

Contributo della chimica allo sviluppo delle tecnologie stradali

The role of the chemical industry in the development of road technology



RIASSUNTO

Durante le ultime decadi abbiamo assistito a una accelerazione nella innovazione delle tecnologie stradali. Un ruolo importante in questo sviluppo è dovuto alla chimica e alla industria chimica. La comprensione della chimica del bitume ha permesso di cambiare e migliorare la struttura e le prestazioni del bitume stesso. Una delle prime interazioni tra chimica e bitume è probabilmente stato il processo di ossidazione con l'ausilio di catalizzatori. Successivamente, risultati analoghi sono stati ottenuti con l'aggiunta di composti del fosforo. Anche l'introduzione delle emulsioni può essere considerato un approccio chimico, ma probabilmente il contributo più evidente dell'industria chimica è stato l'introduzione dei bitumi modificati con polimeri. I polimeri sono anche alla base di quasi tutti gli asfalti colorati. Fondata sull'uso di additivi chimici come cere speciali e zeoliti è stata anche l'invenzione delle cosiddette miscele tiepide. Additivi chimici sono alla base degli agenti di adesione e dei rigeneranti per il riciclaggio delle pavimentazioni asfaltiche. Negli anni più recenti, l'industria chimica ha creato nuovi prodotti per la riparazione delle buche e per combattere la formazione di ghiaccio. Ultimi arrivati sono i sistemi multifunzionali tailor-made che possono essere alimentati direttamente nell'impianti del conglomerato.

SUMMARY

During the last few decades we have seen an acceleration in the innovation of road techniques. An important role in this development was played by chemistry and the chemical industry. The understanding of bitumen chemistry has permitted to change and improve bitumen structure and performance. Probably one of the first interactions between chemistry and bitumen was the catalytic oxidation process; later on, similar results (that is shifting from sol to a more gel-like structure) were obtained by the addition of phosphorous compounds. The introduction of bitumen emulsions is also due to a chemical approach, but probably the most evident contribution of the chemical industry is the creation of polymer modified bitumen, originating from an uneasy marriage between bitumen and polymers. Polymeric materials are also the binder of most colored pavements. More recently, warm asphalt mixes have been introduced, mostly based on chemical additives. The contribution of chemistry is not only due to the above mentioned examples: anti-stripping additives have been introduced at least three decades ago, while more recently other chemicals have facilitated the recycling process of asphalt pavements. In recent years the chemical industry has created new types of mixes especially designed for pothole repair, and tailor-made for other specific uses.

1. Introduzione

Nel 1991 venne organizzato a Roma il primo (e unico) Simposio *Chemistry of Bitumen*, congiuntamente con il Western Research Institute (USA), con Agip e con la Società Chimica (Fig. 1). Parteciparono molti ricercatori ed esperti dagli Stati Uniti per illustrare in Europa, per la prima volta, le conclusioni del programma SHRP.

Tra di essi un quasi anziano signore dall'aspetto cinese: era il famoso T. F. Yen, inventore del più celebre modello sulla costituzione del bitume, basato sulla dispersione degli asfalteni in una fase maltenica costituita da resine e olio (Yen e Chilligarian, 1994) (Fig. 2). A dispetto di altri modelli presentati durante il simposio, tra cui alcuni con nomi curiosi come *spaghetti and meat sauce* e *swiss cheese model*, il modello di Yen, più o meno perfezionato, resiste tuttora. Recenti tecniche analitiche, come il microscopio elettronico a scansione (ESEM), la microscopia laser a scansione (CLSM) e la microscopia a forza atomica (AFM) hanno contribuito a vedere più da vicino la struttura interna del bitume e a capire meglio il suo comportamento (Fig. 3); hanno altresì promosso lo sviluppo di modelli micromeccanici utili per lo sviluppo di additivi *tailor-made*.

Essendo il bitume una sorta di grande *zuppa chimica*, è ovvio che la chimica e l'industria chimica

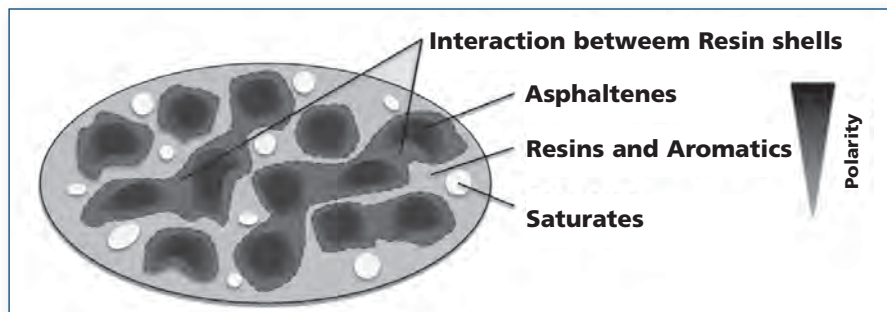


FIG. 2 Microstruttura del bitume, come evoluzione del modello di Yen



FIG. 1 Il manifesto del Simposio sulla chimica dell'asfalto, organizzato a Roma nel 1991

abbiano giocato un ruolo fondamentale, non solo sulla sua caratterizzazione, ma anche sullo sviluppo delle tecnologie che lo riguardano. Soprattutto negli ultimi decenni le tecnologie stradali hanno avuto uno sviluppo accelerato. Coinvolte in questo processo sono le industrie del Petrolio e della Petrochimica, oltre alle varie realtà della cosiddetta Chimica Fine, specializzate nella produzione di additivi. Cerchiamo di passare in rassegna alcune delle principali innovazioni chimiche relative alle tecnologie stradali.

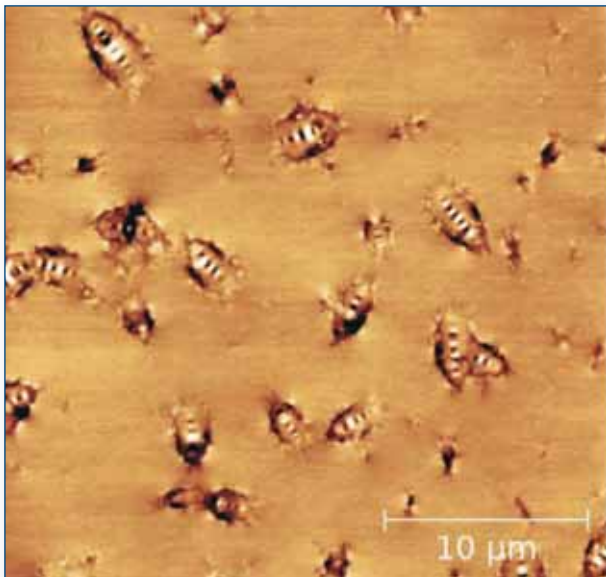


FIG. 3 Analisi del bitume al microscopio a forza ionica, con evidenziate le micelle costituite dal nucleo degli asfalteni (a forma di api) circondate da uno strato di resine polari

2. Cambio della struttura chimica del bitume

Probabilmente una delle prime interazioni tra chimica e bitume è stato il processo di ossidazione (soffiaggio) creato per migliorare la qualità, in particolare le proprietà visco-elastiche, di residui e bitumi troppo soffici. L'effetto principale indotto dall'insufflazione di aria a 230-250 è una deidrogenazione che converte parte dei componenti maltenici in materiale asfaltenico a più elevato peso molecolare. Il risultato è un aumento del punto di rammolimento e una diminuzione della suscettibilità alla temperatura, molto utile per le applicazioni impermeabilizzanti. Lo stesso risultato può essere ottenuto riscaldando il bitume in presenza di zolfo, con produzione però di solfuro di idrogeno (H_2S) molto tossico (**Fig. 4**) (De Filippis et al. 1996).

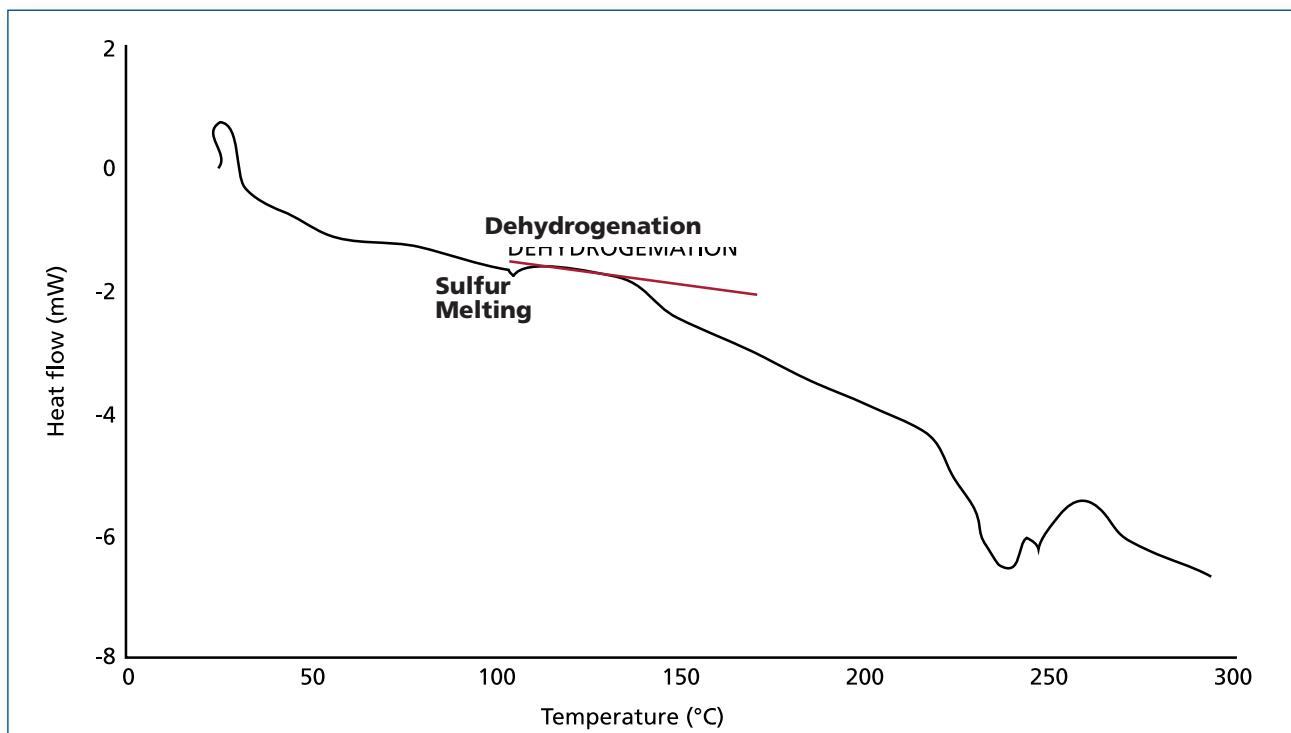


FIG. 4 Curva di Calorimetria Differenziale MDSC di un bitume riscaldato in aria con il 4% di zolfo; la deidrogenazione e la conseguente emissione di solfuro di idrogeno inizia a circa 145 °C, dopo la fusione dello zolfo

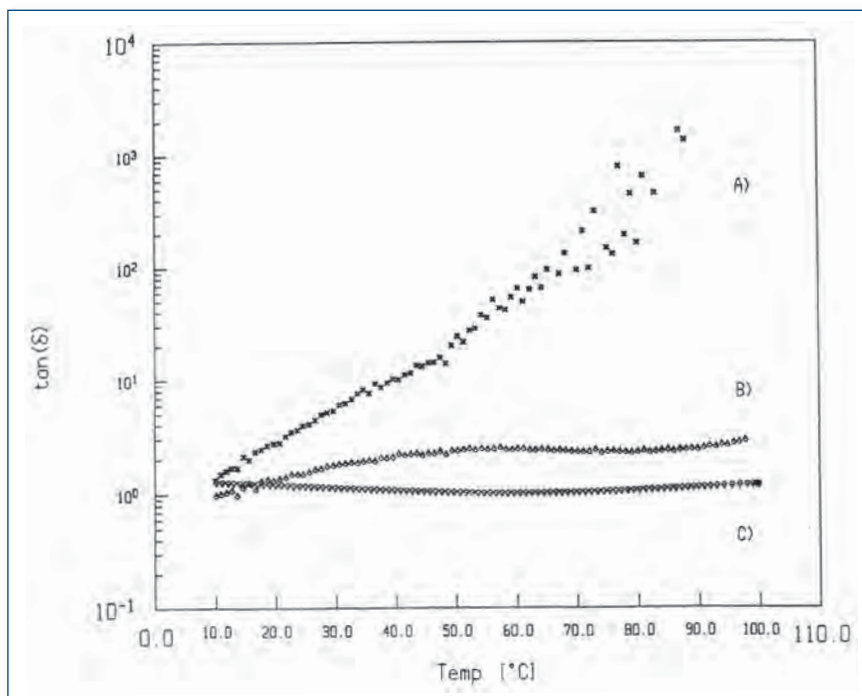


FIG. 5 Curve reologiche di un bitume SR (A), dello stesso ossidato (C) o trattato con il 3% di acido polifosforico (B). Le curve del bitume ossidato e di quello trattato con acido sono simili

In effetti, l'industria della raffinazione del petrolio ha a lungo cercato di incoraggiare l'impiego dello zolfo insieme al bitume stradale, per fortuna senza molto successo (a parte alcune applicazioni americane). Per ossidare i bitumi con aria, sono stati impiegati due tipi di catalizzatori: tricloruro ferrico (soprattutto) e pentossido di fosforo; il primo è maggiormente efficace, mentre il secondo influenza la struttura del bitume senza essere un vero catalizzatore (Giavarini e Tombolini, 1982).

È stato infatti confermato che l'aggiunta di anidride o acido fosforico e di acido polifosforico induce nel bitume un passaggio da una struttura sol a una tipo gel, simile a quella generata dall'ossidazione con aria, ma con minor influenza sulle proprietà a bassa temperatura (De Filippis et al. 1995; Bonemazzi e Giavarini, 1999; Giavarini et al. 2000); in proposito,

le curve reometriche di $tg\delta$ in funzione della temperatura forniscono utili informazioni sullo stato colloidale del bitume e sulle sue proprietà viscoelastiche (Fig. 5). L'industria chimica ha quindi fornito tutta una serie di additivi fosforici capaci di aumentare la resistenza all'invecchiamento e altre proprietà dei leganti bituminosi. Anche la compatibilità con alcuni tipi di polimeri viene migliorata, in quanto la compatibilità del bitume con i polimeri cambia con il suo stato colloidale (Giavarini e al. 1996).

3. La rivoluzione dei bitumi modificati con polimeri

Il più diretto e maggiore coinvolgimento dell'industria chimica nelle tecnologie stradali è avvenuto con l'introduzione dei bitumi modificati con polimeri (PMB). Il *matrimonio* tra bitume e polimeri non è facile: essi hanno diverse densità, differenti viscosità e nessuna affinità chimica, tutte

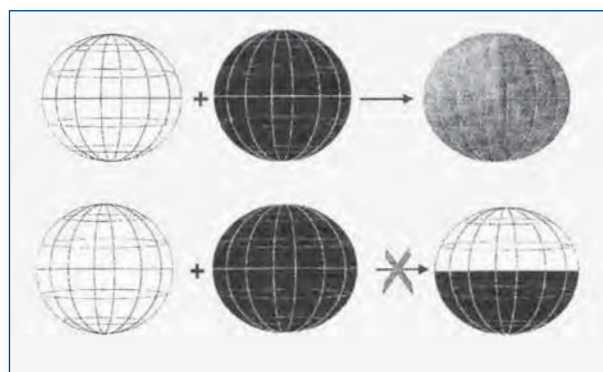


FIG. 6 Bitume e polimero: incontro tra due mondi diversi

cose che rendono difficile la formazione di una miscela omogenea e stabile (**Fig. 6**) (Giavarini, 1994). L'uso del polverino di gomma da pneumatici fuori uso può essere considerato un precursore dei PMB negli Stati Uniti, con l'indiretto coinvolgimento di un'altra industria chimica: quella della gomma e degli pneumatici. Altro precursore è stata sicuramente l'industria petrolchimica italiana del polipropilene (PP) alla fine degli anni '1950; il primo processo Natta per il PP iso-tattico creava un sottoprodotto di scarto, ceroso e a basso peso molecolare (PP atattico) (**Fig. 7**).

A seguito di una brillante idea dell'industria delle membrane, esso venne miscelato con il bitume (14-18%) per produrre membrane impermeabilizzanti a base bitume-polimero, facendo decollare l'industria italiana del settore.

Lo sviluppo degli attuali PMB venne però con l'invenzione dell'asfalto drenante e la necessità di un



FIG. 7 Blocco di polipropilene atattico

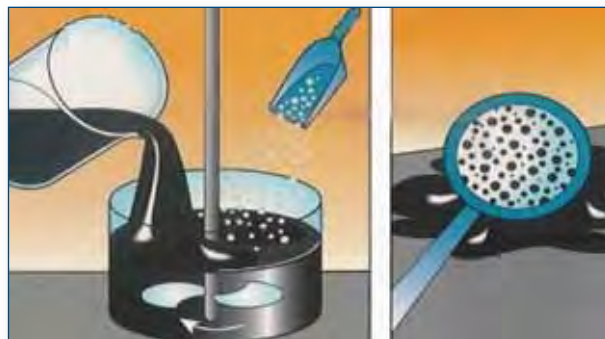


FIG. 8 Piccole percentuali di polimero devono creare una fase continua che ingloba il bitume

legante più forte e con superiori proprietà viscoelastiche. L'industria chimica rispose proponendo tutta una serie di polimeri (EVA, EMA, SBR, SBS, SIS, EPDM) (Giavarini e al. 1996A). Il problema maggiore era la compatibilità e la stabilità: un polimero efficace doveva essere in grado di creare una fase continua che incorporava le particelle di bitume (**Fig. 8**), anche se aggiunto in piccole quantità (4-6%). Il copolimero termo-elastomerico SBS divenne subito uno dei più popolari e usati. Sono stati messi in commercio anche sistemi polimerici capaci di reticolare all'interno del bitume. Oltre che nei drenanti, i PMB sono oggi usati anche nelle pavimentazioni ad alto modulo e quando si richiedono proprietà superiori.

I recenti sviluppi dei *perpetual pavements* e dei *thin-layer* sono in genere basati sull'impiego dei PMB, che rappresentano probabilmente la maggiore innovazione del secolo scorso nelle tecnologie stradali.

4. La strada sintetica

Dopo oltre un secolo di impieghi stradali, il bitume si è stancato di essere solo nero e ha cercato di diventare chiaro privandosi dello scheletro asfaltenico, responsabile del colore nero. Il risultato è però stato un legante troppo debole per gli usi comuni. Di nuovo è stato necessario l'aiuto della chimica »



FIG. 9 Un esempio di strada colorata

per produrre manti stradali chiari o colorati in vario modo, mettendo a disposizione leganti con lavorabilità e caratteristiche simili al bitume (**Fig. 9**).

La scelta di un materiale sintetico a buon mercato, in grado di competere col bitume, non è facile e la ricerca ancora continua per risolvere al meglio questo problema.

Le cosiddette resine idrocarburiche, ovvero un economico e appiccicoso sottoprodotto del processo di *steam-cracking*, sono state usate insieme all'EVA, così come resine poliacriliche e di altro tipo. Con l'aiuto di aggregati colorati e di additivi, si possono, come noto, produrre pavimentazioni di colore rosso scuro o verde scuro. L'industria chimica produce anche tutta una serie di ricoprimenti superficiali colorati, sotto

forma di *slurry*, adatti per zone a traffico leggero o pedonali. Vengono impiegate sia resine termoplastiche che reticolate (acriliche, epossidiche, poliuretaniche, ecc.).

5. Anche le tecniche a freddo e tiepide ricorrono alla chimica

Le sostanze grasse e oleose non sono solubili in acqua; i chimici hanno però da tempo trovato il sistema per disperderle sotto forma di emulsioni. Il primo brevetto per emulsionare il bitume risale al 1922 ed è opera di un chimico inglese: Alan Mackay. Tuttavia, le emulsioni bituminose divennero popolari solo nella seconda metà del secolo scorso, soprattutto dopo la prima crisi petrolifera degli anni 1970, con lo sviluppo delle cosiddette tecniche a freddo (Sferb, 1991). L'uso delle emulsioni infatti riduce drasticamente l'emissione di fumi e il consumo di energia.

Per produrre una emulsione occorre impiegare, oltre ad una energica agitazione, un agente chimico detto emulsionante, che aiuta la dispersione delle fine goccioline di bitume nell'acqua (**Fig. 10**).

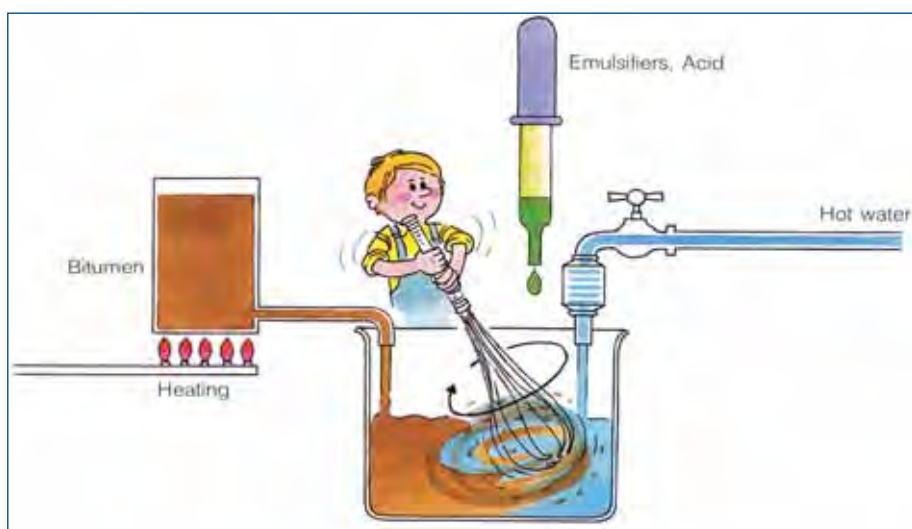


FIG. 10 Una vignetta dal libro SFERB ci mostra come si fa una emulsione di bitume

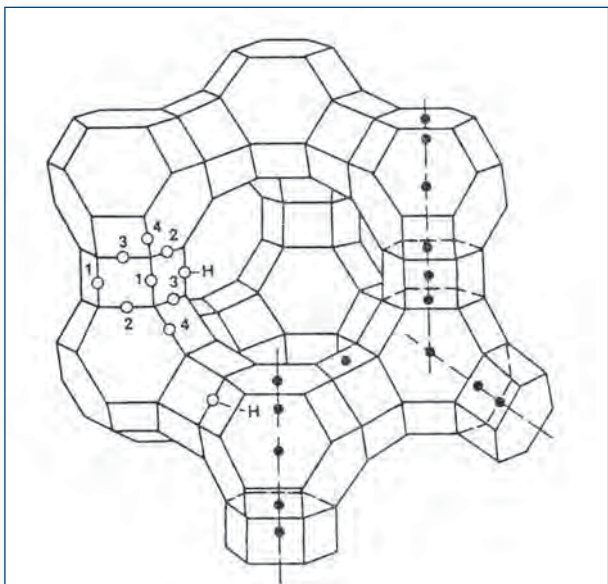


FIG. 11 Tipica gabbia cristallina di una zeolite

La letteratura sugli emulsionanti è molto vasta e varie industrie li producono; i tipi più tradizionali basati su ammine, su composti dell'ammonio quaternario o amido-ammine (emulsioni cationiche) oppure su acidi grassi o prodotti solfonati (emulsioni anioniche) si sono evoluti verso formulazioni di vario tipo, molte di esse basate su prodotti naturali e non tossici.

Vengono oggi prodotte anche emulsioni modificate con polimeri, che hanno fatto evolvere le tecniche a freddo, analogamente a quanto avvenuto con i PMB per i bitumi tradizionali.

Negli ultimi anni è stato impiegato un altro approccio per ridurre energia e fumi durante i lavori stradali, tramite l'introduzione delle cosiddette tecniche tiepide.

Di nuovo è stato importante il ruolo dell'industria chimica, che ha proposto alcuni additivi capaci di abbassare la viscosità del bitume e, di conseguenza, di ridurre la temperatura di produzione e stesa. Sono state aggiunte al bitume le cere Sasol prove-

nienti dal processo Fischer-Tropsch, per migliorare la lavorabilità nell'intervallo di temperature 120-130 °C; in alternativa sono state impiegate le zeoliti sintetiche (tipici catalizzatori di alcuni processi chimici), che emettono vapore durante il riscaldamento, il quale agisce da agente schiumogeno e fluidizzante (**Fig. 11**). Altri additivi dell'ultima generazione contengono funzioni amminiche.

6. Agenti di adesione

Generalmente l'adesione del bitume agli aggregati non è un problema; in presenza di acqua, tuttavia, si possono verificare problemi di spogliamento.

Tradizionalmente, soprattutto in America, è stata impiegata la calce idrata (1-3%, insieme al filler) che reagisce con gli acidi carbossilici del bitume e può funzionare da agente anti-stripping; il bilanciamento elettrochimico tiene lontana l'acqua dagli aggregati.

Sono stati poi sviluppati vari additivi di adesione, in genere basati su ammine (soprattutto poliammine grasse) e derivati delle ammine, come le ammidi.

I primi articoli sull'argomento comparvero negli anni 1940, ma l'impiego esteso di questi additivi è cominciato negli anni 1970-1980.

Si ritiene che i gruppi amminici vengano attratti sulla superficie degli aggregati, mentre i gruppi *grassi* restano ancorati al bitume, abbassando la tensione all'interfaccia. La percentuale di additivo varia generalmente tra 0,3 e 0,6% rispetto al legante. È stata probabilmente la diffusione di questi additivi che ha fatto nascere tutta una serie di piccole-medie industrie specializzate nello sviluppo e nella commercializzazione di vari prodotti per l'industria stradale.

7. Il riciclaggio dell'asfalto

Il riuso dell'asfalto è ormai una pratica consolidata e può essere fatto in situ o in altro modo, con l'uso »

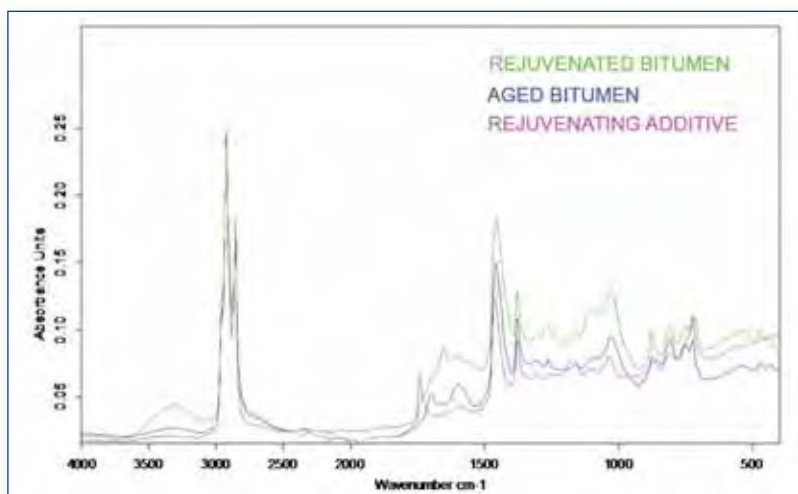


FIG. 12 Spettri FTIR (analisi Infrarossi a trasformata di Fourier) di un bitume invecchiato, di un additivo ringiovanente e del bitume additivato

di tecniche a caldo e a freddo. I principali meccanismi di invecchiamento del bitume sono l'ossidazione, la perdita di volatili e il ri-arrangiamento molecolare; l'assorbimento di ossigeno aumenta la polarità, favorendo la formazione di aggregazioni molecolari.

Gli aromatici polari e le frazioni a più alto peso molecolare vengono convertite ad asfalteni, con conseguente indurimento del bitume. Come conseguenza, il bitume invecchiato contiene un eccesso di asfalteni ed è impoverito in componenti polari. L'aggiunta di conglomerato fresco per ripristinare la giusta gradazione granulometrica e per fluidificare il conglomerato invecchiato, non è sufficiente per ripristinare le originali caratteristiche del bitume. La chimica fornisce tutta una serie di agenti ringiovanenti, consistenti soprattutto in frazioni leggere polari capaci di ripristinare il bilancio di composizione del materiale di riciclo.

L'aggiunta di aromatici fa in genere diminuire la tendenza all'indurimento. La composizione degli additivi commerciali è variabile: tradizionalmente essi contengono una base disperdente (solvente) e

un componente polare con gruppi azotati, che può funzionare anche da anti-stripping.

La complessità della struttura del bitume e la piccola percentuale di additivo aggiunto non permettono di valutare eventuali reazioni chimiche e la formazione di nuovi composti chimici, nonostante le differenze che si possono riscontrare negli spettri FTIR (**Fig. 12**).

L'additivo interagisce probabilmente a livello elettronico e molecolare, disturbando le associazioni molecolari formate durante l'invecchiamento e creando nuove aggrega-

zioni. La sua azione è più rivolta alla formazione di legami secondari, piuttosto che alla creazione di nuovi legami.

La formazione di associazioni molecolari è il risultato dell'invecchiamento e indurimento: la loro parziale o totale eliminazione porta a un legante *ringiovanito*, meno viscoso e con migliori prestazioni.

Nuove pratiche di riciclaggio hanno introdotto l'uso dei PMB e delle tecniche tiepide, aggiungendo quindi ulteriore *valore chimico* al processo.

8. La chimica delle buche

Negli anni più recenti, le più severe condizioni meteo e la mancanza di manutenzione sono state responsabili di un severo deterioramento della rete stradale; ciò si è manifestato tramite la comparsa di numerose buche. Le buche sono visibili, fastidiose e costituiscono uno dei maggiori problemi per le amministrazioni locali; il loro trattamento è particolarmente complesso.

Tradizionalmente l'intervento urgente viene fatto a freddo con pietrisco pre-bitumato, che però ha una

durata limitata (Fig. 13); meglio è un trattamento a caldo (se fatto come si deve) che però non è sempre pratico e rapido da fare.

Negli ultimi anni sono state proposte miscele speciali che possono essere applicate a freddo e anche in ambienti umidi.

Esse possono contenere RAP e additivi speciali, spesso polimerici, capaci di solidificarsi rapidamente, creando una miscela solida e flessibile (poliuretani, prepolimeri uretanici sililati, ecc.).

Trattasi ovviamente di formulazioni protette di cui l'applicatore non conosce la composizione esatta; quest'ultima è ovviamente sensibile alle appropriate modalità di uso e di stesa.

9. Additivi anti-ghiaccio e multi-funzionali

Per evitare la formazione di ghiaccio, si spargono in inverno sostanze saline sulle strade. Ora l'industria chimica produce speciali additivi che possono direttamente essere incorporati in un conglomerato bituminoso, come ritardanti del congelamento.

Essi non sono necessariamente basati su sali inorganici: possono contenere anche composti come urea e poli-glicoli o altri composti organici.

L'aumentata richiesta di asfalti con migliorate prestazioni e maggior durabilità ha portato allo sviluppo di vari additivi e di nuove formulazioni. »



FIG. 13 Miscela a freddo applicata per chiudere una buca

Modifiche strutturali e chimiche possono essere ottenute tramite aggiunta diretta nell'impianto del conglomerato, di additivi poli-funzionali capaci di influenzare contemporaneamente più proprietà della miscela, come modulo, adesione, temperatura, durabilità, ecc.

Essi possono contenere polimeri, fibre, cere, agenti anti-stripping, ecc, e possono essere fatti su misura per applicazioni speciali.

10. Bibliografia

- [1] **Bonemazzi F. and Giavarini C.** "Shifting the bitumen structure from sol to gel". 1999, J. Petroleum Science & Engineering. 22, 17-24.
- [2] **De Filippis P., Giavarini C., Scarsella M.** "Improving the ageing resistance of SR bitumens by addition of phosphorous compounds". 1995, Fuel, 74, 6, 836-841.
- [3] **De Filippis P., Giavarini C., Santarelli M.L.** "Kinetics of the reaction between bitumen and sulfur". 1996 Rivista dei Combustibili, Milan, 50, 4, 148-153.
- [4] **Giavarini C., Tombolini A.** "Ossidazione dei bitumi in presenza di catalizzatori". 1982, Rivista dei combustibili, 36, 3, 81-88
- [5] **Giavarini C.** "Polymer-modified bitumen" in Yen T. F. and Chilingarian G. V. "Asphalthenes and Asphalts" 1994, Elsevier, New York
- [6] **Giavarini C., Bonemazzi F., Braga V., Corrieri R., Sartori F.** "Characteristics of polymers and polymer-modified binders" 1996A, Transp. Reseach Records n° 1535, Nat. Ac. Press, Washington.
- [7] **Giavarini C., De Filippis P., Santarelli M. L., Scarsella M.** "Production of stable polypropylene modified polymers". 1996, Fuel, 75, 6, 681-
- [8] **Giavarini C., Mastrofini D., Scarsella M., Barré L., Espinat D.** "Macrostructure and rheological properties of chemically modified residues and bitumens". 2000, Energy & Fuel, 14, 495-502.
- [9] **Hofko B., Eberardsteiner L., Blab R., Fussl J., Steiner D., Handle F., Hospodka M., Grothe H.** "How to understand field ageing of bitumen. Recent experimental and modeling efforts". 2014, Workshop on bitumen aging, TU Delft, September 2014.

