamento ha previsto l'utilizzo di un tubicino flessibile collegato ad un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90 \text{ mm}$ ;  $L = 35 \text{ mm}$ ) per raccogliere e convogliare le emissioni. La concentrazione di ogni campione, espressa in ppm, è riferita alla somma di 10 letture registrate consecutivamente in 10 secondi (1 per sec). L'intero *dataset* è stato costituito da 200 misure indipendenti. Sono stati infatti confezionati 50 campioni (10 per ogni temperatura) per ciascuna delle 4 tipologie di bitume, in modo tale che ogni provino venisse riscaldato una sola volta alla temperatura prestabilita.

### 5.3.2 Tecnica analitico-sensoriale: Cyranose 320

L'analisi analitico-sensoriale delle emissioni di bitume alle alte temperature è stata condotta con il sistema olfattivo artificiale Cyranose 320. La preliminare e indispensabile fase di calibrazione iniziale ha portato alla definizione di uno specifico protocollo di prova, descritto in tabella 5.5. I campioni di bitume di  $3,000 \pm 0,005 \text{ g}$ , prelevati a temperatura ambiente, sono stati inseriti in *vial* di vetro da 50 mL chiusi ermeticamente tramite un tappo in butile e una ghiera metallica stretta a pressione. Le fiale sono state quindi riscaldate per 20 min in forno statico a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 200 °C). Una volta rimosse dal forno, sono state mantenute per 120 minuti a  $22 \pm 1 \text{ °C}$ , temperatura alla quale è avvenuto il campionamento dello spazio di testa mediante un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90 \text{ mm}$ ;  $L = 35 \text{ mm}$ ). Per ridurre la pressione interna e migliorare la ripetibilità delle misure, si è optato per l'utilizzo di uno



sfiato realizzato con un ago monouso da 23 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,60$  mm; L = 30 mm) inserito direttamente nel tappo in butile. La temperatura del substrato della matrice di sensori è stata impostata e mantenuta a 41 °C. L'intero *dataset*, così come per l'analisi di fotoionizzazione, è stato costituito da 200 misure indipendenti: 10 provini per ciascuna delle 5 temperature per ognuna delle 4 tipologie di bitume.

Tabella 5.5 - Metodo di acquisizione del Cyranose 320

<b>Metodo di acquisizione</b>	<b>Durata [sec]</b>	<b>Flusso [mL·min<sup>-1</sup>]</b>
Baseline purge	30s	120
Sample draw	25s	120
1 <sup>st</sup> sample gas purge	120s	180
1 <sup>st</sup> air intake purge	50s	180
2 <sup>nd</sup> sample gas purge	20s	180
2 <sup>nd</sup> air intake purge	20s	180

Il dati sono poi stati trattati statisticamente attraverso l'analisi delle componenti principali (PCA) eseguita con uno *script* appositamente elaborato con il software MATLAB R2016b.

## 5.4 Risultati

Le analisi di fotoionizzazione hanno permesso di quantificare i COV presenti nello spazio di testa dei bitumi generato alle differenti temperature (Fig. 5.4). Si è evidenziato un incremento della risposta PID con l'aumentare della temperatura, maggiormente consistente per temperature più elevate di 130 °C. È stata riscontrata una variazione di circa il 3000% passando dai 90 ai 180°C (rapporto incrementale pari a circa 30) per i bitumi A e C, mentre una del 1000% per quelli B e D (rapporto incrementale pari a circa 10) (Tab. 5.6). Tali valori risultano essere però fortemente influenzati da quelli rilevati già alla temperatura di 90 °C, nettamente inferiori per i bitumi A e C, caratterizzati da un maggior contenuto di frazione asfaltenica. I bitumi A e C hanno infatti mostrato una concentrazione di COV nello spazio di testa decisamente più contenuta rispetto ai bitumi B e D, più ricchi di composti maggiormente volatili (saturi e aromatici), quantificabile nell'80% fino ai 130°C e nel 60% per le temperature superiori.

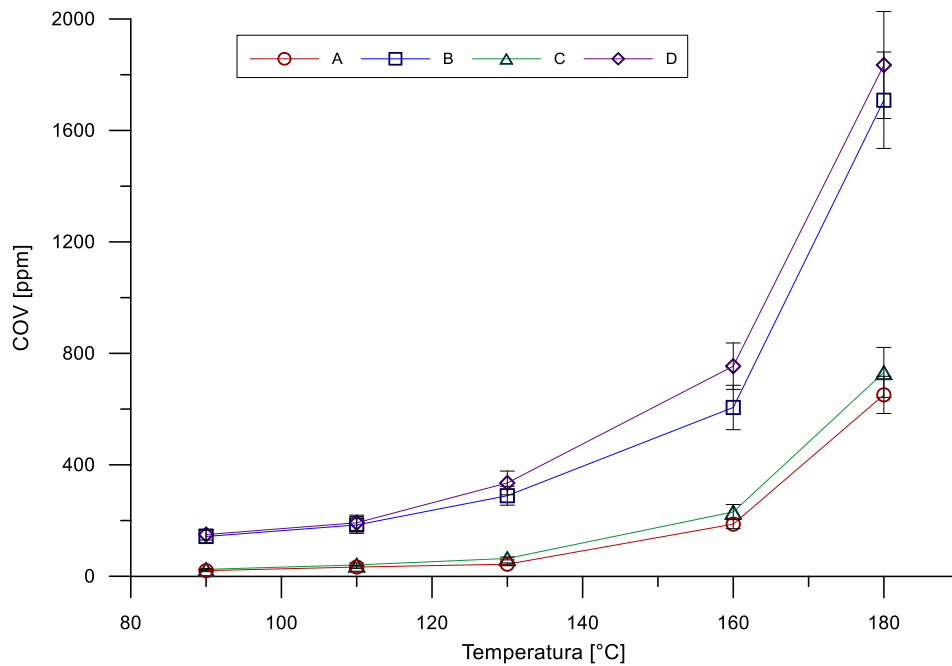


Figura 5.4 - COV rilevati nello spazio di testa dei quattro bitumi in funzione della temperatura

Per analizzare l'andamento dei composti volatili in funzione della temperatura è stata pertanto calcolata per ogni bitume la pendenza o coefficiente angolare (m) dei segmenti congiungenti i punti definiti dalle rilevazioni sperimentali (Tab. 5.6).

Tabella 5.6 - Variazione percentuale dei COV e pendenza dei segmenti interpolanti i valori rilevati sperimentalmente in funzione della temperatura

T [°C]	Bitumi							
	A		B		C		D	
	$\Delta(\text{COV})$ [%]	m [-]	$\Delta(\text{COV})$ [%]	m [-]	$\Delta(\text{COV})$ [%]	m [-]	$\Delta(\text{COV})$ [%]	m [-]
110	64	0,65	29	2,07	64	0,79	28	2,12
130	31	0,51	57	5,25	57	1,17	74	7,15
160	332	4,79	110	10,56	261	5,56	125	13,97
180	248	23,20	182	55,14	217	25,04	143	54,05

Si è individuata, anche da un punto di vista analitico, una relazione pseudo-iperbolica tra emissioni generate dal legante bituminoso (in termini di COV) e temperatura di riscaldamento. I valori più elevati del coefficiente angolare relativi ai bitumi B e D denotano inoltre una maggior propensione di tali leganti nel rilasciare, a seguito del riscaldamento, sostanze aerodisperse.

Misurata la quantità di composti organici volatili all'interno delle emissioni, si è voluto valutare se contestualmente all'aumento di emissioni generate corrispondesse anche una variazione del profilo odorigeno. Pertanto sono stati calcolati, a partire dai dati grezzi misurati con il SOA Cyranose 320 espressi come rapporto istantaneo  $\Delta R/R_0 \cdot 10^6$  (Fig. 5.6), i rapporti tra la massima variazione di resistenza di ciascun sensore ed il corrispondente valore di resistenza all'inizio dell'acquisizione ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ). Come pratica consolidata in letteratura, sono stati esclusi dall'analisi quattro sensori (5, 6, 23 e 31) ritenuti essere dalla stessa casa produttrice dello strumento molto sensibili alle variazioni di umidità (Bikov et al., 2014; Di Natale et al., 2014). La procedura di condizionamento termico, come descritto, ha previsto il riscaldamento dei campioni di bitume all'interno di fiale ermeticamente chiuse. Durante la fase di raffreddamento dello spazio di testa, seppur condotta con estrema attenzione e gradualità nella transizione di temperatura, potrebbero essersi formate modeste quantità di condensa, in grado di alterare il corretto processo di eccitazione dei questi quattro sensori a contatto la fase di vapore e di conseguenza il trattamento statistico dei dati nella fase di post-processazione.

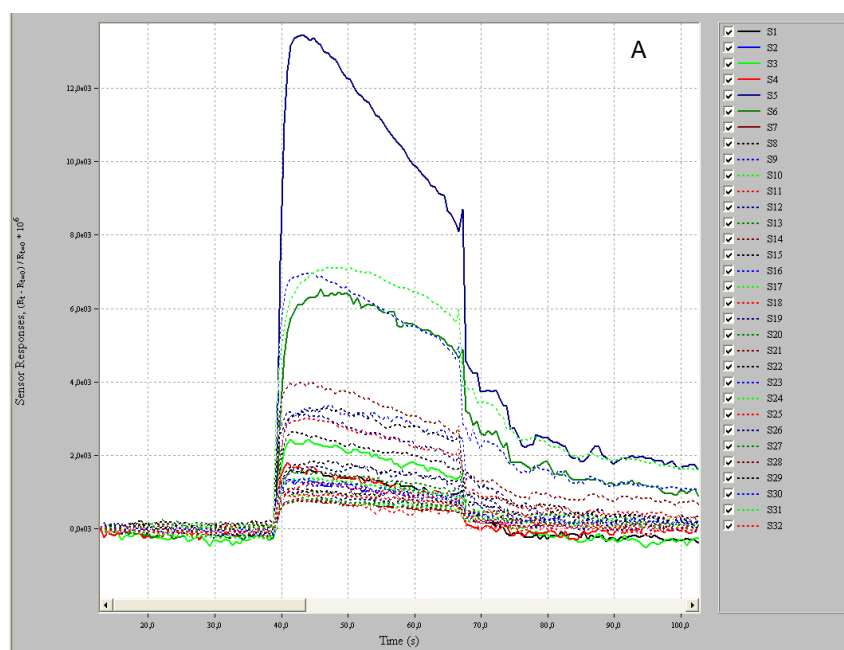


Figura 5.5 - Risposte dei 32 sensori ( $\Delta R/R_0 \cdot 10^6$ ) per il campione A3 a 110 °C

La risposta dei sensori, espressa come valore medio (10 campioni per ogni classe di temperatura) di  $\Delta R_{\max}/R_0$ , è stata inizialmente diagrammata utilizzando un istogramma,

che permette di definire sottoforma di grafico a barre l' *odour fingerprint* del bitume alle diverse temperature.

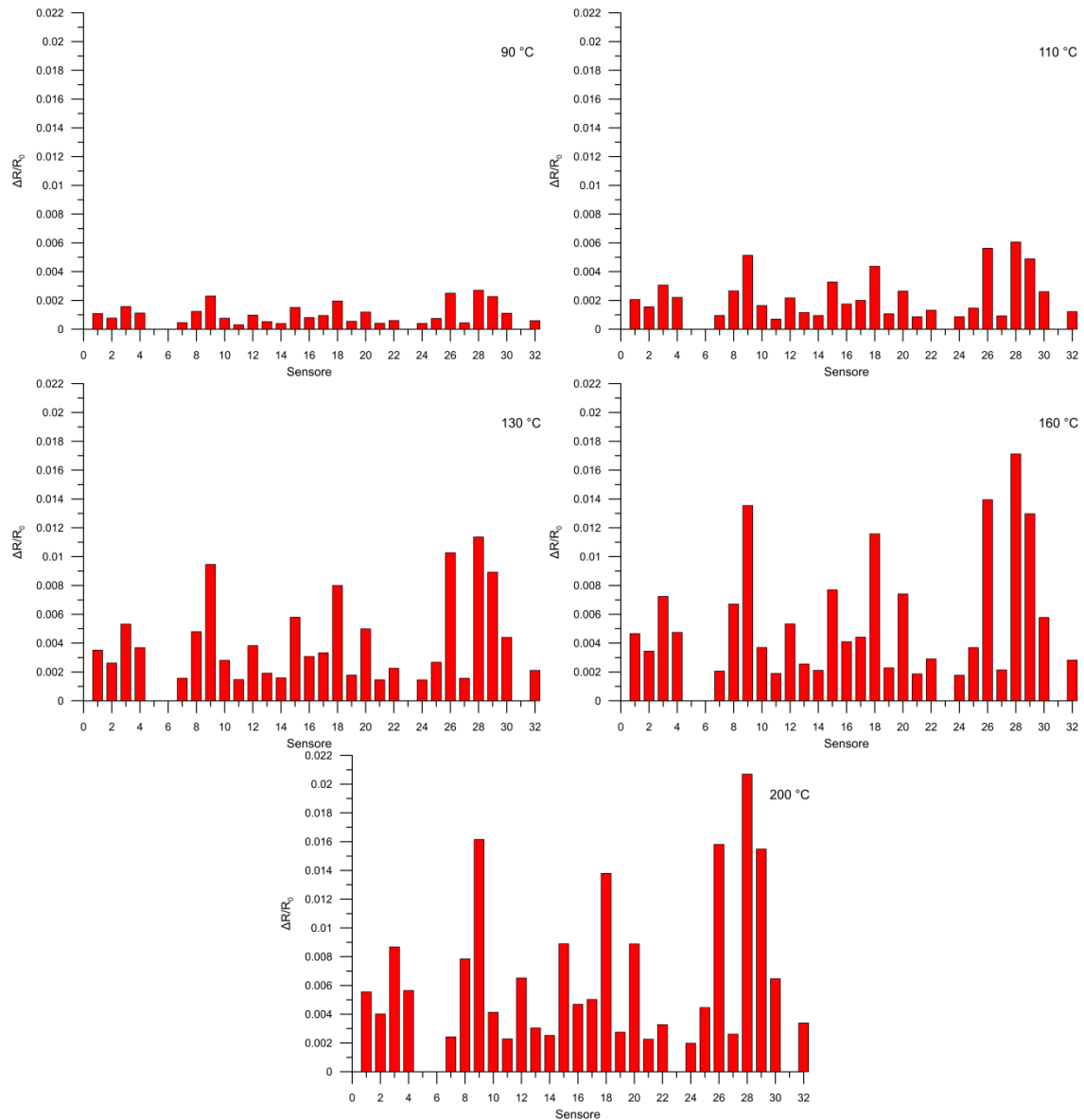


Figura 5.6 - Risposte dei 28 sensori espresse come  $\Delta R_{\max}/R_0$  (valori medi) per il bitume A alle 5 temperature considerate

La figura 5.6, identificativa del bitume A, evidenzia un andamento crescente nella risposta dei sensori con l'aumento di temperatura. Tale comportamento, registrato per tutti i bitumi, risulta essere maggiormente visibile utilizzando un grafico a radar, in cui viene diagrammato il valore medio di  $\Delta R_{\max}/R_0$  in funzione della temperatura. Per rendere più comprensibile e leggibile tale rappresentazione grafica si è deciso di considerare i 7 sensori che hanno interagito in modo maggiormente significativo con i

vapori generati dal bitume (il numero 3, 9, 15, 18, 26, 28 e 29). Come si può notare, il poligono rappresentativo di una temperatura, circonda sempre quello tracciato dalla temperatura inferiore secondo un processo progressivo (Fig. 5.7).

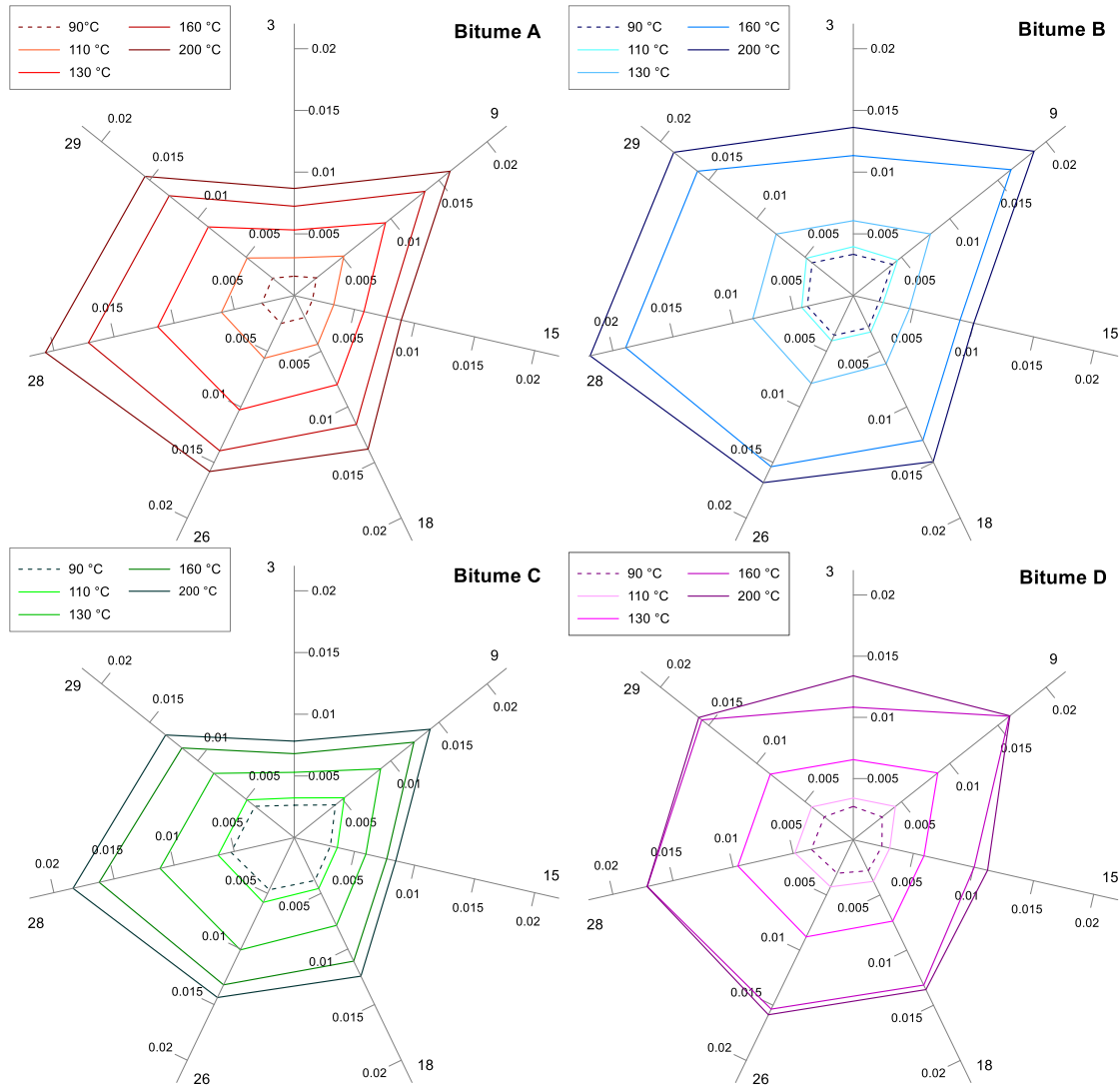


Figura 5.7 - Grafico radar delle risposte dei 7 sensori espresse come  $\Delta R_{\max}/R_0$  (valori medi) relativi ai 4 bitumi alle diverse temperature

La risposta dei 28 sensori è stata poi normalizzata utilizzando la varianza come parametro di standardizzazione. Sui valori normalizzati è stata quindi condotta un'analisi PCA: per ciascun bitume, analizzato in modo indipendente rispetto agli altri, sono state considerate le 5 classi di temperatura. La percentuale di varianza totale spiegata dalle prime due componenti principali (PC1 e PC2) è risultata essere maggiore del 99%. Nello specifico, la sola PC1 sarebbe stata in grado di spiegare più del 99% della varianza in tutti i casi considerati. Inoltre le distanze euclidee calcolate rispetto

all'origine del sistema di riferimento considerando sia uno spazio bi- sia uno tri- dimensionale non hanno mai differito per più dell'1%. Pertanto, si è deciso di procedere con l'analisi statistica considerando unicamente le prime due componenti principali.

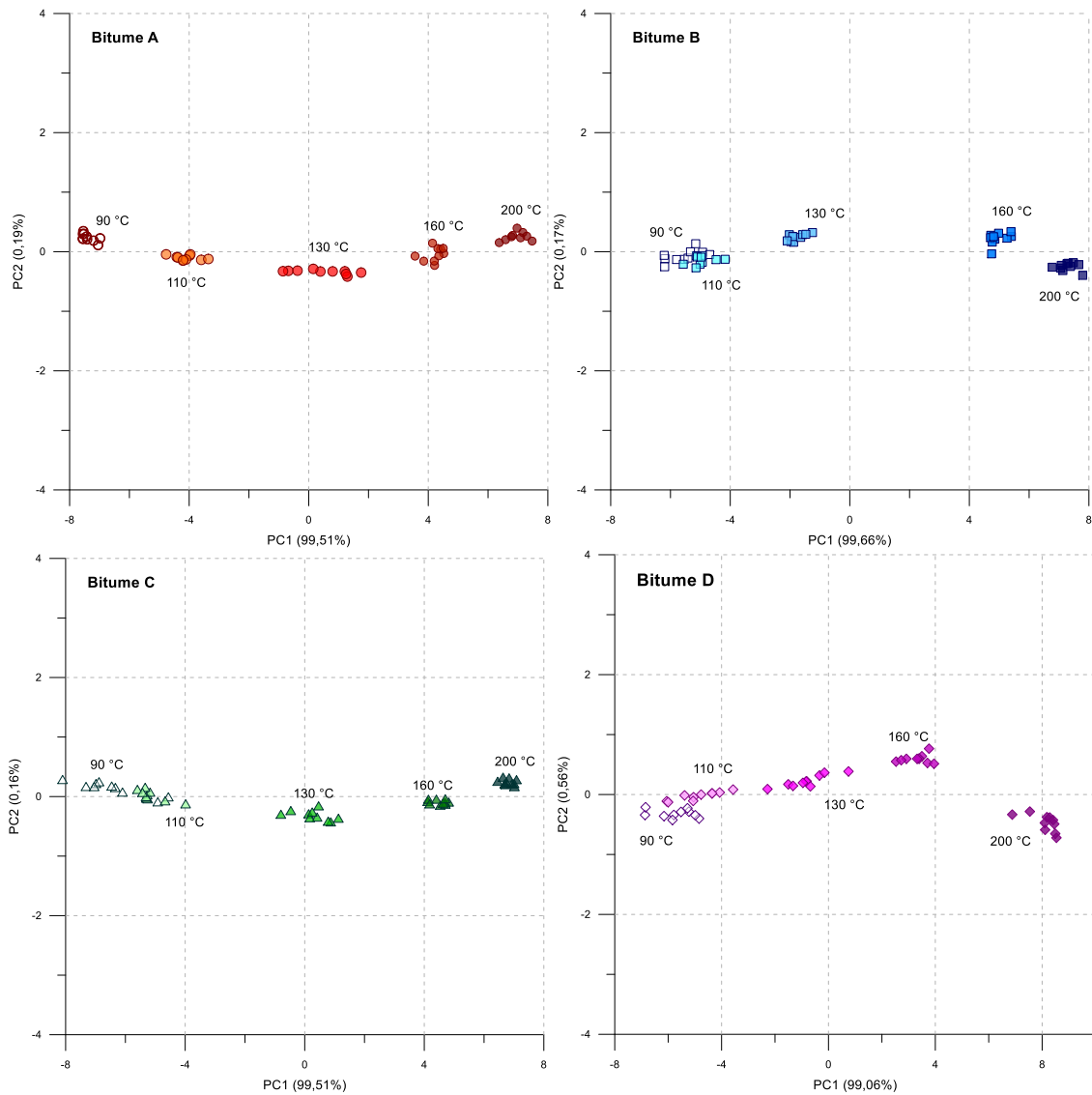


Figura 5.8 - Analisi PCA dei 4 bitumi in funzione della temperatura di riscaldamento

La rappresentazione sul piano bi-dimensionale PC1 - PC2 descrive in modo evidente l'influenza del parametro temperatura sul profilo odorigeno delle emissioni (Fig. 5.8). Si è riscontrato un *trend* piuttosto omogeneo per tutti e 4 i bitumi: le dispersioni dei punti rappresentative le 5 classi di temperatura (90, 110, 130, 160 e 200 °C) si dispongono ordinatamente in modo crescente lungo l'asse PC1. L'incremento nella temperatura di riscaldamento si traduce infatti in una traslazione sub-orizzontale verso destra. Nello specifico, si nota una parziale sovrapposizione dei punti rappresentativi

l'odore dei fumi del bitume alle temperature di 90 e 110 °C (ad eccezione del bitume A), mentre un'evidente separazione per quanto concerne le altre temperature. Tale separazione tra le varie classi di temperatura è stata calcolata analiticamente in termini sia di distanza euclidea ( $\overline{G_{T,T+1}}$ ) sia di distanza lungo i due assi ( $\overline{G1_{T,T+1}}$  e  $\overline{G2_{T,T+1}}$ ) considerando come riferimento il baricentro (G1, G2) di ciascuna classe rappresentata dalla relativa dispersione di punti. La figura 5.9 riassume in modo schematico tutte le grandezze geometriche utilizzate per l'analisi.

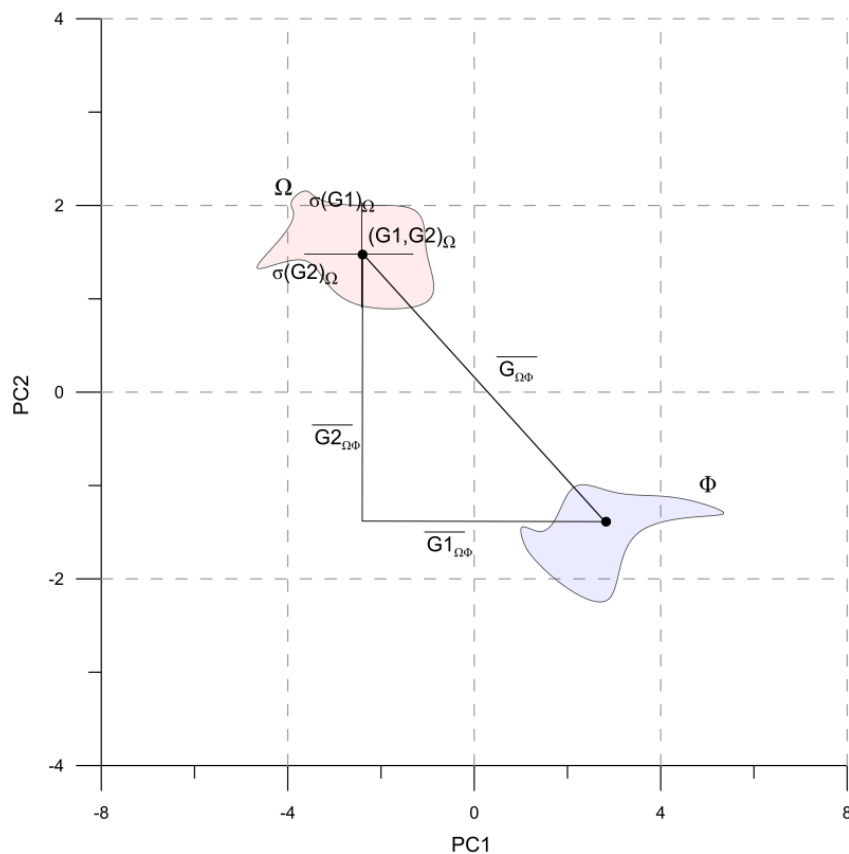


Figura 5.9 - Descrizione schematica delle grandezze geometriche utilizzate nell'analisi PCA

I valori nelle tabelle 5.8a-d testimoniano come la discriminazione tra le differenti classi sia confermata dal fatto che le distanze tra i baricentri risultano essere molto maggiori rispetto alla somma delle deviazioni standard delle relative aree ( $\sigma(G12_{T+n})$ ).

Tabella 5.8a - Grandezze geometriche per l'analisi PCA relative al bitume A alle diverse temperature

T [°C]	A							
	G1	G2	$\sigma(G1)$	$\sigma(G2)$	$\sigma(G1G2)$	$\overline{(G1_{T,T+1})}$	$\overline{(G2_{T,T+1})}$	$\overline{(G_{T,T+1})}$
90	-7,379	0,236	0,222	0,067	0,232	-	-	-
110	-4,098	-0,102	0,406	0,040	0,408	3,281	0,339	3,299
130	0,493	-0,339	0,913	0,035	0,914	4,591	0,237	4,597
160	4,207	-0,042	0,301	0,117	0,323	3,714	0,297	3,726
200	6,778	0,247	0,636	0,072	0,640	2,572	0,290	2,588

Tabella 5.8b - Grandezze geometriche per l'analisi PCA relative al bitume B alle diverse temperature

T [°C]	B							
	G1	G2	$\sigma(G1)$	$\sigma(G2)$	$\sigma(G1G2)$	$\overline{(G1_{T,T+1})}$	$\overline{(G2_{T,T+1})}$	$\overline{(G_{T,T+1})}$
90	-5,543	-0,072	0,545	0,103	0,554			
110	-4,944	-0,144	0,383	0,070	0,389	0,600	0,072	0,604
130	-1,769	0,244	0,272	0,056	0,278	3,175	0,388	3,199
160	4,964	0,224	0,282	0,104	0,300	6,733	0,021	6,733
200	7,292	-0,252	0,303	0,065	0,310	2,328	0,476	2,376

Tabella 5.8c - Grandezze geometriche per l'analisi PCA relative al bitume C alle diverse temperature

T [°C]	C							
	G1	G2	$\sigma(G1)$	$\sigma(G2)$	$\sigma(G1G2)$	$\overline{(G1_{T,T+1})}$	$\overline{(G2_{T,T+1})}$	$\overline{(G_{T,T+1})}$
90	-6,470	0,141	1,073	0,115	1,079			
110	-5,132	0,019	0,468	0,087	0,476	1,338	0,121	1,343
130	0,296	-0,314	0,589	0,083	0,595	5,428	0,333	5,438
160	4,493	-0,090	0,264	0,038	0,267	4,197	0,224	4,203
200	6,813	0,244	0,199	0,051	0,205	2,320	0,334	2,344



Tabella 5.8d - Grandezze geometriche per l'analisi PCA relative al bitume C alle diverse temperature

T [°C]	D							
	G1	G2	$\sigma(G1)$	$\sigma(G2)$	$\sigma(G1G2)$	$(\overline{G1_{T,T+1}})$	$(\overline{G2_{T,T+1}})$	$(\overline{G_{T,T+1}})$
90	-5,735	-0,323	0,713	0,069	0,716			
110	-4,868	-0,025	0,809	0,071	0,812	0,866	0,298	0,916
130	-0,814	0,225	0,820	0,100	0,826	4,055	0,249	4,062
160	3,319	0,596	0,463	0,070	0,468	4,133	0,371	4,149
200	8,097	-0,473	0,517	0,142	0,536	4,778	1,069	4,896

Individuata una differenza significativa nell'odore delle emissioni in funzione della temperatura, si è deciso di verificare l'esistenza di variazioni nel profilo odorigeno di leganti bituminosi differenti riscaldati alla medesima temperatura. La figura 5.10, relativa alle temperature di 110 °C e 160 °C, evidenzia come ciascun bitume abbia provocato una reazione diversificata nei sensori dello strumento. Infatti, ad eccezione della coppia di bitumi A e C (raffinati nello stesso impianto a partire da due differenti lotti dello stesso grezzo), la risposta dei 7 sensori maggiormente sollecitati traccia poligoni con forma e dimensione diversa. Tale comportamento sottende pertanto un differente processo di eccitazione, sintomo di specifiche e peculiari matrici odorose caratterizzanti le emissioni generate da leganti bituminosi differenti.

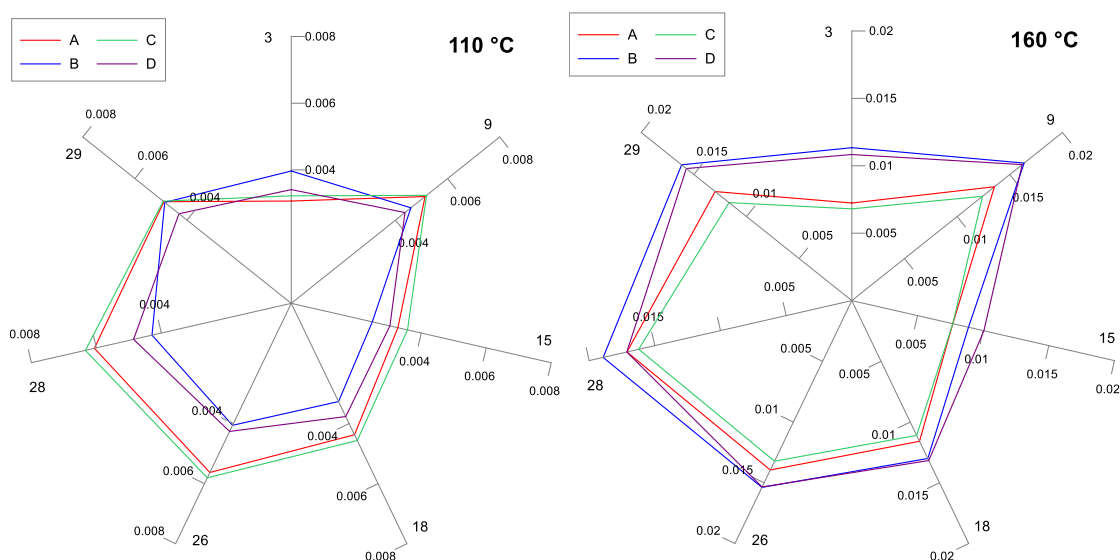


Figura 5.11 - Grafico radar delle risposte dei 7 sensori espresse come  $\Delta R_{\max}/R_0$  (valori medi) relativi ai 4 bitumi a 110 °C e 160 °C

Le risposte normalizzate dei 28 sensori sono state trattate statisticamente mediante analisi PCA. In questo caso sono state condotte 5 analisi indipendenti, ciascuna relativa ad una temperatura di riscaldamento, in cui le classi sono rappresentate dai 4 bitumi. La percentuale di varianza totale spiegata dalle prime due componenti principali (PC1 e PC2) è risultata essere maggiore del 90% e le distanze euclidee calcolate rispetto all'origine del sistema di riferimento considerando sia uno spazio bi- sia uno tri-dimensionale non hanno mai differito per più dell'1%. Si è deciso di procedere con l'analisi statistica considerando unicamente le prime due componenti principali.

A titolo di esempio viene riportata in figura 5.11 la rappresentazione sul piano bidimensionale della distribuzione dei bitumi alle temperature di 130°C e 200 °C.

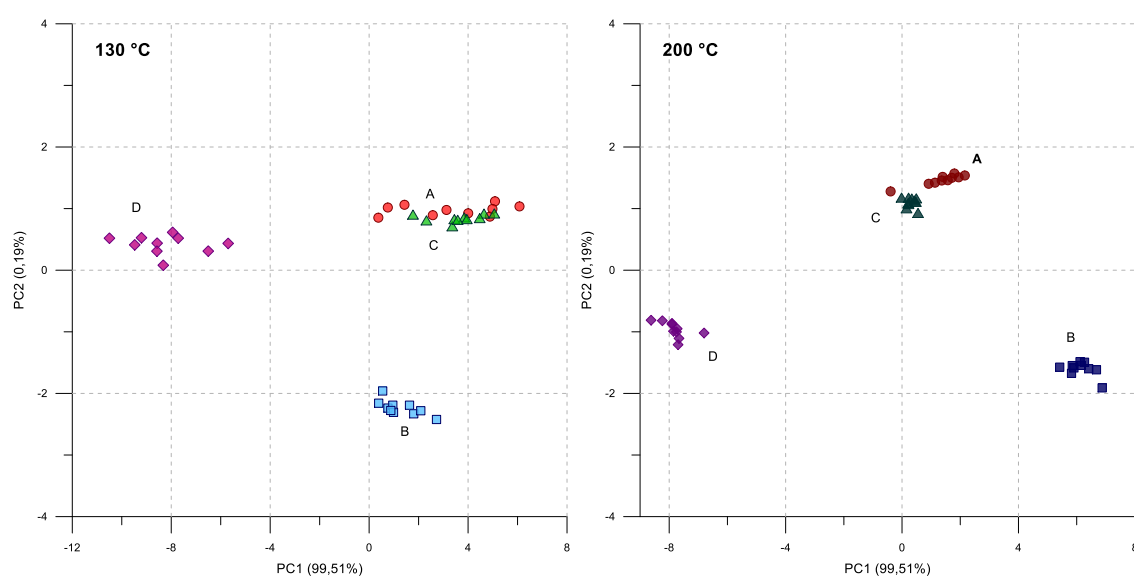


Figura 5.11 - Analisi PCA dei 4 bitumi alla temperatura di 130 °C e 200 °C

I grafici mostrano una significativa separazione tra le nuvole di punti rappresentative i vari bitumi, ad eccezione della coppia A-C per la quale si nota una quasi completa sovrapposizione. Le tabelle 5.9a-e confermano come questo comportamento sia stato riscontrato per tutte le temperature considerate: infatti le distanze tra i baricentri delle dispersioni di punti rappresentative ciascun bitume sono risultate essere sempre maggiori della somma delle relative deviazioni standard. In linea generale, si è riscontrata una riduzione nella dispersione delle misure con l'aumentare della temperatura, testimoniando come una maggiore eccitazione dei sensori abbia consentito un miglior processo di riconoscimento.

Tabella 5.9a - Distanze euclidee tra i baricentri delle dispersioni di punti relative ai diversi bitumi a 90 °C

	$(\overline{G_{\Omega\Phi}})$			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>A</b>	0,790*	7,458	1,643	9,313
<b>B</b>		2,491*	8,376	8,557
<b>C</b>			2,960*	10,823
<b>D</b>				1,653*

\* Valore riferito alla deviazione standard  $\sigma(PC_G)$

Tabella 5.9b - Distanze euclidee tra i baricentri delle dispersioni di punti relative ai diversi bitumi a 110 °C

	$(\overline{G_{\Omega\Phi}})$			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>A</b>	1,892*	5,879	2,104	8,255
<b>B</b>		2,314*	6,859	7,580
<b>C</b>			1,700*	10,339
<b>D</b>				3,501*

\* Valore riferito alla deviazione standard  $\sigma(PC_G)$

Tabella 5.9c - Distanze euclidee tra i baricentri delle dispersioni di punti relative ai diversi bitumi a 130 °C

	$(\overline{G_{\Omega\Phi}})$			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>A</b>	1,998*	3,811	0,342	11,594
<b>B</b>		0,762*	3,886	9,890
<b>C</b>			1,1013*	11,904
<b>D</b>				1,407*

\* Valore riferito alla deviazione standard  $\sigma(PC_G)$

Tabella 5.9d - Distanze euclidee tra i baricentri delle dispersioni di punti relative ai diversi bitumi a 160 °C

	$(\overline{G_{\Omega\Phi}})$			
	A	B	C	D
A	0,471*	6,236	0,382	8,347
B		0,565*	6,437	13,551
C			0,315*	7,981
D				0,923*

\* Valore riferito alla deviazione standard  $\sigma(PC_G)$

Tabella 5.9e - Distanze euclidee tra i baricentri delle dispersioni di punti relative ai diversi bitumi a 200 °C

	$(\overline{G_{\Omega\Phi}})$			
	A	B	C	D
A	0,724*	5,689	1,112	9,490
B		0,450*	6,439	13,980
C			0,195*	8,381
D				0,480*

\* Valore riferito alla deviazione standard  $\sigma(PC_G)$

## 5.5 Conclusioni

Durante le varie fasi di confezionamento del conglomerato bituminoso per usi stradali, a seguito del riscaldamento del bitume, vengono emesse in atmosfera miscele gassose caratterizzate da una complessità intrinseca di sostanze e composti. L'analisi di fotoionizzazione ha confermato come la temperatura rappresenti il fattore cruciale nella generazione di tali emissioni. È stata individuata infatti una relazione presudo-iperbolica che lega il rilascio di sostanze, sottoforma di composti organici volatili, e temperatura di riscaldamento.

L'analisi analitico-sensoriale mediante il sistema olfattivo artificiale Cyranose 320 ha permesso innanzitutto di dimostrare l'effettiva applicabilità di tale strumento nel settore dell'ingegneria stradale, grazie alla compatibilità tutt'altro che scontata tra principio di funzionamento dei sensori e tipologia delle emissioni da caratterizzare. È stata infatti individuata un'impronta odorosa o *fingerprint* delle emissioni generate dal bitume,

specifica per ogni tipologia di legante bituminoso e classe di temperatura. Attraverso l'elaborazione di una specifica procedura statistica di trattamento e post-processazione dei dati, è stato possibile attribuire una valenza quantitativa alla risposta prettamente qualitativa del naso elettronico, che ha permesso di evidenziare una variazione del profilo odorigeno delle emissioni contestualmente all'aumento di sostanze volatili emesse. Tali evidenze rappresentano pertanto una valida base di partenza per lo sviluppo di procedure e metodologie standardizzate, basate sul principio del naso elettronico, per il riconoscimento dell'odore generato durante le diverse fasi di produzione e stesa dei conglomerati bituminosi a cui associare limiti di fastidio o molestia olfattiva.

### **Riferimenti bibliografici**

- Bikov, A., Hernadi, M., Korosi, B.Z., Kunos, L., Zsamboki, G., Sutto, Z., Tarnoki, A.D., Losonczy, G., & Horvath, I. (2014). Expiratory flow rate, breath hold and anatomic dead space influence electronic nose ability to detect lung cancer. *BMC Pulmonary Medicine*, 14(202), 1-9.
- Boczkaj, G., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2014). Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. *Chemosphere*, 107, 23-30.
- Chong, D., Wang, Y., Guo, H., & Lu, Y. (2014). Volatile organic compounds generated in asphalt pavement construction and their health effects on workers. *Journal of Construction Engineering and Management*, 140(2), 1-11.
- CONCAWE. (2015). *Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries*, Report no. 3/15. Concaawe Air Quality Management Group's Special Task Force on Emission Reporting Methodologies (STF-69): Brussel, Belgium
- Di Natale, C., Paolesse, R., Martinelli, E., & Capuano, R. (2014). Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 824, 1-17.
- Frechen, F.B. (2001). Regulations and policies, in: R. Stuetz and F.B. Frechen (Eds.), *Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control*. IWA Publishing: London, UK.
- Gasthauer, E., Mazé, M., Marchand, J.P., & Amouroux, J. (2008). Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, 87, 1428-1434.

- Giuliani, F., & Merusi, F. (2008). *Experimental evaluation of asphalt binders high specification temperature based on the low shear viscosity concept*. 4th Eurasphalt Eurobitume Congress. Copenhagen, Denmark.
- IARC. (2013). *Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Volume 103. IARC Monograph. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Jullien, A., Gaudefroy, V., Ventura, A., de la Roche, C., Paranhos, R., & Monéron, P. (2010). Airborne emissions assessment of hot asphalt mixing. Methods and limitations. *Road Materials and Pavement Design*, 11(1), 149-169.
- Morea, F. Agnusdei, J.O., & Zerbino, R. (2010) Comparison of methods for measuring zero shear viscosity in asphalts. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 43(4), 499-507.
- Oner, J., & Sengoz, B. (2016). Investigation of rheological effects of waxes on different bitumen sources. *Road Materials and Pavement Design*, 1-19 (in press).
- Sironi, S., Capelli, L., Dentoni, L., & Del Rosso, R. (2013). Odour regulation and policies, in: Belgiorno, V., Naddeo, V. & Zarra, T. (Eds.), *Odour Impact Assessment Handbook*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.
- Sybilski, D. (1996). Zero-shear viscosity of bituminous binders and its relation to bituminous mixtures rutting resistance. *Transportation Research Record*, 1535, 15-21.
- Van Rooijen, R.C., & De Bondt, A.H. (2004). Experience with the zero-shear viscosity to characterise rutting. 3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress, Vienna, Austria.
- Ventura, A., Lorino, T., & Le Guen, L. (2015). Modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons stack emissions from a hot mix asphalt plant for gate-to-gate Life Cycle Inventory. *Journal of Cleaner Production*, 93, 151-158.
- Vlachovicova, Z., Wekumbura, C., Stastna, J., & Zanzotto, L. (2007). Creep characteristics of asphalt modified by radial styrene-butadiene-styrene copolymer. *Construction and Building Materials*, 21, 567-577.

# CAPITOLO VI

## INFLUENZA DEGLI ADDITIVI SULLE EMISSIONI ODORIGENE DEL BITUME STRADALE

### 6.1 Introduzione

L'esigenza primaria dei gestori delle strade di contenere i costi di manutenzione continua ad impegnare l'industria legata al settore delle pavimentazioni stradali nella ricerca e nella messa a punto di tecnologie sempre più efficienti, improntate sulla limitazione dell'impiego di risorse naturali non rinnovabili e caratterizzate soprattutto da una sostanziale riduzione dei consumi energetici e delle emissioni rilasciate in atmosfera.

In tale contesto sono state sviluppate a partire dalla fine degli anni '90, sia in Europa che negli Stati Uniti, svariate tecnologie riconducibili ai conglomerati tiepidi (*warm mix asphalt* - WMA), ovvero miscele connotate da prestazioni meccaniche confrontabili con quelle delle tradizionali miscele a caldo (*hot mix asphalt* - HMA), ma che possono essere confezionate in un *range* di temperatura variabile tra i 90 e i 140 °C, con un decremento di temperatura pari a circa 30°C (Capitão et al., 2012; D'Angelo et al., 2008; Kheradmand et al., 2014; Rubio et al., 2012).

Come già descritto nel capitolo IV, i WMA possono essere ottenuti tramite processi di micro-schiumatura o tecniche di modifica del bitume con additivi organici o chimici.

La modifica con additivi organici (cere allo stato solido a temperatura ambiente) produce variazioni significative nel comportamento reologico e nella suscettività termica del legante di base. Alle alte temperature, quando la cera si trova allo stato liquido, gli effetti sono per lo più riconducibili alla riduzione della viscosità, finalità

ultima dello stesso processo di modifica (Giuliani & Merusi, 2009; Soenen et al., 2008). Alle temperature proprie dell'esercizio su strada, la presenza della cera si manifesta, invece, attraverso una ben più articolata sequenza di effetti governati dalle interazioni fra matrice bituminosa e cristalli di cera (Polacco et al., 2012).

Gli additivi chimici (in forma liquida) sfruttano invece le reazioni che avvengono tra gli agenti chimici, nella maggior parte dei casi tensioattivi o attivanti di adesione, il bitume e gli aggregati senza causare generalmente variazioni nelle proprietà fisiche del legante bituminoso. Lavorando sull'interfaccia microscopica aggregato-legante, il loro effetto risulta essere pertanto visibile unicamente nella macro-scala del conglomerato bituminoso (Abdullah et al., 2013; Hamzah et al., 2015; Morea, Marcozzi & Castano, 2012).

Svariate esperienze di letteratura sottolineano come la possibilità di diminuire la temperatura di produzione e stesa si traduca in riduzioni significative delle emissioni sia in impianto che in cantiere, in termini di gas serra, composti organici volatili e idrocarburi policiclici aromatici (Capitão et al., 2012; D'angelo et al., 2008; EAPA, 2010; Sol-Sanchez et al., 2016). Tali studi si sono però concentrati unicamente sull'analisi della tipologia e del quantitativo di inquinanti immessi in atmosfera, senza considerare l'impatto odorigeno prodotto dalle emissioni di queste nuove miscele. Gli additivi utilizzati nella produzione di conglomerati bituminosi tiepidi presentano generalmente odori intensi responsabili di fastidio olfattivo già a temperatura ambiente. Durante il processo di riscaldamento delle miscele potrebbero pertanto insorgere emissioni odorogene ritenute essere maggiormente moleste anche a temperature inferiori.

Sulla base di tali premesse, il presente studio si pone l'obiettivo di verificare, attraverso un approccio basato sulla fotoionizzazione e sulla tecnologia del sistema olfattivo artificiale, se l'aggiunta di differenti prodotti utilizzati per la realizzazione di WMA provochi una variazione del profilo odorigeno delle emissioni delle miscele bitume/additivo alle varie temperature di processo. Parallelamente sono state analizzate le potenzialità di un agente chimico antiodore, appositamente studiato per il bitume, che ha la velleità di fungere da neutralizzatore di odori.



## 6.2 Caratterizzazione dei materiali

L'analisi sperimentale ha previsto l'utilizzo di due bitumi (penetrazione 70/100) raffinati con metodologia *visbreaking*, denominati nel seguito come B e D, prodotti in due diversi impianti da due differenti grezzi provenienti dal Medio Oriente.

A partire dai due bitumi di base, sono state confezionate 5 miscele binarie bitume/olio oppure bitume/cera ottenute aggiungendo al bitume un quantitativo prestabilito di additivo. Nello specifico sono stati utilizzati tre prodotti in forma liquida, ovvero due additivi chimici, denominati AC1 e AC2, e un additivo antiodore, definito come AAO, e due differenti tipologie di cera, chiamate nel seguito come CM e CS.

Le miscele sono state etichettate utilizzando una sigla formata da una prima lettera rappresentativa del bitume di base e da una coppia o terna di lettere indicativa della tipologia di additivo.

Le proprietà fisiche degli additivi riportate in tabella 6.1 sono estratte dalle schede tecniche dei prodotti. L'additivo chimico AC1 si configura come un composto da derivati di sostanze amminiche, mentre quello AC2 come una miscela complessa di origine vegetale additivata con sostanze attivanti. Il prodotto AO è invece costituito da una miscela complessa di idrocarburi, alcoli e oli essenziali.

Tabella 6.1 - Proprietà fisiche degli additivi

Proprietà fisiche	Norma	Additivo		
		AC1	AC2	AAO
Densità a 25 °C [g·cm <sup>-3</sup> ]	A.66	circa 1,00	0,77 – 0,79	0,90 - 1,10
Viscosità Brookfield a 25 °C [cPs]	EN 20028	-	-	196 ± 20
Viscosità a 15 °C [cPs]		450	30 - 40 (25°C)	-
Pour point [°C]		Circa -8	≥ -5°C	-
Flash point [°C]	EN 2592	≥ 140	> 90	≥ 85 °C

La cera CM (Asphaltan B<sup>®</sup> - cera Montan con amidi degli acidi grassi Clariant) si caratterizza come una cera semi-sintetica ottenuta tramite processo di raffinazione di cere tipo Montan derivate da depositi fossili di sostanze vegetali ricchi di lignite.

La cera CS può essere definita come un sottoprodotto del processo Fischer-Tropsch (FT) utilizzato per la produzione di idrocarburi liquidi per sintesi di carbone o gas naturale. Tale cera (cera Sasobit<sup>®</sup> Sasol) risulta essere formata quindi da idrocarburi

alifatici ad alto peso molecolare (circa  $1600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) caratterizzati da lunghe catene ( $\text{C}_{40}$  -  $\text{C}_{120}$ ) e cristalli di piccola dimensione.

Le miscele bitume/cera sono state ottenute aggiungendo al bitume un quantitativo di cera pari al 3% in peso, mentre per gli additivi liquidi si è optato per un dosaggio sul peso del legante pari allo 0,50 % per l'additivo AC1, 0,75% per AC2 e 0,017% per AAO.

Le miscele sono state confezionate con metodologia standardizzata, che ha previsto la miscelazione dei due componenti alla temperatura di  $160 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e successiva omogeneizzazione per 15 minuti ad elevato sforzo di taglio.

### 6.2.1 Cromatografia su strato sottile-rilevatore a ionizzazione di fiamma

L'individuazione delle frazioni SARA del bitume e delle miscele bitume/additivo è avvenuta attraverso la tecnica TLC-FID con lo strumento Iatroscan MK-5: TLC-FID analyzer (Iatron Laboratories Inc.). I risultati delle analisi condotte sui bitumi B e D tal quali e modificati con i 5 additivi sono riassunti in tabella 6.1a e 6.1b .

Tabella 6.2a - Frazioni SARA delle miscele bitume B/additivo: media e DS (n = 20)

Bitume	Saturi [%]	Aromatici [%]	Resine [%]	Asfalteni [%]
B	5,2 (0,4)	52,6 (2,7)	26,6 (1,7)	15,6 (1,2)
B-AC1	5,4 (0,6)	46,1 (2,2)	29,9 (1,4)	18,6 (0,8)
B-AC2	5,4 (0,6)	50,5 (3,2)	27,2 (2,2)	17,0 (0,9)
B-AAO	5,2 (0,6)	47,7 (2,9)	27,3 (1,9)	19,7 (1,7)
B-CM	5,9 (0,2)	45,1 (2,7)	27,7 (1,3)	21,3 (1,7)
B-CS	5,1 (0,4)	48,3 (2,1)	26,4 (1,5)	20,2 (1,1)

Tabella 6.2b - Frazioni SARA delle miscele bitume D/additivo: media e DS (n = 20)

Bitume	Saturi [%]	Aromatici [%]	Resine [%]	Asfalteni [%]
D	2,3 (0,2)	55,3 (2,0)	25,5 (1,8)	16,9 (0,7)
D-AC1	2,5 (0,3)	48,9 (2,5)	27,6 (1,4)	20,9 (0,8)
D-AC2	2,8 (0,4)	47,0 (2,2)	28,6 (1,8)	21,7 (1,3)
D-AAO	3,0 (0,4)	47,8 (2,2)	30,5 (1,2)	18,7 (1,3)
D-CM	2,4 (0,3)	47,3 (2,2)	26,6 (1,3)	23,9 (1,5)
D-CS	2,8 (0,4)	47,1 (2,3)	27,2 (1,4)	22,9 (1,2)

L'aggiunta degli oli e delle cere ha causato un incremento della frazione asfaltenica con conseguente riduzione di quella aromatica (Figg 6.1a e 6.1b). Tale andamento risulta essere maggiormente marcato a seguito dell'aggiunta di entrambe le tipologie di cera. Come descritto nel capitolo IV, tale comportamento potrebbe essere imputabile alla non solubilità delle cere e alla non completa miscibilità degli oli con i solventi utilizzati nella procedura di separazione delle frazioni.

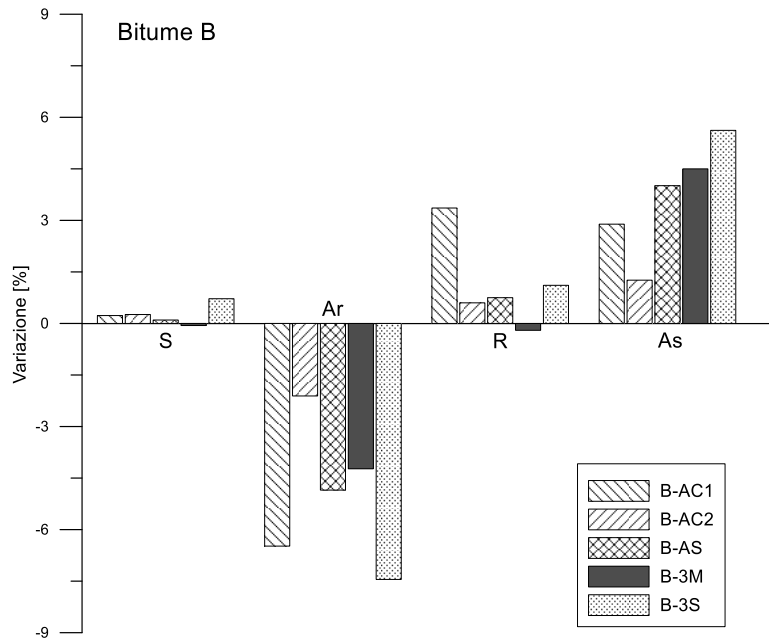


Figura 6.1a - Variazione delle frazioni SARA nelle miscele bitume B/additivo

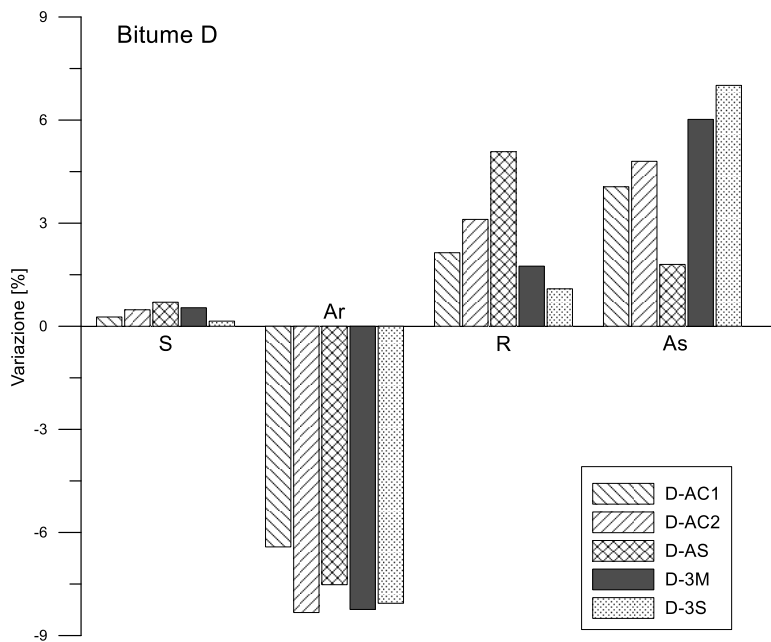


Figura 6.1b - Variazione delle frazioni SARA nelle miscele bitume D/additivo

## 6.2.2 Analisi reologica

La caratterizzazione dei leganti bituminosi e delle miscele bitume/additivo ha previsto inoltre un'analisi dei parametri reologici alle alte temperature mediante reometro rotazionale DSR - Anton Paar Physica MCR 101, che si è articolata in tre fasi complementari:

- Misure della viscosità rotazionale in un *range* di temperatura variabile tra 80 °C e 160 °C;
- Misure il regime oscillatorio e successiva rappresentazione con curve maestre (*master curves*);
- Misure della *zero-shear viscosity* (ZSV).

### 6.2.2.1 Misure di viscosità

L'allestimento di prova ha previsto una configurazione piatto-piatto con diametro da 25 mm e gap pari ad 1 mm, con temperatura variabile in un *range* 80÷160 °C. Alle temperature di 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C è stato impostato uno *shear rate* pari a 6.8 s<sup>-1</sup>; a 150 °C è stato fissato pari a 10 s<sup>-1</sup> mentre a 160 °C è stato impostato a 12 s<sup>-1</sup>.

Come è possibile notare sia dai valori tabellari (Tab. 6.3) che dagli andamenti in figura 6.2a, l'aggiunta degli additivi chimici e di quello antiodore non ha causato un'alterazione significativa della viscosità.

Tabella 6.3 - Valori di viscosità delle miscele bitume D/additivo alle varie temperature

Temperatura [°C]	Miscela					
	D	D-AC1	D-AC2	D-AAO	D-CM	D-CS
	Viscosità $\eta$ [Pa · s]					
80	19,600	17,233	15,342	19,000	21,404	28,257
90	7,547	6,825	6,218	7,395	7,553	10,243
100	3,395	3,128	2,834	3,336	3,202	4,083
110	1,707	1,565	1,432	1,636	1,423	1,463
120	0,918	0,846	0,789	0,886	0,674	0,638
130	0,528	0,491	0,459	0,510	0,402	0,383
140	0,319	0,301	0,283	0,311	0,251	0,241
150	0,207	0,196	0,184	0,200	0,166	0,157
160	0,139	0,132	0,125	0,134	0,114	0,108

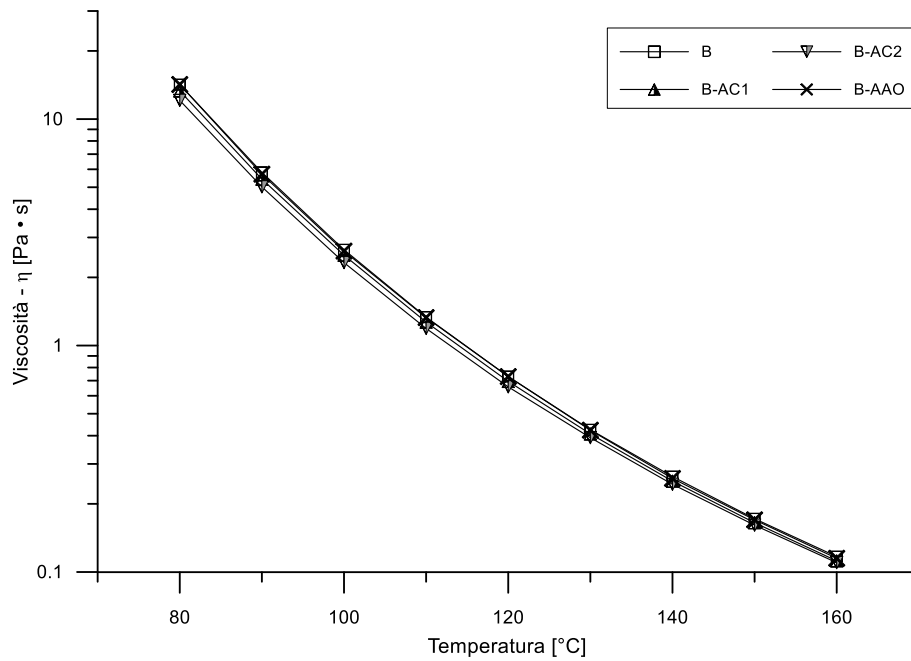


Figura 6.2a - Viscosità in funzione della temperatura per le miscele bitume B/additivo liquido

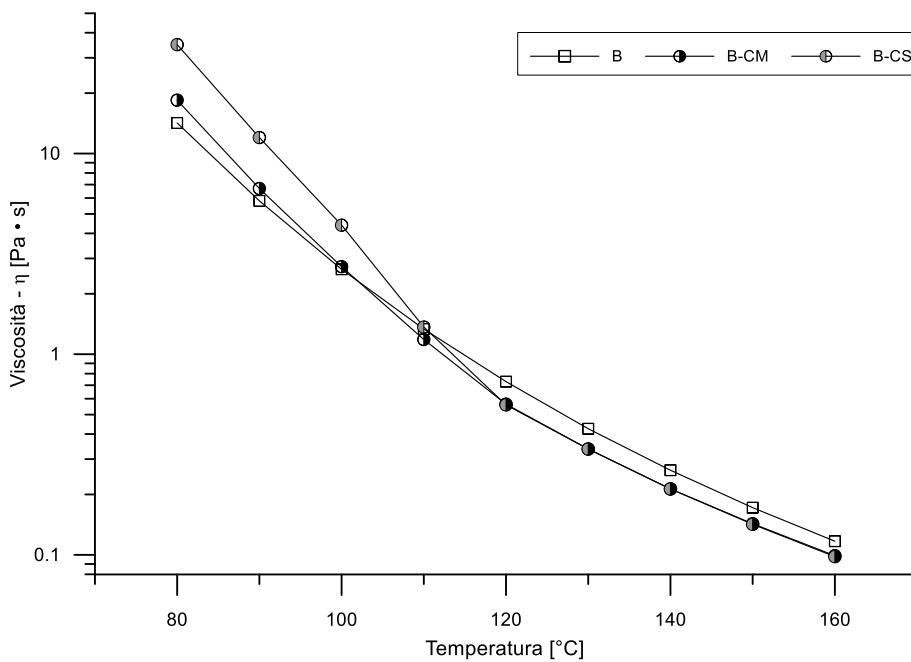


Figura 6.2b - Viscosità in funzione della temperatura per le miscele bitume B/cera

Le miscele bitume/cera sono invece caratterizzate da una variazione del comportamento viscoso in corrispondenza del punto di fusione delle cere (100-110 °C): per le temperature inferiori a tale soglia si evidenzia un irrigidimento del materiale (maggiormente evidente per la cera CS), mentre alle temperature più elevate, ovvero quando l'intera matrice si trova allo stato liquido, si nota il fenomeno opposto con una significativa riduzione dei valori di viscosità (Fig. 6.2b).

I valori di viscosità di tutte le miscele sono stati confrontati con quelli relativi al bitume di base, per una valutazione degli effetti degli additivi su tale parametro e l'individuazione delle temperature di equiviscosità, che consente di calcolare la variazione termica registrata per ogni miscela rispetto al bitume tal quale per cui si individua il medesimo valore di viscosità. Le variazioni di temperatura sono state quantificate considerando la funzione interpolante rappresentata da una curva di potenza del tipo:

$$\eta = a + b \cdot T^{-c} \quad (6.1)$$

dove  $\eta$  e  $T$  sono rispettivamente i valori di viscosità e temperatura; mentre  $a$ ,  $b$  e  $c$  i parametri della curva.

Nel caso delle miscele bitume/cera è stato necessario considerare delle funzioni a tratti per meglio interpolare le curve descritte dai valori di viscosità, a causa del cambio di andamento in corrispondenza del punto di fusione della cera. Nelle tabelle 6.4a e 6.4b vengono riportate le variazioni di temperatura relative alle miscele bitume/additivo calcolate rispetto al valore riferito al bitume tal quale: i valori negativi rappresentano una riduzione di temperatura per il raggiungimento del valore di viscosità assunto dal bitume di base, mentre quelli positivi un suo aumento.

Tabella 6.4a - Variazioni di temperatura per valori di equiviscosità per le miscele bitume B/additivo alle varie temperature

Viscosità $\eta$ [Pa · s]	Miscela			
	B-AC1	B-AC2	B-CM	B-CS
	$\Delta T$ [°C]			
14,200	-3,8	-1,7	8,5	-3,8
5,813	-4,1	-1,5	6,7	-4,1
2,649	-4,6	-1,4	4,6	-4,6
1,335	0,9	-1,7	1,9	0,9
0,73	-1,1	-2,7	-1,7	-1,1
0,425	-0,8	-2,3	-1,9	-0,8
0,264	-0,9	-2,4	-2,6	-0,9
0,172	-1,3	-2,8	-3,6	-1,3
0,117	-2,4	-3,5	-5,3	-2,4

Tabella 6.4b - Valori di viscosità delle miscele bitume D/additivo alle varie temperature

Viscosità $\eta$ [Pa · s]	Miscela			
	D-AC1	D-AC2	D-CM	D-CS
	$\Delta T$ [°C]			
19,600	-1.3	-3.8	-0.7	1.7
7,547	-0.1	-3.7	-1.3	1.8
3,395	-1,0	-3.1	-2.6	1.2
1,707	-1.5	-3,0	-3.6	0,0
0,918	-1.7	-3,0	-6.1	-4.9
0,528	-1.7	-3.3	-6.2	-5.2
0,319	-1.4	-3.8	-6.4	-5.6
0,207	-0.2	-4,0	-7.4	-6.7
0,139	-1,0	-4.3	-8.4	-8.2

### 6.2.2.2 Misure in regime oscillatorio

Per la realizzazione delle prove in regime oscillatorio è stato previsto l'allestimento di due test analoghi ma caratterizzati da differenti configurazioni, in funzione della temperatura. Per il *range* di temperatura 0÷30 °C si è prevista una geometria di prova piatto-piatto con diametro di 8 mm e gap pari a 2 mm; mentre per il *range* 30÷90 °C una configurazione di misura piatto-piatto con diametro di 25 mm ed un gap pari a 2 mm. In tabella 6.5 sono riportati i valori di tensione tangenziale  $\tau_0$  (variabili in modo logaritmico) impostati per ciascuna temperatura, che consentono di studiare il comportamento del bitume in una condizione di viscoelasticità lineare. Le misure sono state condotte considerando una frequenza di oscillazione  $\omega$  variabile in modo logaritmico fra 1 rad·s<sup>-1</sup> e 100 rad·s<sup>-1</sup>.

Tabella 6.5 - Valori di  $\tau_0$  alle varie temperature di prova

Temperatura [°C]	$\tau_0$ [Pa]	Temperatura [°C]	$\tau_0$ [Pa]
0	10000 → 50000	50	200 → 500
10	5000 → 10000	60	100 → 200
20	2000 → 5000	70	100
30	1000 → 2000	80	50
40	500 → 1000	90	50

I dati ottenuti sono stati rappresentati utilizzando le curve maestre (*master curves*), che descrivono la variazione delle grandezze reologiche  $G^*$  e  $\delta$  in funzione della frequenza ridotta  $\omega_r = \omega/a_T$ . L'elaborazione della *master curve* è avvenuta sfruttando il principio di sovrapposizione tempo-temperatura: i dati dinamici registrati alle diverse temperature sono stati traslati orizzontalmente, attraverso un processo di *fitting*, di una quantità pari allo *shift factor*  $a_T$  rispetto ad una temperatura di riferimento, assunta pari a 30 °C. Per brevità di trattazione e analogia nella risposta dei due bitumi, verranno presentati i risultati in forma grafica unicamente per le miscele derivanti da additivizzazione del bitume B.

Gli oli (AC1, AC2 e AAO), così come avvenuto per le misure di viscosità, non hanno prodotto variazioni significative nel profilo reologico della miscela: sia i valori di  $G^*$  che quelli di  $\delta$  sono rimasti praticamente invariati per tutte le temperature (frequenze), considerate.

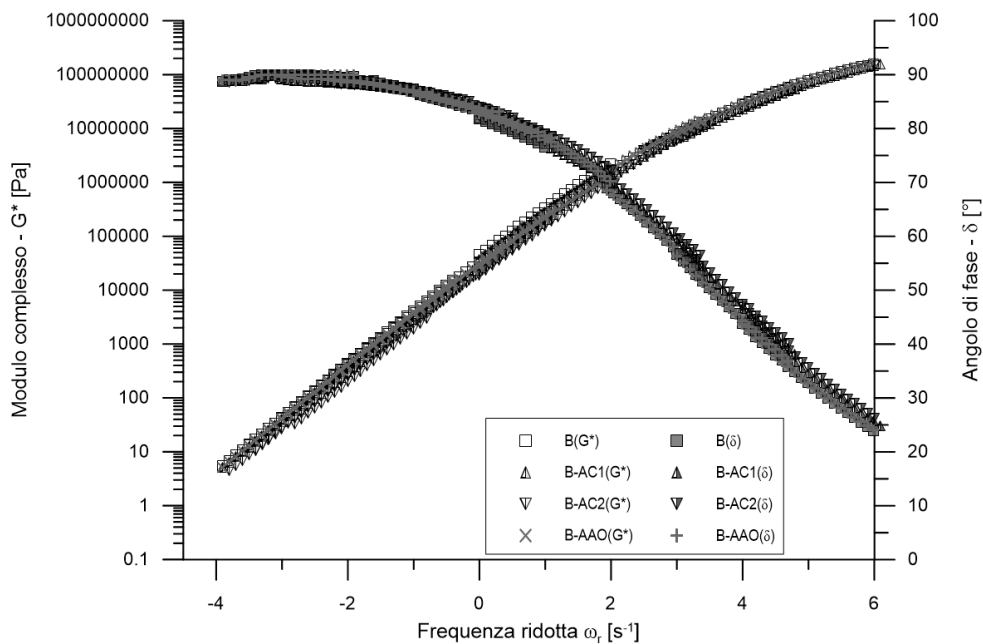


Figura 6.3a - *Master curve* ( $G^*$  e  $\delta$ ) relative al bitume B e le miscele B/additivo liquido

L'aggiunta di entrambe le tipologie di cera ha invece determinato una perdita della continuità delle curve (maggiormente evidente per la cera CS): le miscele hanno infatti subito un vero e proprio processo di modifica, divenendo un materiale termo-reologicamente complesso per il quale il principio di sovrapposizione tempo-temperatura non è più verificato.



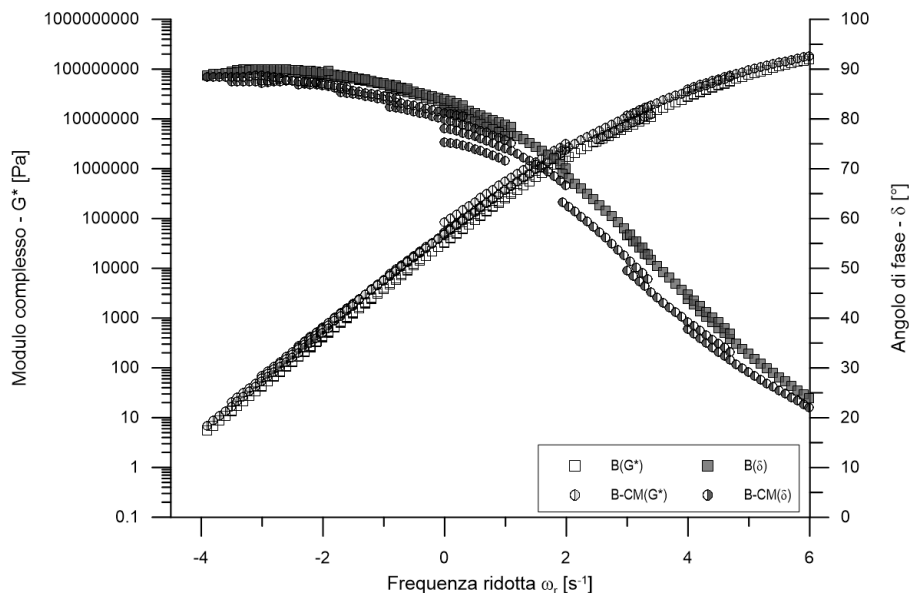


Figura 6.3b - *Master curve* ( $G^*$  e  $\delta$ ) relative al bitume B e la miscela B-CM

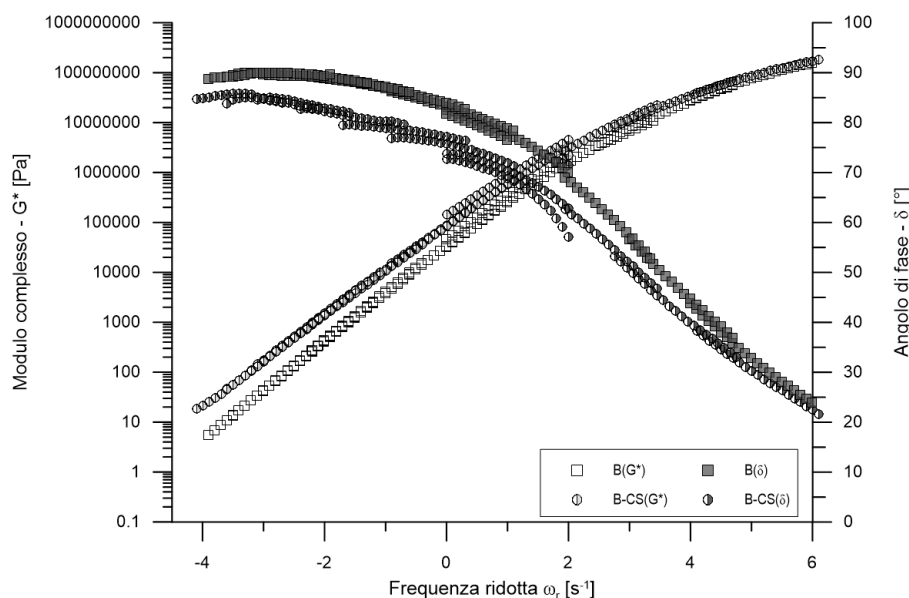


Figura 6.3c - *Master curve* ( $G^*$  e  $\delta$ ) relative al bitume B e la miscela B-CS

Le figure 6.3b e 6.3c, che rappresentano le *master curve* del bitume B modificato con entrambe le cere (B-CM e B-CS), evidenziano come l'aggiunta della cera abbia determinato un aumento del modulo complesso  $G^*$ , ossia della rigidità del legante, all'interno del *range* superiore della temperatura di prova (30÷90 °C), corrispondente alle basse frequenze di oscillazione. Alle basse temperature (0÷30 °C), ovvero alle alte frequenze, l'andamento di  $G^*$  del bitume additivato tende invece a coincidere con quello relativo al bitume tal quale. Parallelamente si evidenzia una riduzione dell'angolo di fase, con conseguente incremento dell'elasticità della miscela bitume/cera. Ad una

diminuzione dell'angolo di fase  $\delta$ , corrisponde un incremento della componente orizzontale (elastica) del modulo complesso, rispetto a quella verticale (viscosa). Sono state calcolate variazioni massime di  $G^*$  quantificabili in circa il 100-150% nel caso di modifica con cera CS e del 50-80% con cera CB e una contestuale riduzione dell'angolo di fase rispettivamente di circa  $6^\circ$  e  $5^\circ$ .

### 6.2.2.3 Misure della zero-shear viscosity

La *zero-shear viscosity* (ZSV) è stata determinata sperimentalmente utilizzando un approccio *creep flow* in condizioni statiche, che prevede l'imposizione di una sollecitazione di *creep* finalizzata all'instaurarsi di una condizione di flusso stazionario nel bitume. Sulla base della procedura descritta nella Normativa Europea CEN/TS 15325:2008, la prova è stata realizzata in due step con una configurazione piatto-piatto di 25 mm e gap di 2 mm ad una temperatura costante di  $60^\circ\text{C}$ .

Il primo step della procedura, che consiste nella realizzazione di una curva di flusso, ha evidenziato come tutte miscele bitume/additivo abbiano manifestato un comportamento Newtoniano. Le miscele bitume/cera, solamente per sforzi di taglio non elevati, hanno registrato valori di viscosità non costanti al variare dello stato tensionale applicato.

La determinazione della ZSV è avvenuta nel secondo step: trattandosi di bitumi caratterizzati da comportamento Newtoniano, le miscele sono state sollecitate con una tensione costante  $\tau_0$  pari a 50 Pa per un intervallo temporale di 1 ora. La ZSV, espressa in Pa·s, è stata calcolata sia come variazione della *creep compliance*  $J$  negli ultimi 15 minuti di prova

$$ZSV = \frac{dt}{dJ(t)} = \frac{900}{J_f - J_{15}} \quad (6.2)$$

dove  $J_f$  e  $J_{15}$  rappresentano rispettivamente il modulo di *compliance* ( $\text{Pa}^{-1}$ ) rilevato al termine della prova e a 15 minuti (900 sec) dal termine della prova, sia come media dei valori di viscosità registrati negli ultimi 15 minuti (900 sec).

$$ZSV = \frac{1}{900} \sum_{i=2700}^{3600} \eta_i \quad (6.3)$$

Le tabelle 6.6a-b riportano i valori di ZSV calcolati con entrambe le metodologie.

Tabella 6.6a - Valori di ZSV per le miscele bitume B/additivo

ZSV	Unità di misura	Miscela					
		B	B-AC1	B-AC2	B-AAO	B-CM	B-CS
Equazione 6.2	Pa·s	157,9	132,5	123,3	158,0	1812,1	317,6
Equazione 6.3	Pa·s	159,9	133,8	123,7	159,5	1794,0	310,2

Tabella 6.6b - Valori di ZSV per le miscele bitume D/additivo

ZSV	Unità di misura	Miscela					
		D	D-AC1	D-AC2	D-AAO	D-CM	D-CS
Equazione 6.2	Pa·s	209,3	190,7	160,7	208,1	3649,8	614,8
Equazione 6.3	Pa·s	210,9	193,6	158,8	209,7	3582,2	588,4

## 6.3 Metodi

La procedura sperimentale ha previsto lo studio del profilo odorigeno delle emissioni generate dal riscaldamento delle miscele binarie bitume/additivo (*range* 90°-200 °C), in laboratorio in condizioni controllate (spazio di testa in contenitori ermetici), utilizzando un approccio semi-analitico e uno basato sui sistemi olfattivi artificiali. Lo spazio di testa così generato è stato oggetto di un'analisi semi-quantitativa dei composti organici volatili (COV) mediante fotoionizzazione e parallelamente di un approfondito studio del profilo odorigeno, attraverso l'utilizzo del sistema olfattivo artificiale Cyranose 320.

### 6.3.1 Fotoionizzazione

La determinazione dei COV presenti nelle emissioni dei bitumi e delle miscele bitume/additivo ha previsto l'utilizzo del PhoCheck Tiger (ion Science). L'analisi di fotoionizzazione è stata condotta sullo spazio di testa generato, all'interno di *vial* in vetro da 50 mL opportunamente sigillati (tappo in butile e ghiera metallica), dal riscaldamento per 20 minuti di un campione di  $3,000 \pm 0,005$  grammi a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 180°C). Lo spazio di testa è stato aspirato e pompato (flusso 220 mL min<sup>-1</sup>) nella camera di ionizzazione dello strumento in cui è posizionata la lampada ed il sensore PID. La procedura di campionamento ha previsto l'utilizzo di un tubicino flessibile collegato ad un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90$  mm; L = 35

mm) per raccogliere e convogliare le emissioni. La concentrazione di ogni campione, espressa in ppm, è riferita alla somma di 10 letture registrate consecutivamente in 10 secondi (1 per sec). L'intero *dataset* è stato costituito da 600 misure indipendenti. Sono stati infatti confezionati 10 campioni per ciascuna temperatura di riscaldamento per ognuna delle 12 tipologie di miscela, in modo tale che ogni provino venisse riscaldato una sola volta alla temperatura prestabilita.

### **6.3.2 Tecnica analitico-sensoriale: Cyranose320**

L'analisi analitico-sensoriale delle emissioni di miscele bituminose alle alte temperature è stata condotta con il sistema olfattivo artificiale Cyranose 320. La preliminare e indispensabile fase di calibrazione iniziale ha portato alla definizione di uno specifico protocollo di prova, descritto in tabella 6.7. I campioni di bitume tal quale e di miscela bitume/additivo di  $3,000 \pm 0,005$  g, sono stati inseriti in *vial* di vetro da 50 mL chiusi ermeticamente tramite un tappo in butile e una ghiera metallica stretta a pressione. Sono stati confezionati anche dei campioni di solo additivo, caratterizzati da un peso pari al dosaggio del prodotto all'interno della miscela corrispondente: 0,09 g per le cere (CM e CS), 0,015 g per AC1, 0,023 g per AC2 e 0,0005 g per AAO.

Le fiale sono state quindi riscaldate per 20 min in forno statico a differenti temperature (90, 110, 130, 160 e 200 °C). Una volta rimosse dal forno, sono state mantenute per 120 minuti a  $22 \pm 1$  °C, temperatura alla quale è avvenuto il campionamento dello spazio di testa mediante un ago monouso da 20 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,90$  mm;  $L = 35$  mm). Per ridurre la pressione interna e migliorare la ripetibilità delle misure, si è optato per l'utilizzo di uno sfiato realizzato con un ago monouso da 23 G ( $\phi_{\text{int}} = 0,60$  mm;  $L = 30$  mm) inserito direttamente nel tappo in butile. La temperatura del substrato della matrice di sensori è stata impostata e mantenuta a 41 °C. L'intero *dataset* è stato costituito da 675 misure indipendenti: 10 provini per ciascuna delle 5 temperature per ognuna delle 12 tipologie di miscela bitume/additivo e 5 provini per le temperature di 110°C, 130°C e 160 °C per i 5 additivi considerati. Anche in questo caso ogni campione è stato testato dopo essere stato scaldato una sola volta alla temperatura prestabilita.

Tabella 6.7 - Metodo di acquisizione del Cyranose 320

<b>Metodo di acquisizione</b>	<b>Durata [sec]</b>	<b>Flusso [mL·min<sup>-1</sup>]</b>
Baseline purge	30s	120
Sample draw	25s	120
1 <sup>st</sup> sample gas purge	120s	180
1 <sup>st</sup> air intake purge	50s	180
2 <sup>nd</sup> sample gas purge	20s	180
2 <sup>nd</sup> air intake purge	20s	180

Il dati grezzi forniti dallo strumento sono poi stati trattati statisticamente attraverso l'analisi delle componenti principali (PCA) eseguita con uno *script* appositamente elaborato con il software MATLAB R2016b.

## 6.4 Risultati

### 6.4.1 Analisi PID

Le analisi di fotoionizzazione hanno consentito di determinare il quantitativo di composti organici totali presenti all'interno dello spazio di testa delle miscele bitume/additivo. Le tabella 6.8 e le figure 6.4a-b descrivo l'andamento delle emissioni delle diverse miscele in funzione della temperatura, in termini di valore medio calcolato sulle 10 determinazioni indipendenti.

Tabella 6.8 - Valori di COV nello spazio di testa delle miscele bitume D/additivo alle varie temperature: Media e DS (n = 10)

<b>Temperatu ra</b> [°C]	<b>Miscela</b>					
	<b>D</b>	<b>D-AC1</b>	<b>D-AC2</b>	<b>D-AAO</b>	<b>D-CM</b>	<b>D-CS</b>
	<b>COV [ppm]</b>					
90	142 (19)	50 (5)	52 (6)	31 (3)	30 (4)	28 (4)
110	184 (27)	156 (12)	161 (13)	118 (10)	99 (9)	97 (12)
130	289(42)	270 (30)	246 (29)	256 (25)	213 (25)	202 (16)
160	605(83)	563 (54)	539 (68)	548 (52)	496 (48)	448 (51)
180	1708 (192)	1715 (171)	1743 (184)	1615 (152)	1554 (152)	1349 (148)

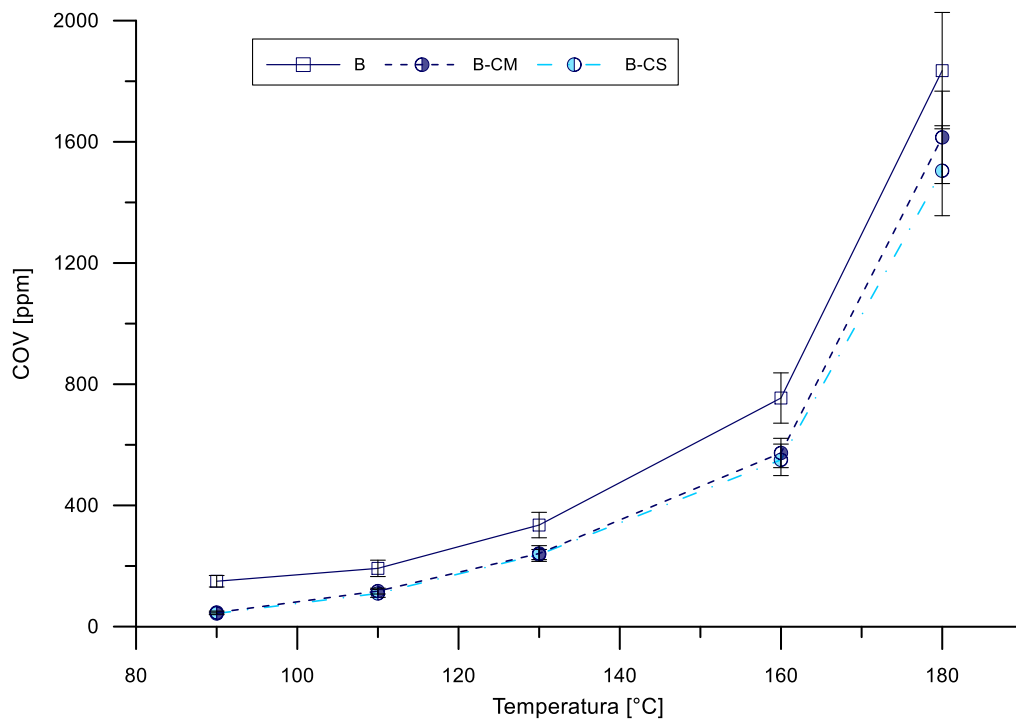


Figura 6.4a - COV rilevati nello spazio di testa del miscela bitume B/cera in funzione della temperatura

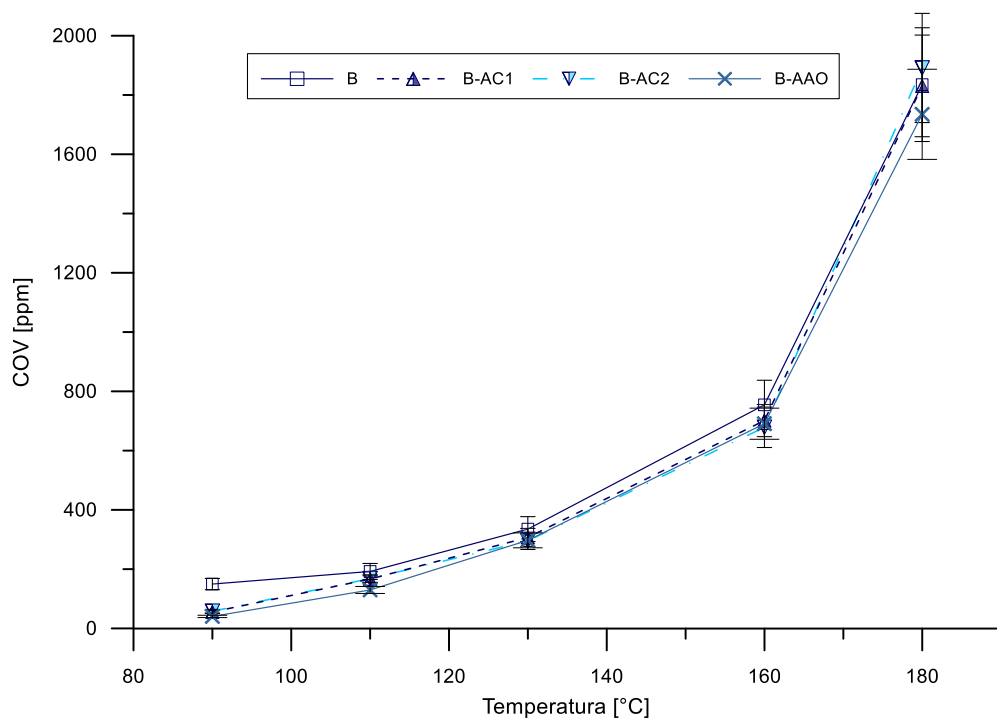


Figura 6.4b - COV rilevati nello spazio di testa del miscela bitume B/additivo liquido in funzione della temperatura

I valori descrivono un comportamento differente tra le miscele binarie contenenti additivi liquidi o cere. L'aggiunta di entrambi gli additivi chimici ha infatti provocato una minima riduzione delle emissioni registrate dallo strumento (ad eccezione della temperatura di 90°C), mentre l'utilizzo dell'additivo antiodore ha causato una variazione maggiormente significativa. La modifica con entrambe le tipologie di cera ha invece comportato una marcata diminuzione delle emissioni, soprattutto alle temperature inferiori al loro punto di fusione (pari a circa 110 °C).

Tali andamenti sono di difficile interpretazione a causa dei differenti meccanismi di interazione che si generano in seguito alla miscelazione del bitume con i vari additivi.

Gli additivi chimici, non esplicando la loro funzione direttamente sul bitume, potrebbero non aver alterato la struttura molecolare della nuova miscela bituminosa, a differenza dell'additivo antiodore che sfrutta la formazione di legami chimico-fisici con le molecole osmogene per adempiere alla propria funzione di neutralizzatore di odori.

Precedenti esperienze di letteratura suggeriscono invece come la riduzione delle emissioni registrate per le miscele bitume/cera sia giustificato dall'interazione fisico-chimica che si realizza tra i due componenti. I cristalli della cera infatti tendono a condensarsi con le molecole di bitume o con le micelle asfalteniche (a temperature più elevate) formando particelle solide interconnesse a struttura reticolare più pesanti che al contempo inibiscono la volatilizzazione dei composti più volatili (Merusi e al., 2013; Polacco et al., 2012; Rubio et al., 2012).

#### **6.4.2 Analisi con Cyranose320**

L'analisi analitico-sensoriale ha previsto una preliminare determinazione delle impronte odorigene relative ai soli additivi. Nelle figure 6.5a-e vengono rappresentati i tracciati di acquisizione dei 32 sensori del Cyranose 320 relativi ai corrispettivi 5 additivi alla temperatura di 160 °C. La risposta dei sensori in funzione del tempo, è stata diagrammata come variazione istantanea di conducibilità elettrica del sistema, espressa come rapporto percentuale  $\Delta R/R_0 \cdot 10^6$ .

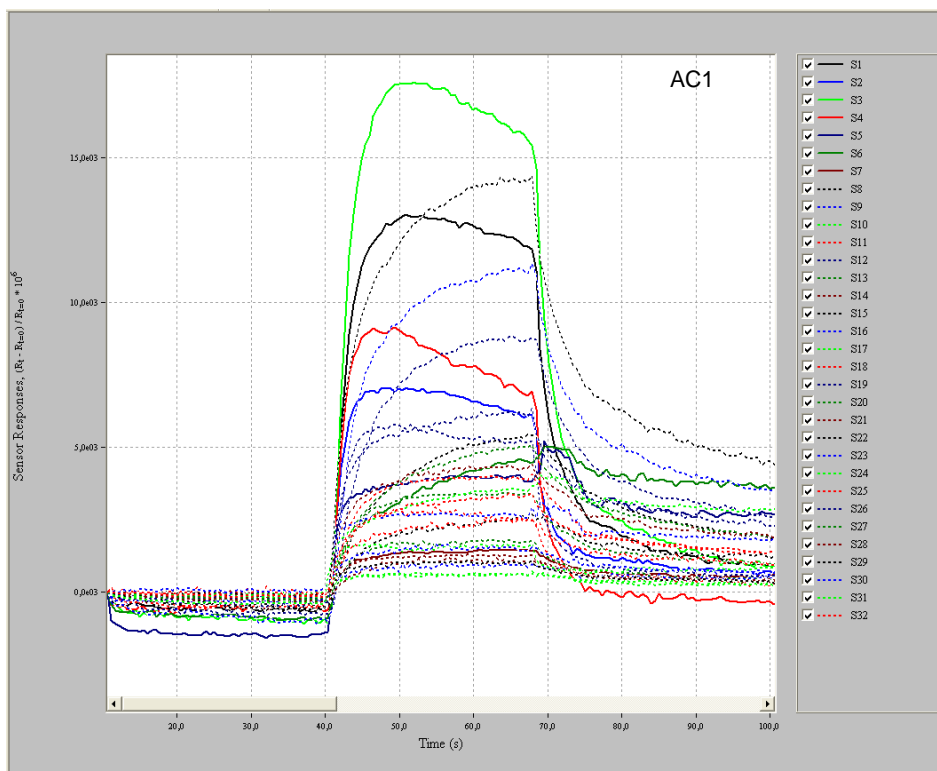


Figura 6.5a - *Fingerprint* del campione AC1 3 con Cyranose 320 a 160 °C

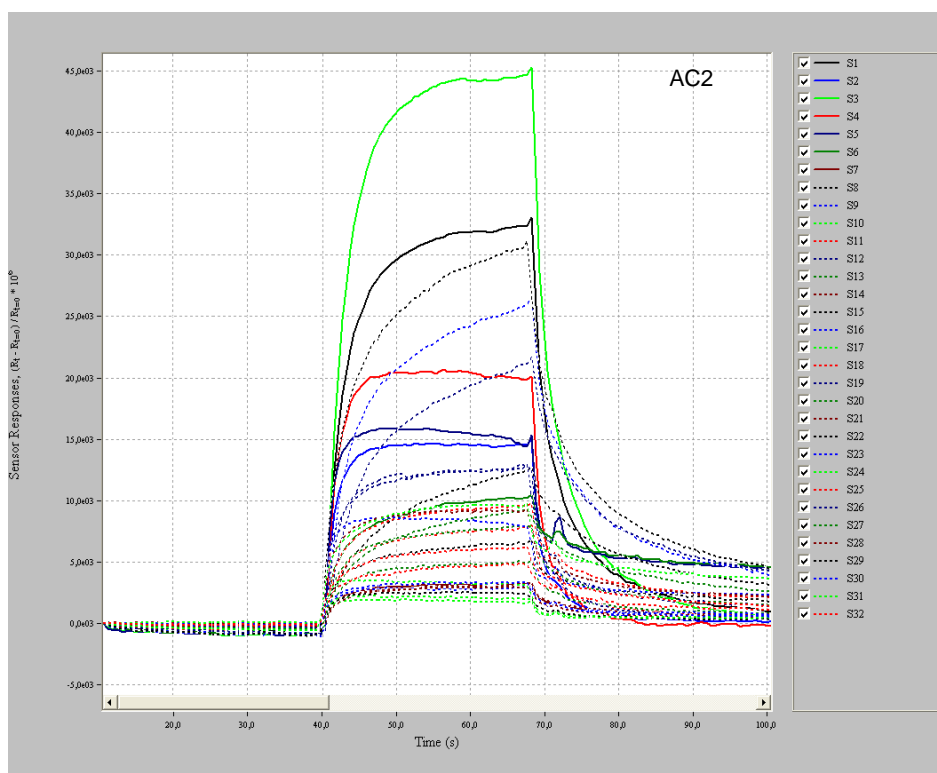


Figura 6.5b - *Fingerprint* del campione AC2 3 con Cyranose 320 a 160 °C



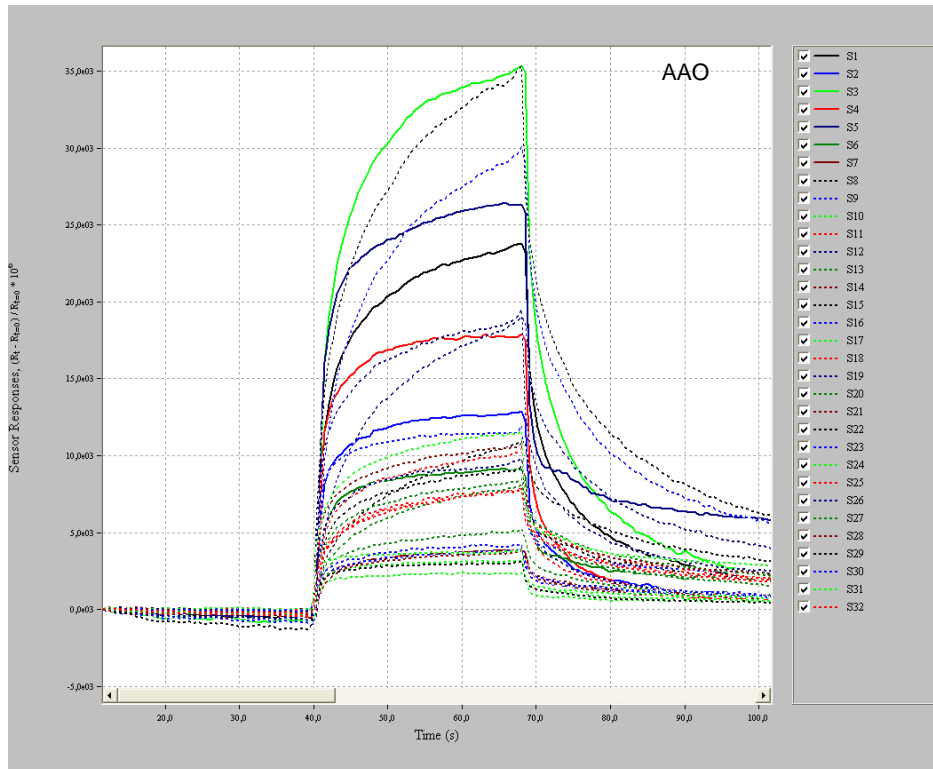


Figura 6.5c - *Fingerprint* del campione AAO 3 con Cyranose 320 a 160 °C

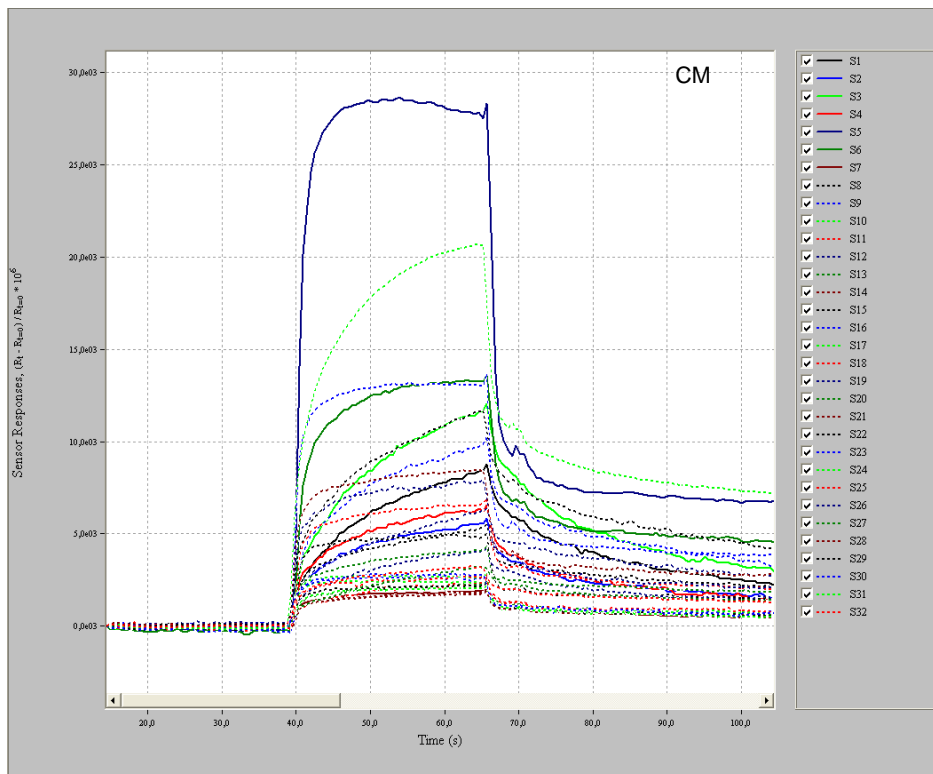


Figura 6.5d - *Fingerprint* del campione CM 3 con Cyranose 320 a 160 °C

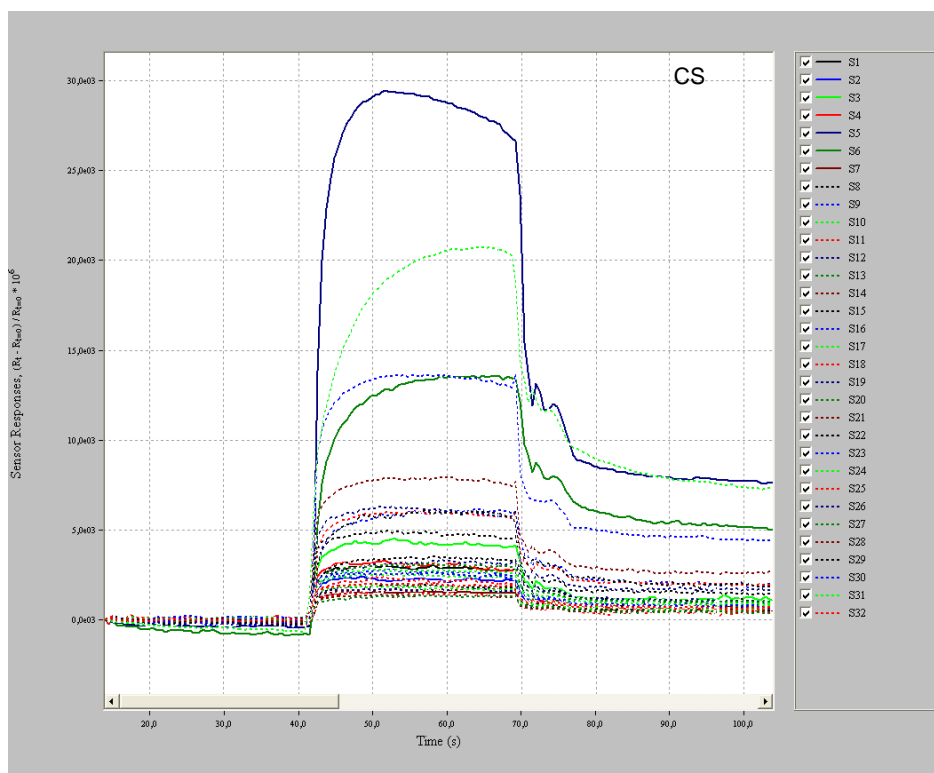


Figura 6.5e - *Fingerprint* del campione CS 3 con Cyranose 320 a 160 °C

Gli andamenti delle curve evidenziano come ogni additivo abbia provocato un processo di eccitazione qualitativo e quantitativo differente nei sensori dello strumento, ad eccezione delle due cere caratterizzate da tracciati molto simili tra loro. Per comprendere se le risposte dei sensori rappresentassero effettivamente profili odorigeni differenti, a partire dai valori grezzi generati dallo strumento sono stati calcolati i rapporti tra la massima variazione di resistenza di ciascun sensore ed il corrispondente valore di resistenza all'inizio dell'acquisizione ( $\Delta R_{\max}/R_0$ ). Tali valori sono stati poi normalizzati utilizzando la varianza come parametro di standardizzazione e trattati statisticamente attraverso un'analisi delle componenti principali (PCA). Anche in questo caso, sono stati esclusi quattro sensori (5, 6, 23 e 31) ritenuti essere dalla stessa casa produttrice dello strumento molto sensibili alle variazioni di umidità. La percentuale di varianza totale spiegata dalle prime due componenti principali (PC1 e PC2) è risultata essere maggiore del 99%. Inoltre le distanze euclidee calcolate rispetto all'origine del sistema di riferimento considerando sia uno spazio bi- sia uno tri-dimensionale non hanno mai differito per più dell'1%. Pertanto, si è deciso di procedere con l'analisi statistica considerando unicamente le prime due componenti principali.

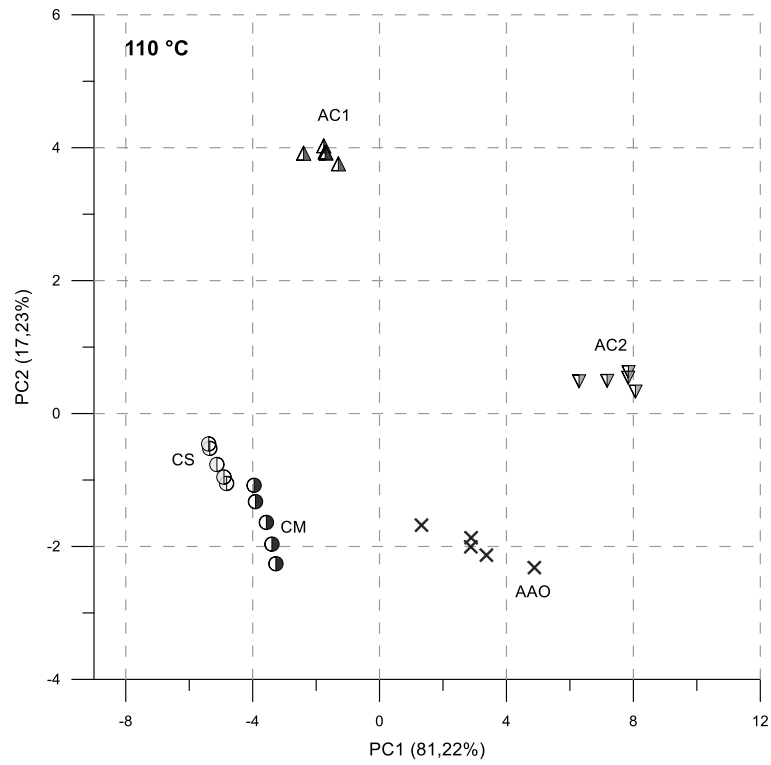


Figura 6.6a - Rappresentazione PCA relativa ai 5 additivi alla temperatura di 110 °C

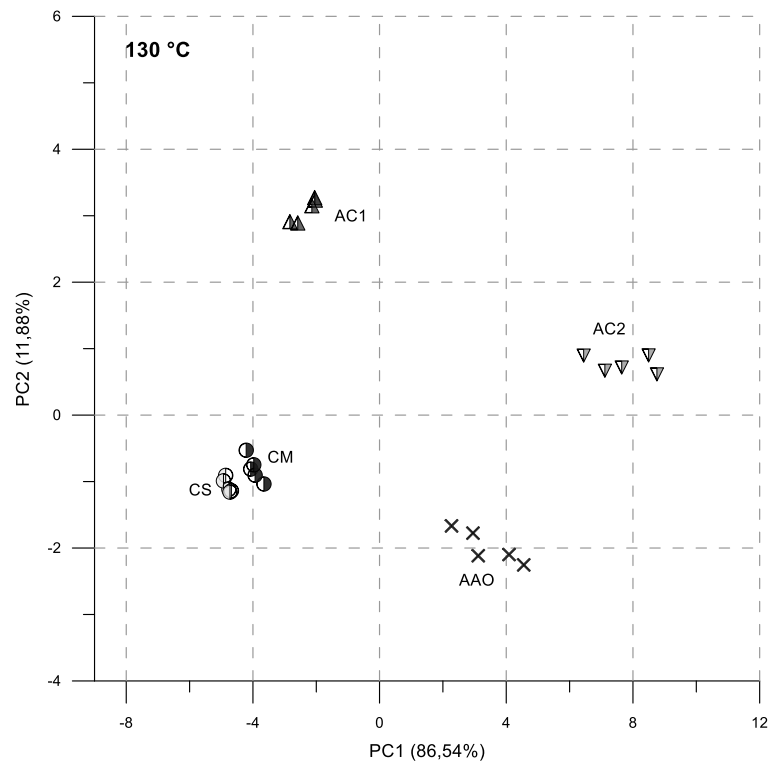


Figura 6.6b - Rappresentazione PCA relativa ai 5 additivi alla temperatura di 130 °C

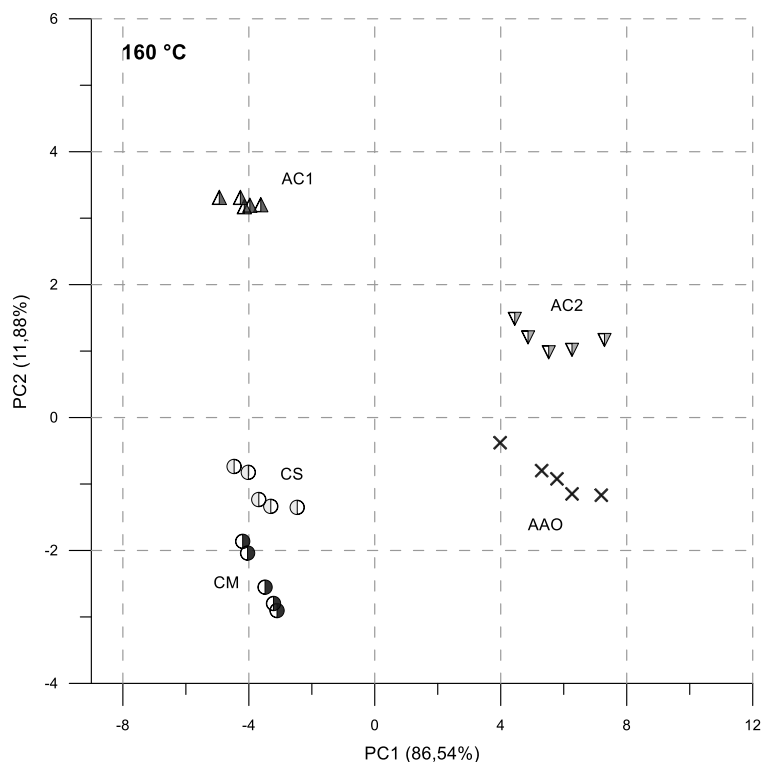


Figura 6.6c - Rappresentazione PCA relativa ai 5 additivi alla temperatura di 160 °C

Le rappresentazioni nel piano bi-dimensionale PC1 - PC2 (Figg. 6.6a-c) mostrano in modo evidente come le nuvole di punti rappresentative gli additivi occupino diverse porzioni del piano, tranne che per le due cere che descrivono delle dispersioni parzialmente sovrapposte.

Individuata una sostanziale differenza nel profilo odorigeno delle emissioni generate dagli additivi, si è voluto analizzare se tale comportamento fosse trasferibile anche alle miscele bitume/additivo, ovvero comprendere se una volta aggiunti al legante bituminoso tali prodotti siano in grado di modificare l'odore delle emissioni generate dalla miscela bitume/additivo a seguito del processo di riscaldamento.

A tal proposito si è proceduto con 10 analisi PCA, considerando ogni volta il confronto alle diverse temperature tra il legante bituminoso di base e la rispettiva miscela bitume/additivo. Si è optato nuovamente per un'analisi statistica riferita alle prime due componenti principali PC1 e PC2. Per brevità di trattazione e perfetta analogia nella risposta tra i due bitumi indagati, verranno riportate graficamente le rappresentazioni dei risultati della PCA relative alle miscele D-AC1 (Fig. 6.7a), D-AAO (Fig. 6.7b) e D-CM (Fig. 6.7c), ovvero quelle caratteristiche di un additivo chimico, dell'additivo antiodore

e di una cera. Si è deciso inoltre, per una migliore leggibilità del grafico, di non diagrammare i valori rappresentativi della temperatura di 90 °C, a causa della sovrapposizione, già evidenziata nel capitolo V, tra le emissioni generate alle temperature di 90 e 110 °C.

Le rappresentazioni evidenziano in modo evidente come le nuvole di punti delle miscele bitume/additivo ricalchino quelle descritte dal legante di base fino alla temperatura di 130 °C. La temperatura di 160 °C rappresenta una condizione spartiacque in cui si nota una lieve separazione tra i profili odorigeni delle due miscele, che si concretizza in modo manifesto unicamente a 200 °C. È opportuno sottolineare come tale temperatura sia stata considerata in questo studio unicamente come caso estremo di sovrariscaldamento del bitume in impianto. Tale condizione implica la produzione di fumi causati da processi di combustione dei materiali, noti in letteratura con il nome di “fumi blu” (*blue smokes*), che esulano dalla trattazione in questa sede (Kuennen, 2005).

L’aggiunta dei prodotti additivanti non ha pertanto prodotto né effetti sinergici né antagonistici sull’odore delle emissioni delle miscele, evidenziando una predominanza dell’odore del legante bituminoso.

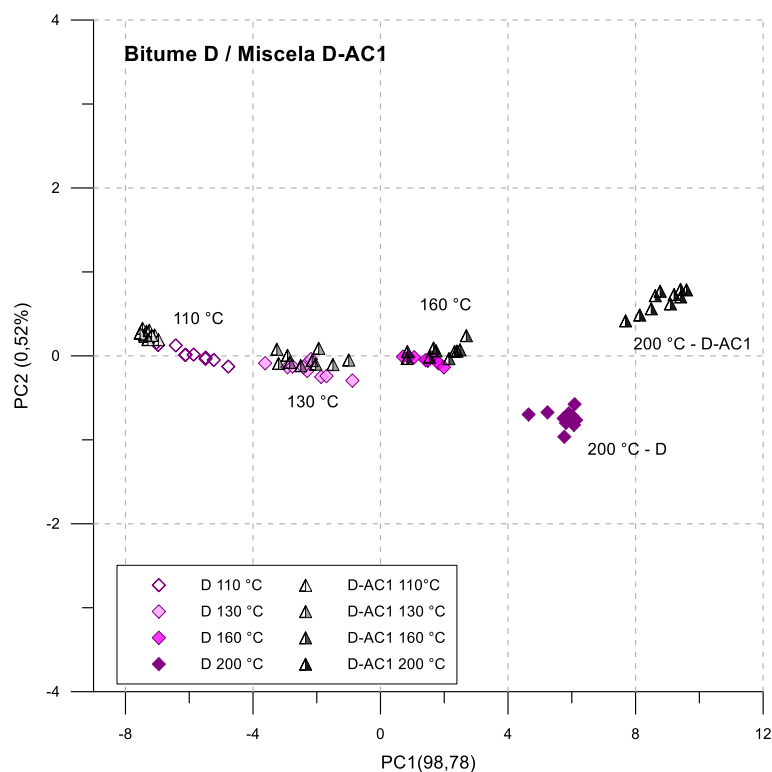


Figura 6.7a - Rappresentazione PCA relativa al confronto tra il bitume D e la miscela D-AC1

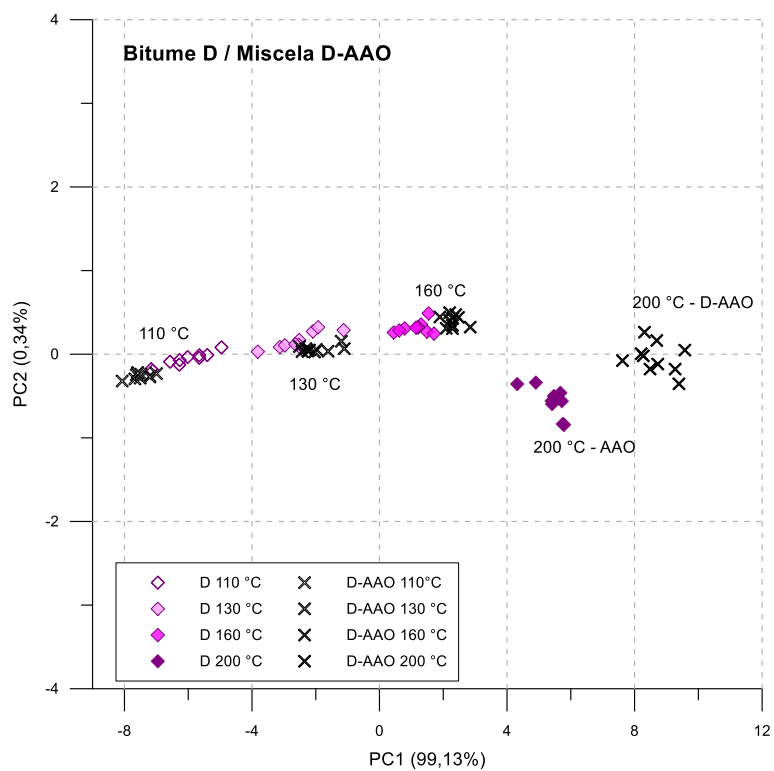


Figura 6.7b - Rappresentazione PCA relativa al confronto tra il bitume D e la miscela D-AAO

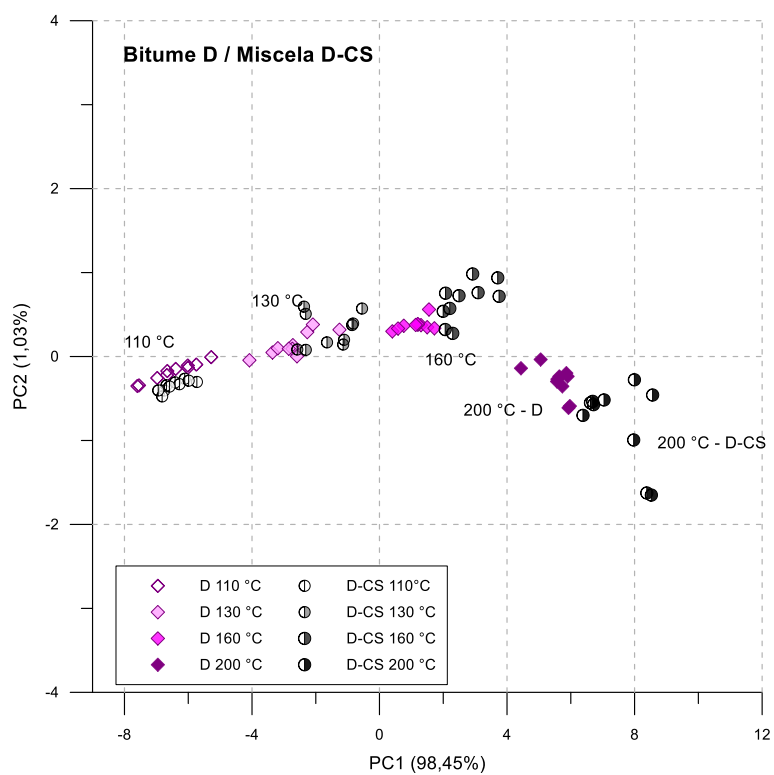


Figura 6.7c - Rappresentazione PCA relativa al confronto tra il bitume D e la miscela D-CS

## 6.5 Conclusioni

L'utilizzo di diverse tipologie di additivi rappresenta ormai una pratica consolidata nell'ingegneria stradale per il confezionamento di conglomerati bituminosi tiepidi (WMA). Il sistema olfattivo artificiale Cyranose 320 ha permesso di individuare un'impronta odorigena di tali additivi, evidenziando come ogni prodotto sia caratterizzato da uno specifico odore che lo contraddistingue. Una volta aggiunti al legante, tali prodotti non sono però in grado di instaurare con il bitume effetti di sinergia, additività o antagonismo, ma risultano essere da un punto di vista odoroso come elementi neutri. L'analisi analitico-sensoriale ha infatti mostrato come i profili odorigeni delle emissioni generate dal solo bitume alle varie temperature tendono ad essere coincidenti con quelle delle miscele bitume/additivo, sottolineando come l'odore del legante bituminoso tenda ad essere coprente o mascherante rispetto a quello degli agenti modificatori. Nemmeno l'utilizzo dell'additivo neutralizzatore di odori ha mostrato l'insorgere di variazioni nel profilo odorigeno delle emissioni, denotando un'insufficiente capacità di tale agente nel contenimento degli odori generati dal riscaldamento del bitume.

## Riferimenti bibliografici

- Abdullah, M.E., Zamhari, K.A., Shamshudin, M.K., Hainin, M.R., & Satar, M.K. (2013). Rheological properties of asphalt binder modified with chemical warm mix additive. *Advanced materials research*, 671, 1692-1699.
- Capitão, S., Picado-Santos, L., & Martinho, F. (2012). Pavement engineering materials: review on the use of warm-mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 36, 1016-1024.
- D'Angelo, J., Harm, E., Bartoszek, J., Baumgardner, G., Corrigan, M., Cowsert, J., Harman, T., Jamshidi, M., Jones, W., Newcomb, D., Prowell, B., Sines, R., & Yeaton, B. (2008). *Warm-mix asphalt: European Practice*. Report No.FHWA-PL-08-007. American Trade Initiatives, Alexandria, USA.
- EAPA. (2010). *The use of warm mix asphalt – EAPA position paper*. Brussels: European Asphalt Pavement Association.
- Hamzah, M.O., Golchin, B., Jamshidi, A., & Chailleux, E. (2015). Evaluation of Rediset for use in warm mix asphalt: a review of the literatures. *International Journal of Pavement Engineering*, 16(9), 809-831.

- Kheradmand, B., Muniandy, R., Hua, L.T., Yunus, R., & Solouki, A. (2013). An overview of the emerging warm mix asphalt technology. *International journal of pavement engineering*, 15(1), 79-94.
- Merusi, F., Polacco, G., Filippi, S., & Giuliani, F. (2013). Structural transitions and physical networks in wax-modified bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, 14(2), 289-309.
- Morea, F., Marcozzi, R., & Castano, G. (2012). Rheological properties of asphalt binders with chemical tensoactive additives used in warm mix asphalts. *Construction and building materials*, 29, 135-141.
- Polacco, G., Filippi, S. Paci, M. Giuliani, F., & Merusi, F. (2012). Structural and rheological characterization of wax modified bitumens. *Fuel*, 95,407-416.
- Rubio, M.delC., Martinez, G., Baena, L., & Moreno, F. (2012). Warm mix asphalt: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 24, 76-84.
- Sol-Sánchez, M., Moreno-Navarro, F., García-Travé, G., & Rubio-Gámez, M.C. (2016). Analysing industrial manufacturing in-plant and in-service performance of asphalt mixtures cleaner technologies. *Journal of Cleaner Production*, 121, 56-63.
- Giuliani F., & Merusi F. (2009). Flow Characteristics and viscosity functions in asphalt binders modified by wax. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2(2), 51-60.
- Soenen, H., Tanghe, T., Redelius, P., De Visscher, J., Vervaecke, F., & Vanelstraete, A. (2008). A laboratory study on the use of waxes to reduce paving temperatures. *Proceedings of the 4th Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Copenhagen, Denmark.
- Kuennen, T. (2005). Science gives asphalt rubber recycling a thumbs-up. *Better Roads*, 75(10), 36-46.



# CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Diversi operatori dell'industria del bitume richiedono tecniche più semplici e flessibili per uno screening strumentale quasi in tempo reale del legante bituminoso e delle emissioni ad esso associate che si vengono a generare durante tutte le fasi di costruzione delle pavimentazioni stradali, spesso responsabili di indubbia e persistente molestia olfattiva per la popolazione residente nelle vicinanze degli impianti.

Le indagini presentate nella Tesi evidenziano come l'approccio basato sui sistemi olfattivi artificiali possa essere effettivamente utilizzato, in affiancamento alle tradizionali tecniche analitiche, per lo studio del bitume nelle fasi della filiera produttiva dei conglomerati bituminosi. Le varie analisi analitico-sensoriali condotte con i nasi elettronici, sia con una strumentazione da banco (Ise Nose 2000) sia con un dispositivo portatile commerciale (Cyranose 320), hanno infatti evidenziato una compatibilità tra principio di funzionamento dei sensori e tipologia delle emissioni dei leganti bituminosi, che ha permesso l'individuazione di specifiche impronte odorose (*odour fingerprint*) sia della matrice solida del bitume a temperatura ambiente sia delle emissioni generate alle varie temperature di processo. Attraverso l'elaborazione di una specifica procedura statistica di trattamento e post-processazione dei dati, è stato possibile attribuire una valenza quantitativa alla risposta prettamente qualitativa del naso elettronico.

La tecnica gascromatografica ha permesso l'identificazione di oltre 200 composti alifatici nella complessa miscela idrocarburica di aerosol, vapori e gas emessa durante il processo di riscaldamento del legante bituminoso nelle varie fasi di realizzazione delle pavimentazioni stradali, evidenziando al contempo una loro gerarchia di comparsa in funzione della temperatura. Le strumentazioni analitiche, impiegate per l'analisi dello spazio di testa dei bitumi, hanno infatti confermato come sia la temperatura il fattore preponderante nella generazione di tali sostanze aerodisperse, individuando una relazione presudo-iperbolica che lega il rilascio di sostanze, sottoforma di composti organici volatili, e temperatura di riscaldamento. È importante sottolineare come si sia

pervenuti ai medesimi risultati sia utilizzando una strumentazione analitica che opera in condizioni strettamente controllate (GC-MS), sia un dispositivo portatile (PID) che consente una maggiore flessibilità di utilizzo anche per rilevazioni sul campo. La parallela analisi con il naso elettronico ha permesso di evidenziare una variazione del profilo odorigeno delle emissioni contestualmente all'aumento di sostanze volatili.

Le diverse tipologie di additivi, utilizzati per il confezionamento di conglomerati bituminosi tiepidi (WMA), pur essendo caratterizzati da uno specifico odore che li contraddistingue, non sono però in grado di instaurare con il bitume effetti di sinergia, additività o antagonismo, ma risultano essere da un punto di vista odoroso come elementi neutri. L'analisi analitico-sensoriale ha infatti mostrato come i profili odorigeni delle emissioni generate dal solo bitume alle varie temperature tendono ad essere coincidenti con quelle delle miscele bitume/additivo, sottolineando come l'odore del legante bituminoso tenda ad essere coprente o mascherante rispetto a quello degli agenti modificatori. Nemmeno l'utilizzo dell'additivo neutralizzatore di odori ha mostrato l'insorgere di variazioni nel profilo odorigeno delle emissioni, denotando un'insufficiente capacità di tale agente nel contenimento degli odori generati dal riscaldamento del bitume.

L'insieme delle evidenze ottenute nel presente lavoro si configura pertanto come un valido punto di partenza per lo sviluppo di procedure e metodologie standardizzate, basate sul principio del naso elettronico, mirate al riconoscimento dell'odore generato durante le diverse fasi di produzione e stesa dei conglomerati bituminosi a cui associare limiti di fastidio o molestia olfattiva. Tali dispositivi sono infatti in grado di emettere un giudizio oggettivo, in modo semplice ed intuitivo, in tempi celeri e senza la necessità di procedure di pretrattamento del campione. Inoltre, una volta sviluppato uno specifico protocollo operativo funzionale al materiale oggetto di studio, che funge da fase di addestramento per i sensori, lo strumento non necessita di personale qualificato consentendo una classificazione autonoma di nuovi campioni incogniti. Grazie all'ampia offerta di sensori disponibili in commercio con differenti livelli di sensibilità e selettività ad una vasta gamma di solventi organici, risulterebbe possibile l'ottimizzazione di una matrice di sensori che consenta la rilevazione delle specifiche sostanze che compongono uno dei materiali più antichi e complessi dell'Ingegneria Civile che è il bitume.