

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **23/94**

Il bitume, questo sconosciuto

Bitumen, the unknown matter

Paolo De Filippis

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

Marco Scarsella

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

Il bitume, questo sconosciuto

Bitumen, the unknown matter

PAOLO DE FILIPPIS, MARCO SCARSELLA

Dipartimento di Ingegneria chimica, Università di Roma «La Sapienza»

Riassunto

Il fiorire intorno al bitume di moltissimi studi sulla sua natura chimico-fisica e sul suo chimismo, più che ad un effettivo miglioramento del prodotto e dei suoi usi tecnologici, ha portato allo sviluppo di modelli teorici molto spesso scollati dalla realtà economico-industriale propria di tale materiale.

Questa rassegna si propone di analizzare storicamente gli sviluppi "scientifico accademici" nella conoscenza del bitume dal punto di vista critico di chi si avvicina a tale materiale senza perdere di vista le sue finalità applicative.

Summary

The review deals with the development of the chemistry of bitumen and actual state of art in asphalt research. It emphasizes the wide gap between scientific and industrial point of view, and the utility of a cooperation between research and industry people.

Introduzione

L'uomo usa il bitume da tempo immemorabile (i Sumeri già lo commercializzavano 6000 anni fa [1]) e tuttavia ancora non può dire di conoscerlo bene. È significativo il titolo di una memoria comparsa qualche anno fa: "Asphalt, we hardly know you", scritta dall'autorevole J.C. Petersen [2].

Negli ultimi anni sono stati fatti notevoli progressi e applicate tecniche di studio prima impensabili per un materiale a torto definito povero, eppure, ci sembra, molto resta da fare per sviscerare completamente i segreti ancora celati all'interno della nera struttura del bitume.

Lasciamo ai lettori che arriveranno in fondo a questo articolo la eventuale conferma alla affermazione di Petersen.

Gli studi sui materiali asfaltici

Il primo bitume derivato dalla distillazione del petrolio è stato prodotto negli USA da grezzi californiani, intorno al 1890 [3] ed è nel periodo immediatamente successivo che nascono i primi studi sulla composizione chimica e sulla chimico-fisica di tale materiale. Le prime pubblicazioni di una certa rilevanza riguardano studi di solubilità del bitume in vari solventi: da tali lavori derivano le prime definizioni dei componenti costituenti il bitume, considerati da un punto di vista di classi di solubilità. Bitumi derivati dalla distillazione del petrolio e privi di materiale inorganico risultano così completamente solubili in solfuro di carbonio, piridina, benzene, tetracloruro di carbonio ed altri solventi polari. Alcuni bitumi mostrano una piccola percentuale (max 0,5%) di materiale insolubile in tetracloruro di carbonio e solubile in solfuro di carbonio: tale materiale viene chiamato "carbene" da Richardson, nel 1905 [4-6], ma fu MacKenzie nel 1910 a studiare sistematicamente i "carbeni" dando un primo grosso contributo alla messa a punto dei metodi di prova per i bitumi [7]. Contrariamente all'alta solubilità mostrata in alcuni solventi polari, il bitume risultò essere soltanto parzialmente solubile in idrocarburi bassobollenti e benzine leggere: queste frazioni solubilizzavano gli oli e il materiale "resinoso" presente nel bitume, lasciando un residuo insolubile, i cosiddetti asfalteni.

Basandosi sulla solubilità, Richardson [8] propose già nel 1913 la nomenclatura, tuttora valida per i bitumi, che riportiamo:

- Carboidi: i componenti del bitume insolubili in solfuro di carbonio.

- Carbeni: i componenti solubili in solfuro di carbonio ma insolubili in tetracloruro di carbonio.
- Asfalteni: i componenti il bitume solubili in tetracloruro di carbonio ma insolubili in idrocarburi a basso punto di ebollizione.
- Malteni o petroleni: i componenti il bitume solubili in idrocarburi saturi bassobollenti.

Generalmente risultano contenere carboidi e carbeni soltanto quei bitumi che hanno subito trattamenti termici.

I lavori di Richardson e quelli contemporanei di Kohler e Graefe [9] e Holde [10] evidenziarono il carattere eterogeneo del bitume; sulla base di tale evidenza, gran parte dei lavori dell'epoca, fra cui degni di nota anche quelli di Marcusson [11] e di Lord [12], riguardarono studi di solubilità, svolti soprattutto a fini identificativi e di classificazione.

Risale poi al 1930 la separazione, proposta da Marcusson [13], della frazione maltenica in due frazioni denominate "oli neutri" e "resine asfaltiche", mediante adsorbimento su allumina ed eluizioni successive con appropriati solventi.

Dobbiamo considerare che la separazione mediante solventi, così come è stata impostata nella prima metà del novecento, mantiene ancora oggi grande importanza; ciò però non ai fini dello studio della struttura e composizione chimica del bitume, bensì soltanto per il controllo della rispondenza di un bitume a determinate specifiche o per scopi di classificazione.

Da un punto di vista analitico, la separazione mediante solventi appare puramente convenzionale: infatti la precipitazione degli asfalteni, che gioca un ruolo primario in tale metodo, è quantitativamente dipendente da svariati parametri, tra cui il grado di diluizione, la natura del diluente e la temperatura di precipitazione. Solo operando in condizioni controllate e standard rispetto a tali variabili, si possono considerare riproducibili i risultati analitici ottenuti (Figura 1). Con il passare degli anni e l'affinarsi delle metodologie analitiche e di separazione, sono state messe a punto numerose procedure nel tentativo di suddividere il bitume in frazioni meno complesse e più omogenee. Alcune di esse sono divenute poi di uso generale nella caratterizzazione e classificazione dei bitumi. Generalmente tali metodologie possono essere suddivise in tre gruppi a seconda della procedura usata:

- Separazioni mediante precipitazione chimica [14-16].
- Separazioni mediante solubilizzazione frazionata [17-19].
- Separazioni mediante adsorbimento e desorbimento selettivi [20-23].

Le attuali procedure di frazionamento permettono la

separazione del bitume in frazioni più omogenee e relativamente meno complesse, ma non nelle specie chimiche che lo compongono, fornendo quindi soltanto delle indicazioni indirette sulla struttura e sulla composizione chimica del bitume; nondimeno restano tra le tecniche più utilizzate, oltre che per la caratterizzazione dei bitumi, anche in tutti gli studi di correlazione delle proprietà fisiche con la composizione chimica del bitume stesso.

Sembra necessario, a questo punto, chiarire che cosa si intende con i termini "asfaltene", "resine asfaltiche" e con gli altri usati per definire i prodotti di frazionamento del bitume. Tutti tali termini non stanno mai ad indicare ben definiti composti chimici o classi di composti chimici, bensì classi di solubilità la cui natura chimica appare piuttosto eterogenea e non ancora completamente chiara. L'esistenza degli asfalteni, così come delle resine asfaltiche e di tutte tali classi di solubilità è stata spesso contestata, proprio per la impossibilità di definire omogeneamente da un punto di vista chimico tali "composti".

Le caratteristiche colloidali

I vari lavori di frazionamento sono giunti alla conclusione che nel bitume è presente un altissimo numero di specie chimiche comprendenti idrocarburi lineari, naftenici, aromatici, saturi e insaturi, con o senza presenza di eteroatomi o di gruppi funzionali. Tali specie chimiche sono di natura così diversa da risultare spesso mutuamente non solubili (è il caso degli oli neutri e degli asfalteni) una volta separate; nel bitume coesistono come miscuglio microscopicamente omogeneo, grazie alle mutue interazioni di tutti i vari componenti a formare un sistema compatibile e stabile, dotato di proprietà viscoelastiche uniche e tali da rendere il bitume così attraente come legante stradale.

Nonostante fosse evidente fin dall'inizio del secolo [9,10] che il bitume non si comportava come una soluzione propriamente detta, per lungo tempo si continuarono ad eseguire prove empiriche per acquisire informazioni sulle caratteristiche reologiche e sulle altre proprietà del bitume, senza riuscire ad elaborare una teoria sulla struttura chimico-fisica del bitume tale da permettere una visione chiara ed unitaria dei vari fenomeni osservati.

Il salto di qualità nella comprensione del comportamento del bitume si ebbe negli anni '30, quando Nellenstein per primo ne riconobbe la natura colloidale [24,25], ipotizzando che il bitume fosse costituito da una dispersione di micelle in un mezzo oleoso. Tali mi-

celle si immaginavano costituite da un nucleo di carbonio grafítico circondato da strati di idrocarburi adsorbiti, dove ciascuno strato successivo era formato da idrocarburi a peso molecolare e a rapporto C/H decrescenti, cioè da idrocarburi via via più leggeri e più poveri in aromatici.

L'idea di Nellensteyn è tuttora generalmente accettata, anche se il modello teorico relativo alla struttura micellare del bitume ha subito delle radicali modificazioni con il passare del tempo. Già un decennio dopo la pubblicazione delle prime teorie si cominciò ad ipotizzare che il nucleo delle micelle fosse costituito non

da carbonio grafítico, bensì da asfaltini [26-28]: le caratteristiche del bitume come fluido non-Newtoniano o come gel sarebbero in tal caso determinate dalla abilità delle resine a mantenere tali micelle asfaltiniche disperse nella fase oleosa [29-31]. A conferma di ciò, bitumi deasfaltinati, costituiti quindi soltanto dalla frazione maltenica, si comportano come liquidi Newtoniani.

La fase dispersa sarebbe quindi costituita da asfaltini e da malteni ad alto peso molecolare che eserciterebbero una funzione di stabilizzanti. Intorno a tale nucleo si avrebbero strati successivi di composti a peso

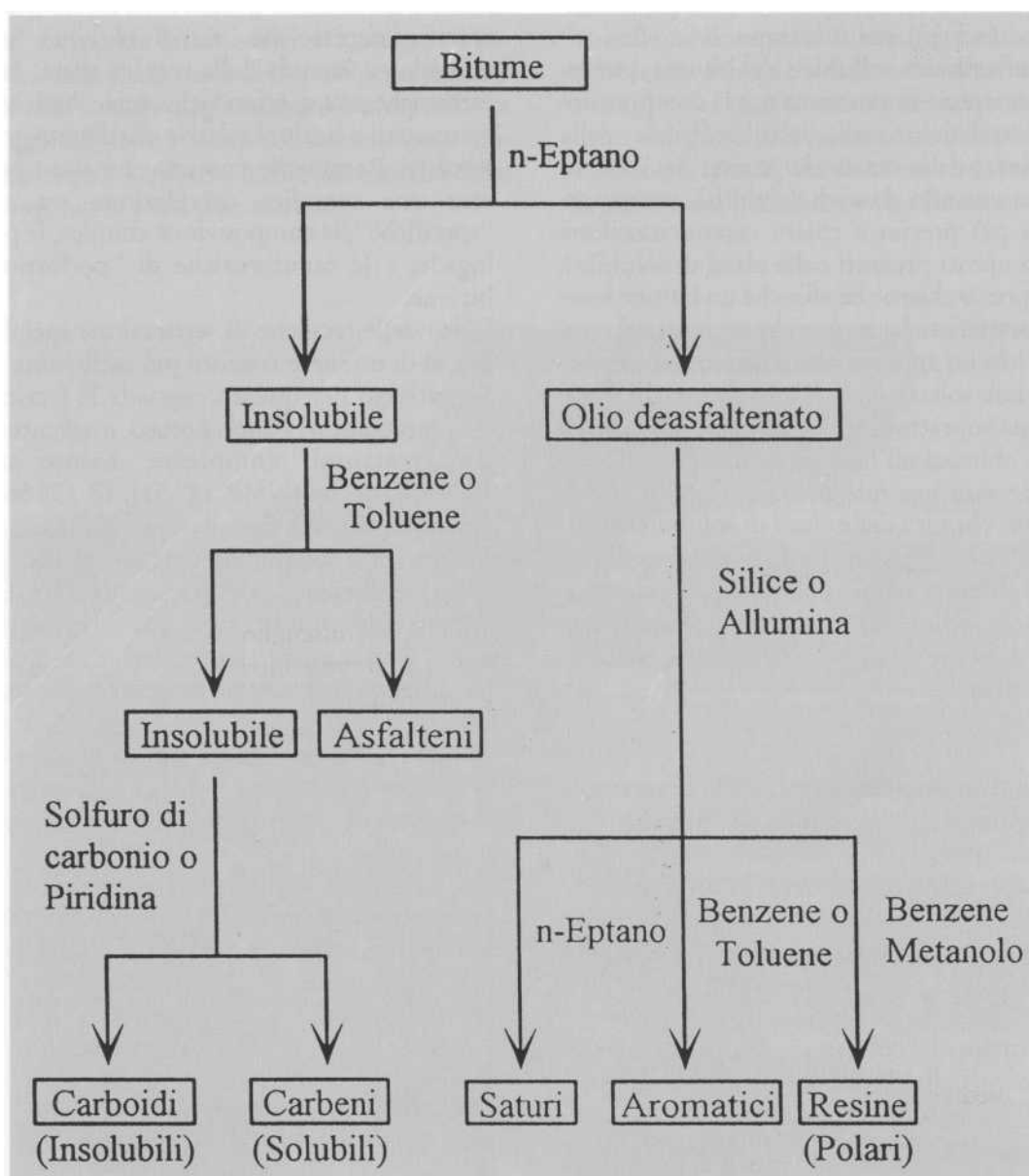


Fig. 1 - Separazione del bitume mediante solubilizzazione frazionata e adsorbimento.

molecolare ed aromaticità decrescente, fino ad avere una transizione graduale alla fase intermicellare, costituita dalla parte più saturata e a peso molecolare minore della frazione maltenica. A seconda della natura più o meno aromatica della frazione maltenica, in relazione alla natura e alla concentrazione della frazione asfaltenica, le micelle potranno essere disperse e stabilizzate nel bitume, che allora si troverà allo stato di sol e si comporterà come un fluido Newtoniano, oppure potranno essere non stabilizzate e quindi tendere ad attrarsi reciprocamente e a coalescere, dando luogo ad una struttura rigida: il bitume si troverà in tal caso allo stato di gel, comportandosi come un fluido non Newtoniano; oppure infine le micelle potranno trovarsi in una situazione intermedia, determinando un comportamento viscoelastico (sol-gel) per il bitume.

Questi studi sulla natura colloidale del bitume, pur essendo di fondamentale importanza per la comprensione delle caratteristiche reologiche, soffrono della genericità derivata dalla caratterizzazione dei componenti il bitume secondo classi di solubilità, senza possibilità di una più precisa e chiara caratterizzazione chimica dei composti presenti nelle classi di solubilità stesse. Fu ben presto chiaro che affinché un bitume fosse stabile e con caratteristiche reologiche costanti nel tempo, era necessario un appropriato bilancio dei componenti chimici, non soltanto relativo alle generiche classi di solubilità, ma soprattutto relativo alle variazioni di composizione chimica all'interno di ciascuna classe. Era quindi necessaria una maggiore comprensione della composizione chimica delle classi di solubilità storicamente accettate e un lavoro teorico di raccordo tra composizione chimica, natura colloidale e caratteristiche reologiche del bitume. Di fondamentale importanza in tal senso si è rivelato l'uso delle moderne tecniche analitiche strumentali.

Le tecniche analitiche strumentali nella determinazione della composizione chimica del bitume

La maggior parte delle conoscenze sulla composizione chimica del bitume sono state acquisite in questi ultimi decenni mediante l'uso di svariate tecniche analitiche strumentali [32,33] in parte ritenute "non convenzionali" [34].

Possiamo affermare che col passare degli anni si è tentata la applicazione alla analisi del bitume della quasi totalità delle tecniche analitiche strumentali conosciute; alcune di queste restano confinate ad un particolare periodo storico e/o ambiente di ricerca, altre hanno raggiunto una discreta diffusione e vengono oggi utilizzate normalmente.

Le frazioni ottenute mediante le tecniche di solubilizzazione e/o precipitazione frazionata descritte in precedenza, sono ulteriormente separate per via cromatografica: le frazioni così ottenute vengono quindi caratterizzate mediante tecniche spettroscopiche, diffrazione ai raggi X, assorbimento atomico e altre tecniche.

Tra le tecniche cromatografiche, quelle che oggi risultano di uso corrente sono soprattutto l'HPLC [35,36], la gascromatografia [37-40], la cromatografia gel permeation [36,41-43], la cromatografia a scambio ionico e mediante complessazione [44], lo latroscan [45,46]. Non è tra gli scopi di questo articolo quello di approfondire queste tecniche; va comunque sottolineato che esse permettono in genere solo un frazionamento più specifico rispetto alle classi di solubilità "storiche", ottenendo, a seconda della tecnica usata, frazioni idrocarburiche sature, aromatiche, acide, basiche, contenenti eteroatomi e frazioni relative alla diversa grandezza molecolare. Raramente comunque è stato possibile operare una semplice correlazione tra tali frazioni "specifiche", la composizione chimica, le proprietà reologiche e le caratteristiche di "performance" di un bitume.

L'uso delle tecniche di separazione specifiche ha permesso di ottenere frazioni più facilmente analizzabili. Soprattutto per quanto riguarda le frazioni asfalteniche, molti autori hanno potuto, mediante l'uso di analisi strutturali complesse, basate su tecniche spettroscopiche (NMR [47-51], IR [52-56], ESR [57], massa [58-60], diffrazione a raggi X [61,62], assorbimento atomico), congiuntamente alla analisi elementare e alla determinazione dei pesi molecolari [63-65], determinare la presenza di tutta una serie di gruppi funzionali e di frammenti molecolari, così da ipotizzare le strutture delle molecole presenti nelle frazioni analizzate [66].

Per studi più attinenti agli aspetti strutturali e comportamentali del bitume sono state impiegate anche tecniche come la microscopia elettronica [67] e l'analisi termica [68].

In questi ultimi tre decenni la ricerca analitica ha quindi progressivamente fornito gli elementi necessari a formulare una serie di ipotesi strutturali abbastanza generali. Vogliamo ancora sottolineare che la ricerca ha riguardato in particolar modo le frazioni asfalteniche, ritenute a lungo le principali responsabili delle caratteristiche reologiche del bitume; esse sono certamente le molecole più complesse, sia strutturalmente sia rispetto ai gruppi funzionali chimici presenti.

In termini di struttura chimica oggi gli asfalteni vengono considerati un sistema multipolimerico; un modello molecolare per tale sistema prevede la presenza

di anelli aromatici ed eteroaromatici condensati, interconnessi mediante legami eteri e tioeteri, nonché attraverso catene alifatiche e anelli naftenici.

Le resine asfaltiche vengono considerate, da un punto di vista strutturistico-chimico, come analoghi degli asfalti a peso molecolare inferiore, solitamente caratterizzate da un rapporto maggiore tra carbonio alifatico e carbonio aromatico. Infine, gli oli neutri sono costituiti da nuclei naftenici e aromatici a cui sono legate catene laterali paraffiniche in misura tale che il rapporto tra carbonio alifatico e carbonio aromatico sia ancora maggiore che nelle resine.

La quantità e qualità dei gruppi funzionali presenti negli asfalti e nelle resine, così come il peso molecolare medio di tutte le frazioni analizzate, possono ampiamente variare tra bitumi di diversa origine e anche all'interno della stessa classe di bitumi: generalmente il peso molecolare medio degli asfalti è compreso tra 1000 e 4000, gli oli neutri hanno solitamente peso molecolare inferiore a 800; il peso molecolare medio delle resine è compreso tra tali due estremi.

Il contributo di Yen

A. F. Yen è sicuramente una delle personalità di maggior rilievo nel campo dei bitumi, non soltanto per i suoi approfonditi studi di carattere analitico condotti negli ultimi decenni, ma soprattutto per il brillante lavoro teorico che ha saputo condurre e che, mediante una attenta considerazione di dati di composizione chimica, natura colloidale e proprietà reologiche ha portato alla ipotesi di un modello della struttura del bitume oggi noto tra gli addetti ai lavori come "modello di Yen" [69].

L'approccio di Yen al problema della struttura e composizione del bitume può essere sintetizzato da una sua affermazione [70]: "Ogni progresso scientifico è costruito sulle nozioni accumulate, relativamente ad un dato problema, da vari studiosi con differenti approcci, e lo sviluppo del concetto della struttura delle frazioni pesanti del petrolio non costituisce una eccezione". Un approccio, quindi, che tiene conto della complessità della natura del problema e che finalmente non trascura



l'aspetto chimico a vantaggio di quello reologico o strutturale e viceversa.

Partendo dal concetto storicamente accettato che il bitume può essere considerato una dispersione colloidale di asfalteni in una fase disperdente costituita da oli e resine, Yen descrive tale dispersione colloidale come un sistema micellare inverso: in tale modello gli asfalteni formano una micella inversa, il cui nucleo polare o ionico sarebbe in tal caso costituito da acqua, argilla o ioni metallici. Intorno a tale nucleo gli asfalteni orientano i propri gruppi polari: tale aggregazione è dominata da interazioni solvofobiche dei gruppi polari, che restano localizzati all'interno della micella, protetti dalle interazioni con il solvente apolare, costituito dagli oli neutri. Contributi importanti in tale fase di aggregazione derivano da legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo e dipolo-dipolo indotto.

Le micelle inverse sono entità di tipo dinamico, che scambiano l'un l'altra i loro nuclei ionici o polari e gli asfalteni che li circondano, e che in determinate condizioni possono invertirsi per dare micelle apolari internamente e polari esternamente, chiamate micelle di Hartley.

Le resine, considerate come facenti parte del mezzo disperdente, sono più polari degli oli neutri e ciò permette il loro assorbimento sulla superficie delle micelle asfalteniche, dove agiscono come agente peptizzante del colloide, stabilizzandolo mediante neutralizzazione di carica. Si forma così un aggregato costituito dalle micelle asfalteniche con le molecole di resine assorbite in superficie, che Yen chiama supermicella. La formazione e la grandezza delle micelle e degli aggregati supermicellari dipenderà dalla temperatura, dalla presenza di cere paraffiniche e di altri composti chimici. La stabilità delle micelle asfalteniche, dipendente in primis dal grado di protezione offerto dalle resine asfaltiche, è di fondamentale importanza per le proprietà reologiche del bitume. L'interconversione poi di tali supermicelle nella fase disperdente omogenea (stato di sol), verso un gel, o l'evoluzione nella direzione della flocculazione e precipitazione delle supermicelle stesse, sarà dipendente dalla temperatura, dalle sollecitazioni a cui è sottoposto il bitume e da altri fattori. In Figura i viene riportato il modello micellare di Yen con le dinamiche di associazione, aggregazione e coalescenza delle micelle.

L'uso di tale modello permette di giustificare agevolmente la dipendenza delle proprietà fisiche di un bitume sia dalla quantità di asfalteni costituenti la fase dispersa, sia dalla grandezza delle strutture micellari (correlata al grado di assorbimento delle resine), sia dalla natura della fase disperdente, i malteni.

Il modello resta comunque soltanto qualitativo, non permettendo una correlazione quantitativa della composizione del bitume con le sue proprietà reologiche, né tanto meno trova facile applicabilità nella razionalizzazione di tutti quegli effetti dovuti alla modificazione chimico-fisica apportata in un bitume dalla ossidazione o dalla additivazione di composti chimici di varia natura.

Il modello di Yen rimane ancor oggi il miglior tentativo di descrizione della struttura del bitume nella sua integrità, partendo da chiare evidenze chimiche e chimico-fisiche.

Altri contributi

Dopo Yen pochi sono stati i lavori completi di modellizzazione sulla struttura del bitume tal quale; la ricerca più recente continua ad orientarsi verso lo studio di frazioni specifiche, soprattutto degli asfalteni. Si ipotizzano modelli molecolari e i relativi effetti sulle proprietà fisiche del bitume; tali modelli, pur interessanti, sono parziali e non possono essere applicati direttamente alla situazione di complessità chimica, chimico-fisica e strutturale esistente nel bitume.

Così, a seconda del punto di osservazione dei vari Autori, (più squisitamente chimico, fisico-strutturale, reologico), si assiste tuttora ad una proliferazione di pubblicazioni di respiro limitato, che apportano contributi teorici su ben definiti aspetti della fenomenologia del bitume, soprattutto correlata ai fenomeni di invecchiamento.

Possiamo suddividere tali lavori proprio in funzione dell'approccio scientifico seguito: abbiamo così ricerche prevalentemente "chimiche", che partono dalla ipotesi che sia principalmente la composizione chimica e la presenza di gruppi funzionali ad influenzare le caratteristiche di invecchiamento del bitume, invecchiamento considerato prevalentemente come fenomeno ossidativo. In tal senso esemplari sono i lavori di Petersen e Plancher [71-74], relativi alla identificazione di gruppi funzionali polari, fortemente associati, presenti nel bitume tal quale o formati durante processi ossidativi; i lavori di Wang e collaboratori [75,76], sulla reattività chimica dei bitumi (eliminazioni, ossidazioni, etc); i lavori di Jennings e collaboratori [35,50,77,78], sulla analisi strumentale di gruppi funzionali presenti nel bitume.

Abbiamo poi lavori di carattere più strutturistico, di solito basati sulla analisi di frazioni specifiche del bitume mediante particolari tecniche strumentali: per tutti basti citare il recentissimo lavoro di Espinat e

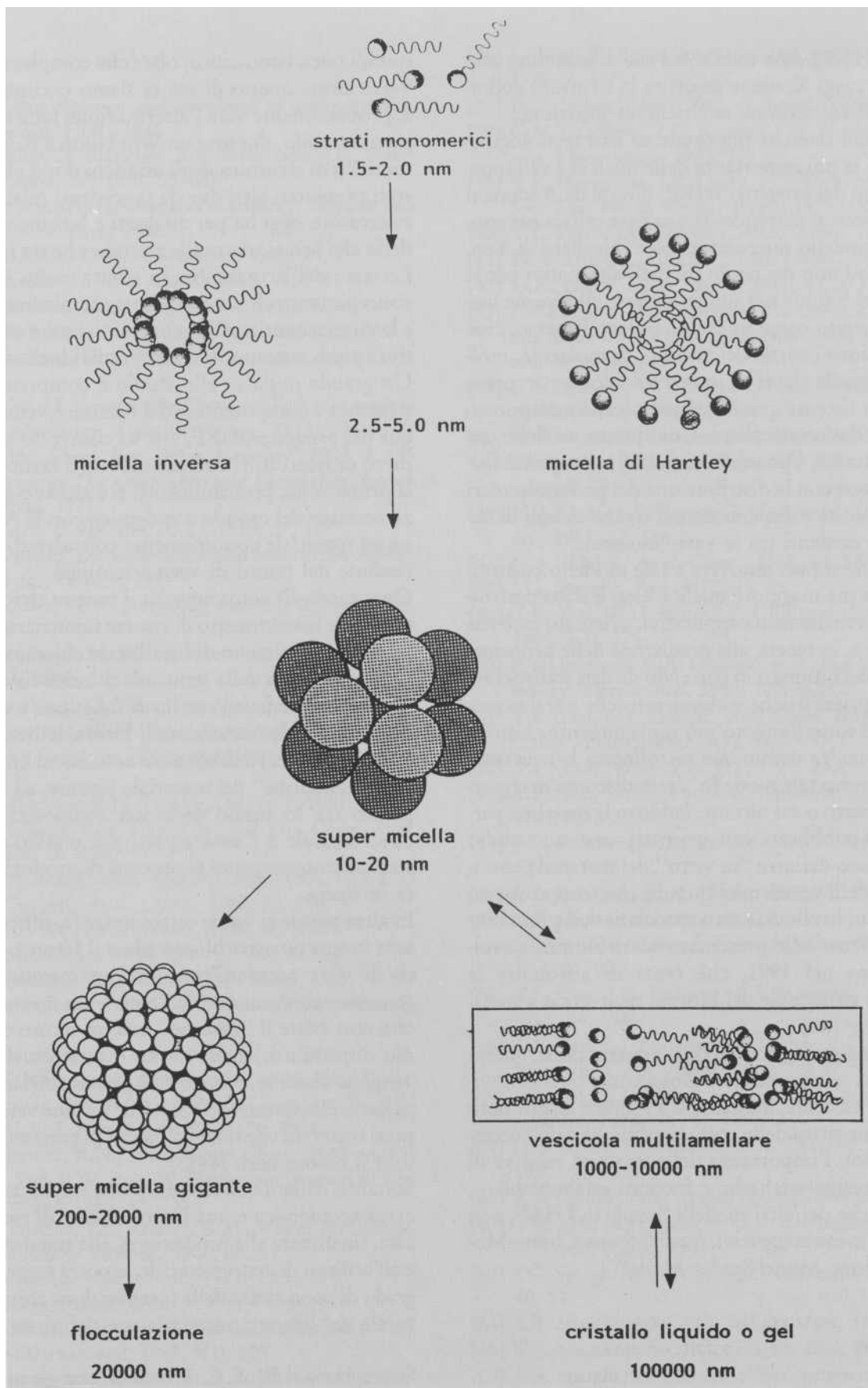


Fig. 2 - Il Modello micellare di Yen.

collaboratori [79], dove mediante l'uso di scattering neutronico e a raggi X, viene descritta la struttura colloidale di asfalteni e resine asfaltiche in soluzione.

Infine ci sono ricerche impostate su basi tecnologico-applicative, la più importante delle quali si è sviluppata all'interno del progetto SHRP, diretta da Anderson [80]. Tale ricerca, partendo da una base critica nei confronti del modello microstrutturale micellare di Yen, ha portato ad uno dei pochi modelli alternativi per la struttura del bitume nel suo complesso. Il bitume viene qui concepito come un fluido polare disperso, cioè una dispersione casuale dei vari tipi di molecole, molto simile a quella che si ha in una soluzione macromolecolare: un sistema quindi a fase unica, contrapposto al sistema bifasico micellare. Con questo modello, secondo gli Autori, è possibile correlare le proprietà fisiche del bitume con la distribuzione dei pesi molecolari e con la quantità e dispersione dei legami deboli di natura polare esistenti tra le varie molecole.

La critica che si può muovere a tale modello costituisce anche la sua maggiore qualità: esso è stato costruito a fini prevalentemente applicativi, orientato cioè alla spiegazione e, in teoria, alla predizione delle proprietà reologiche del bitume; ciò partendo da dati statistici relativi a proprietà fisiche e chimico-fisiche e tralasciando quasi del tutto l'aspetto più squisitamente chimico del problema. Va comunque sottolineata la necessità, da cui è derivato tale modello, di un discorso maggiormente applicativo sul bitume, laddove la massima parte dei lavori pubblicati sono orientati verso uno studio che potremmo definire "in vitro" del materiale considerato. Modelli accademici quindi, che troppo spesso restano ad un livello soltanto speculativo: il più recente fra essi è il modello presentato ad un Simposio svoltosi a Roma nel 1991, che tenta di affrontare la complessità strutturale del bitume ricorrendo a metafore culinarie [81].

A parte gli aspetti pittoreschi della presentazione, questo modello non sembra portare grossi contributi di novità al quadro esistente, limitandosi a fondere aspetti noti: l'influenza negativa delle cere paraffiniche e dell'eccesso di asfalteni, l'importanza delle quantità relative di oli neutri, resine asfaltiche e frazioni asfalteniche.

Ciò vale anche per altri modelli "made in USA", con nomi più o meno suggestivi, quali "Swiss Cheese Model" e "Sprong Model-Spider Model".

Conclusioni

Difficile trarre delle conclusioni su un argomento ancora così "giovane" dal punto di vista della ricerca e

quindi poco conosciuto, oltre che complesso e controverso come questo di cui ci siamo occupati.

È probabilmente vera l'affermazione fatta da Jennings introducendo, durante un Workshop a Roma [82], un modello di struttura degli asfalteni dopo che ne erano stati presentati altri due da precedenti relatori: "Ogni ricercatore oggi ha per asfalteni e bitume un suo modello che ben si adatta alle ricerche che sta svolgendo". Lo stato dell'arte sembra in effetti molto lontano dal concepimento di un modello generalmente accettato e la ricerca continua a muoversi su basi e verso obiettivi spesso autonomi, quasi "individualistici".

Un grande impulso allo studio e comprensione della struttura e composizione del bitume è venuto comunque dal progetto SHRP, che ha coinvolto un gran numero di ricercatori coordinandone il lavoro. Così per la prima volta, probabilmente, si è assistito ad uno sforzo comune del mondo accademico con la A maiuscola su un materiale comunemente considerato poco interessante dal punto di vista scientifico.

Ogni medaglia comunque ha il suo rovescio: se da una parte tale investimento di risorse finanziarie ed umane ha permesso almeno di focalizzare chiaramente il non facile problema della struttura chimico-fisica del bitume, (grazie anche all'ausilio di sofisticate e costose tecniche analitiche strumentali, finora utilizzate in altri campi di ricerca) dall'altra si è assistito ad una certa "accademizzazione" del materiale bitume, ad uno scollamento tra lo studio della sua composizione chimico-strutturale e i suoi aspetti più pratico-applicativi, strettamente connessi ai processi di produzione e messa in opera.

In altre parole si vuole sottolineare la difficoltà intrinseca in una ricerca che considera il bitume da un punto di vista accademico come un materiale unico e generalizzabile, mentre dall'esperienza deriva l'evidenza che non esiste il "bitume", ma un numero grandissimo di prodotti, anche molto diversi tra di loro, che vengono chiamati bitumi [83]; provocatoriamente è stato detto che spesso sotto il nome bitume vengono compresi materiali che talvolta hanno in comune tra di loro solo il colore nero [84].

Soltanto dalla mediazione tra una impostazione di ricerca accademica e una impostazione di ricerca applicata, finalizzata alla produzione, alla standardizzazione e all'utilizzo di detto materiale, si potrà raggiungere quel grado di conoscenza della composizione chimica e strutturale del bitume necessaria per definirne la qualità.

Si ringrazia il Prof. C. Giavarini per gli utili suggerimenti e le stimolanti discussioni che hanno contribuito alla stesura di questo lavoro.

Bibliografia

- [1] R.J. Forbes, *Bitumen and petroleum in antiquity*, E.J. Brill, Leiden, Holl., 1936
- [2] E.K. Ensley, H. Plancher, R.E. Robertson, J.C. Petersen, *j. Chem. Ed.*, 1978, 55, 656
- [3] E.J. Barth, *Asphalt science and technology*, Gordon and Breach, New York, 1962
- [4] C. Richardson, *j. Soc. Chem. Ind.*, 1905, 24, 7
- [5] C. Richardson, *j. Phys. Chem.*, 1915, 19, 241
- [6] C. Richardson, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1916, 8, 4
- [7] K.G. MacKenzie, *j. Ind. Eng. Chem.*, 1910, 2, 124
- [8] C. Richardson, *The modern asphalt pavement*, New York, 1913
- [9] H. Köhler, H. Graefe, *Die Chem. u. Tech. der natürlichen u. künstlichen Asphalte*, Vieweg, 1913, pag. 93
- [10] D. Holde, *Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind.*, 1902, 9, 156
- [11] J. Marcusson, *Die natürlichen und künstlichen Asphalte*, Leipzig, 1921
- [12] E.C. Lord, *J. Agr. Res. (U.S.)*, 1919, 37, 167
- [13] J. Marcusson, *Die natürlichen und künstlichen Asphalte*, 2nd ed., Leipzig, 1931
- [14] F.S. Rostler, H.W. Sternberg, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, 598
- [15] F.S. Rostler, R.M. White, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol*, 1962, 31, 35
- [16] F.S. Rostler, R.M. White, *Symposium on Road and Paving Materials, ASTM Special Technical Publication 227, American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, Pa., 1959
- [17] H.E. Schwyer, R.N. Traxler, *Oil Gas J.*, 1953, 52, 133
- [18] A.T. Hoiberg, W.E. Garris, jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, 16, 294
- [19] A.C. Pitchford, W.M. Axe, *Pet. Rep.*, 1961, 6(3), B-43
- [20] L.W. Corbett, *Anal Chem.*, 1969, 41, 576
- [21] L.W. Corbett, *Anal. Chem.*, 1964, 36, 1967
- [22] W.R. Middleton, *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1839
- [23] L.R. Kleinschmidt, *j. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, 54, 163
- [24] F.J. Nellensteyn, *Proc. 1st World Petrol. Congr.*, sez. 11, 1933
- [25] F.J. Nellensteyn, *J. Inst. Pet. Technol.*, 1928, 14, 134
- [26] J.Ph. Pfeiffer, Ingenieur (Utrecht), 1939, 54, MK 41
- [27] R. Darmois, *Proc. 3rd World Petrol. Congr.*, sez. IV, 1951
- [28] C.J. Mack, *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 2901
- [29] J.Ph. Pfeiffer, R.N.J. Saal, *j. Phys. Chem.*, 1940, 44, 139
- [30] R.N.J. Saal, P.W. Bass, W. Heukelom, *Journal de Chimie Physique*, 1946, 43, 235
- [31] W.J. Halstead, F.S. Rostler, R.M. White, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol*, 1966, 35, 91
- [32] J.A. Wronka, *Anal Chem.*, 1971, 43(5), 170
- [33] J.R. Couper, *Anal. Chem.*, 1977, 49(5), 240
- [34] P. Cardillo, C. Giavarini, C. Vecchi, *Fuel Science & Technology International*, 1987, 5(1), 103
- [35] P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, K.R. Dawson, C.E. Bricca, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1981, 26(4), 915
- [36] C. Such, B. Brule, *Journal of Liquid Chromatography*, 1979, 2, 437
- [37] D. Felscher, *Chem. Tech. (Leipzig)*, 1975, 27, 408
- [38] G.M. Usacheva, V.G. Kasanov, G.P. Kurbskii, *Usp. Gazov. Khromatogr*, 1973, 112
- [39] R.F. Marschner, L.J. Duffy, J.C. Winters, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1973, 18, 572
- [40] T.C. Davis, J.C. Petersen, *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1852
- [41] H. Recrink, J. Lijzenga, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 2160
- [42] G.A. Haley, *Anal Chem.*, 1971, 43, 371
- [43] J.A. Pribanic, *Proc. Workshop The Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials*, June 3-4, 1991, Rome, Italy, pagg. 4-9
- [44] P.L. Desbene, D.C. Lambert, P. Richardin, J. Basselier, *Anal Chem.*, 1984, 56, 313
- [45] W. Teugels, M. Zwijsen, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 58-78
- [46] H.A. Poirier, P. Rahimi, S.M. Ahmed, *j. Chromatogr. Sci.*, 1984, 22, 116
- [47] G.A. Haley, *Anal Chem.*, 1972, 44, 580
- [48] J.G. Speight, *Fuel*, 1970, 49, 76
- [49] T.F. Yen, W.H. Wu, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1984, 7(3), 275
- [50] P.W. Jennings, M.A. Desando, et al., *Fuel Science & Technology International*, 1992, 10(4-6), 887
- [51] T.F. Yen, J.G. Erdman, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1962, 7(3), 99
- [52] T.F. Yen, *Nature Phy. Sci.*, 1971, 233(9-13), 36
- [53] T.F. Yen, W.H. Wu, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1984, 7(3), 203
- [54] J.C. Petersen, F.A. Barbour, S.M. Dorrence, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 107
- [55] J.C. Petersen, *Anal Chem.*, 1975, 47, 112
- [56] H.B. Jemison, B.L. Burr, R.R. Davison, J.A. Bullin, C.J. Glover, *Fuel Science & Technology International*, 1992, 10(4-6), 795
- [57] T.F. Yen, J.G. Erdman, A.J. Saraceno, *Anal Chem.*, 1962, 34, 694
- [58] T.F. Yen, L.J. Boucher, J.P. Dickie, E.C. Tynan, G.B. Vaughan, *J. Inst. PetroL*, 1969, 55, 87
- [59] P.J. Gale, B.L. Bentz, *Fuel Science & Technology International*, 1992, 10(4-6), 1059
- [60] D.A. Storm, S.J. Decanio, M.M. Detar, V.P. Nero, *Fuel*, 1990, 69, 735
- [61] R.B. Girdler, *Proc. Asphalt Paving Technol.*, 1965, 34, 45
- [62] T.F. Yen, M.A. Sadeghi, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1986, 8(2/3), 99
- [63] J.G. Speight, et al., *Rev. Inst. Francais du Petrole*, 1985, 40, 51
- [64] S.E. Moschopedis, J.G. Speight, *Fuel*, 1976, 55, 187
- [65] S.E. Moschopedis, J.G. Speight, *Fuel*, 1976, 55, 334
- [66] J.G. Speight, H. Plancher, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 154-207

- [67] G. Costantinides, N. Schromek, *Riv. Combustibili*, 1967, 23(4), 183
- [68] C. Giavarini, F. Pochetti, *Journal of Thermal Analysis*, 1973, 5, 83
- [69] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Index Vol., II ed., j. Wiley & Sons, 1990
- [70] T.F. Yen, *Symposium on Advances in Analysis of Petroleum and Its Products, presented before the Division of Petroleum Chemistry, inc., American Chemical Society, New York meeting, August 27-September 1, 1972*
- [71] J.C. Petersen, *Trans. Res. Rec.*, 1984, 999, 13
- [72] J.C. Petersen, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1981, 26(4), 898
- [73] J.C. Petersen, H. Plancher, G. Miyake, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 1983, 52,
- [74] J.C. Petersen, *Fuel Science & Technology International*, 1993, 11(1), 57
- [75] I.H. Wang, J.L. Boucher, R.A. Romine, R.D. Rowlett, G: D. Lei, D.F. Martinez, *Fuel Science & Technology International*, 1992, 10(4-6), 475
- [76] I.H. Wang, J.L. Boucher, R.A. Romine, R.D. Rowlett, G: D. Lei, *Fuel Science & Technology International*, 1993, 11(1), 1
- [77] P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, J.M. Mendes, J.A. Smith, *Fuel Science & Technology International*, 1992, 10(4-6), 809
- [78] P.W. Jennings, F.F. Stewart, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 20-29
- [79] D. Espinat, S.C. Ravey, *SPE Int. Symposium on Oilfield Chemistry*, March 2-5, 1993, New Orleans, USA
- [80] D.A. Anderson, *Proc. Workshop ne Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials*, June 3-4, 1991, Rome, Italy, pagg. 43-45
- [81] G.N. King, *Proc. Workshop ne Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials*, June 3-4, 1991, Rome, Italy, pagg. 24-42
- [82] *2nd International Congress Energy, Environment and Technological Innovation, Workshop on Bitumen and Asphaltenes*, October 14, 1992, Rome, Italy
- [83] C. Giavarini, P. De Filippis, F. Del Manso, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 314-335
- [84] C. Giavarini, C. Vecchi, *Proc. 4th Eurobitume Symposium*, October 4-6, 1989, Madrid, Spain, pagg. 261-263