

Carlo Giavarini
Dipartimento di Ingegneria chimica
Università di Roma "La Sapienza"
carlo.giavarini@uniroma1.it

LA RICERCA DEL SOLVENTE PERDUTO

L'articolo prende criticamente in considerazione l'estrazione del bitume da conglomerati stradali, fatta al fine di determinarne quantità e caratteristiche originali. Il bando dell'uso della trielina e dei solventi clorurati in genere ha costretto a prendere in considerazione altri solventi, come quelli bromurati. Questi ultimi vanno considerati con cautela, soprattutto per l'estrazione di bitumi modificati con polimeri. Va comunque ricordato che i solventi clorurati non erano esenti da critiche. Vengono considerate anche le principali tecniche di estrazione.

Il bitume è un materiale estremamente complesso sia dal punto di vista chimico, sia fisico: sulla sua struttura e sui modelli proposti per spiegarla ancora si discute, certe volte anche animatamente. In genere si fa ancora riferimento al vecchio modello di Yen che considera il bitume come una dispersione colloidale di grandi molecole dette asfalteni, in un mezzo oleoso in cui risultano pappizzate con l'aiuto di componenti relativamente polari, detti resine (1). Gli asfalteni non sono composti aventi struttura e formula chimica fissa ma sono definiti dal solo fatto di essere insolubili in solventi paraffinici tipo *n*-pentano e *n*-eptano.

Oggi, per motivi pratici, si tende talvolta a suddividere i componenti del bitume in quattro classi: asfalteni, composti polari (prevalentemente aromatici), idrocarburi saturi (oli), "acidaffini"; questi ultimi sono talvolta suddivisi a loro volta in due classi a seconda della loro "forza" (V. foto di apertura).

Se non sono presenti componenti carboniosi estranei (carbeni o carboidi) provenienti da processi termici pirolitici, solventi come il benzene e i suoi omologhi riescono rapidamente a mandare in soluzione tutto il bitume, così come il solfuro e il tetracloruro di carbonio o la trielina; i solventi alifatici in genere non riescono a sciogliere i composti più complessi e aromatici (asfalteni), che precipitano in forma solida.

I componenti più "reattivi", ovvero più suscettibili di invecchiamento, sono i polari e gli acidaffini. L'invecchiamento è dovuto all'ossidazione di alcuni componenti, all'evaporazione lenta dei componenti più volatili (o/e al loro adsorbimento negli inerti) e a un lento fenomeno di ristrutturazione fisica ("steric hardening") (2).

Ne risulta un prodotto avente maggior consistenza e fragilità, che su

strada può dar luogo a crepe superficiali e perdite di adesione. L'invecchiamento inizia già nell'impianto di produzione del conglomerato, causa il riscaldamento necessario per prepararlo.

La necessità di valutare la quantità e qualità del bitume già in opera

La miscelazione a caldo (circa 160 °C) del bitume (circa 5% in peso) con inerti di varia granulometria porta alla produzione del conglomerato bituminoso, detto comunemente "asfalto".

Molto spesso si rende necessaria a posteriori una valutazione sia della quantità del legante bituminoso impiegato sia della sua qualità. Ciò viene fatto prelevando adatte carote del manto stradale o tramite campionamenti di conglomerato.

Le motivazioni possono essere di vario tipo:

- controllo della buona esecuzione dell'opera e dell'impiego dei materiali adatti;
 - controllo "fiscale" della giusta quantità di legante aggiunto;
 - verifica della tipologia di bitume (modificato o non, con polimeri, fibre o altri additivi);
 - valutazione dell'invecchiamento del legante;
 - ricerca delle cause di un comportamento anomalo del manto stradale;
 - definizione della quantità e qualità del legante invecchiato al fine di dosare i "correttivi" e/o i rigeneranti, durante le operazioni di riciclaggio.
- L'estrazione con solvente del bitume da campioni di conglomerato stradale (carote o fresato) ha da sempre costituito un piccolo problema, soprattutto se il recupero del bitume viene fatto per risalire alle sue carat-

teristiche originali. L'introduzione di leganti modificati in vario modo ha ulteriormente complicato il problema. Anche la sola determinazione precisa della quantità di legante non è però sempre facile con l'impiego di solventi; i metodi distruttivi (combustione) attualmente disponibili hanno contribuito a rendere più affidabile questa determinazione.

Metodi di estrazione e recupero

La diffusione dei metodi di estrazione ha ridotto notevolmente la necessità di impiegare solventi per determinare il contenuto di bitume. I metodi basati sull'uso dei solventi sono tuttavia essenziali quando si hanno aggregati che si decompongono durante il trattamento in forno e quando si devono effettuare, a posteriori, controlli di qualità del legante.

Relativamente ai metodi di estrazione, il test ASTM D 2172 ne include ben cinque; i più comuni sono la centrifugazione e il riflusso. L'estrazione con la centrifuga è un processo a freddo che minimizza l'indurimento del bitume; non è completamente affidabile se sono presenti aggregati con alta capacità di adsorbimento dell'acqua. Il riflusso a caldo, all'ebollizione, è forse il metodo usato più a lungo in quanto più familiare al chimico.

Due altri metodi sono l'Abson (ASTM D 1856), che però lascia spesso parte del solvente nel legante, e il sistema basato sull'impiego del Rotavapor (ASTM D 5404), sempre più estesamente impiegato a partire dagli anni Settanta.

Il Rotavapor sembra il metodo da preferirsi, causa la sua praticità e capacità di evaporare tutto il solvente a temperature relativamente basse (sotto vuoto).

Il programma SHRP ha proposto una nuova procedura di estrazione (AASHTO TP-2, 1999) che combina l'uso del Rotavapor con l'estrazione in un cilindro rotante orizzontale; il materiale inerte fine (filler) viene rimosso per centrifugazione prima di evaporare il solvente nel Rotavapor. Questo metodo è consigliato dall'Asphalt Institute in quanto dotato di buona ripetibilità.

Un interessante lavoro di confronto tra i vari metodi è stato fatto da R.L. Petersen *et al.* (3).

I solventi

I solventi più usati per l'estrazione del bitume sono stati il tricloroetano e il tricloroetilene (TCE, detto anche trielina).

I solventi clorurati, di cui si è scoperta la nocività (per l'uomo e per l'ambiente), sono tuttavia banditi da molte normative; come sostituti

sono stati proposti bromuri normal-propilici. Molti ricercatori avevano osservato, già a partire dagli anni Sessanta, che i solventi clorurati induriscono (praticamente "invecchiano") il bitume estratto. Prove effettuate dal prof. E. Cianetti nei laboratori dell'Aeronautica Militare (anni Sessanta) avevano messo in luce fenomeni di "cracking" causati dai solventi clorurati (4). L'effetto dell'indurimento dovuto ai clorurati è stato poi confermato anche da ricerche svolte nell'ambito del programma SHRP. Vari ricercatori hanno altresì evidenziato il fatto che nessun solvente rimuove completamente il bitume, con margini di errore oscillanti tra lo 0,1 e lo 0,5%. Una complicazione deriva anche dalla presenza delle finissime particelle di filler, che è difficile separare dalla miscela in soluzione.

Ricerche fatte a suo tempo presso il Western Research Institute di Laramie (5) avevano mostrato che il benzene (ma anche il toluene) era il solvente che meglio rispondeva ai criteri di miglior conservazione

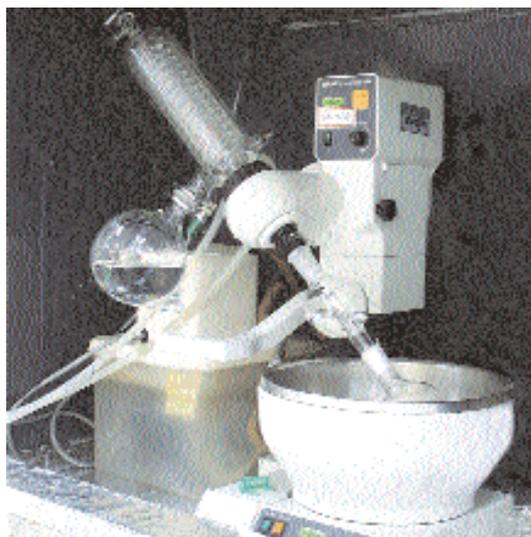
ne delle caratteristiche del bitume originale, purché si lavorasse a freddo; per estrarre gli ultimi residui di legante era però necessario un ulteriore stadio di estrazione con piridina. Era molto importante lasciare in riposo il campione estratto per circa una settimana. Purtroppo non esistono pubblicazioni ufficiali su queste prove. Anche il benzene, come il TCE, è però oggi bandito dai laboratori in quanto cancerogeno (per non parlare della piridina). In effetti un uso responsabile, con tutte le precauzioni del caso, potrebbe almeno in alcuni casi, renderne accettabile l'uso, specie in presenza di conglomerati preparati con bitumi modificati.

In alternativa, il toluene offre simili caratteristiche solventi, pur avendo un punto di ebollizione più elevato (110 °C); esso è quindi più difficile da eliminare dopo l'estrazione.

Prove di estrazione con toluene a 50-60 °C, effettuate nel laboratorio dello scrivente, hanno mostrato una discreta risposta anche nei confronti dell'estrazione e recupero dei bitumi modificati.

I nuovi solventi bromurati

Varie ditte, soprattutto negli Usa (ma anche in Italia) hanno messo in commercio solventi alogenati non clorurati a base di *n*-propilbromuro (nPB), in sostituzione dei solventi clorurati. Il nPB è uno sgrassante molto efficace, usato anche per pulire i motori; non è infiammabile e non sembra al momento presentare particolari problemi di tossicità, né ambientali (effetto serra). Il suo basso punto di ebollizione (ca. 71 °C), inoltre, lo rende facilmente evaporabile dopo l'estrazione del bitume.



Looking for the Lost Solvent

The bitumen evaluation and recovery from asphalt mix samples is critically considered in this article. The banning of solvents such as trichloroethylene has created the need to replace such solvents. A proposed possibility is the use of solvents containing n-propylbromide, which have many advantages but also some drawbacks.

ABSTRACT 

I prodotti "commerciali" possono differire per purezza, contenuto di umidità, residuo non volatile, acidità e bromuro libero. Il colore è un indice di purezza, in quanto il bromo libero dona una colorazione giallo-arancio.

La specifica ASTM D-6368 riporta le caratteristiche del nPB per sgrassaggio, senza però prendere in considerazione l'isopropilbromuro, impurezza che può influenzare le caratteristiche di estrazione del bitume.

Un'altra differenza tra i vari prodotti commerciali è costituita dagli additivi, aggiunti per mantenere un accettabile livello di acidità, e degli stabilizzanti. Anche il TCE, comunque, è stato storicamente additivato e stabilizzato.

L'Università di Auburn (Alabama) ha effettuato uno studio confrontando il comportamento di alcuni nPB del commercio con il TCE (6).

Sono state prese in considerazione sei combinazioni aggregato-bitume, tra cui un legante modificato con polimeri. Confrontando le proprietà del legante recuperato con quelle iniziali, lo studio ha confermato che il TCE è generalmente responsabile di un maggior indurimento del legante.

Il comportamento dei quattro prodotti a base di nPB è risultato sostanzialmente analogo se si eccettua il fatto che uno di essi risultava incompatibile con il bitume modificato con polimero (presenza di un residuo gommoso e filamentoso).

Le conclusioni dello studio sono che i solventi nPB possono essere impiegati in sostituzione dei clorurati; sono state riscontrate piccole differenze in dipendenza del prodotto commerciale impiegato. Problemi possono insorgere quando si deve estrarre un legante modificato; in tal caso viene consigliato di effettuare un confronto preliminare tra il solvente nPB impiegato e il TCE, prima di accettarlo come sostituto.

Tra gli altri studi, ricordiamo quello del Dipartimento dei Trasporti della Florida (7), che ha impiegato un solo nPB commerciale e due diverse miscele fatte secondo le procedure Marshall e Superpave, rispettivamente, più una miscela contenente gomma di riciclo (crumb rubber). Le due miscele contenevano anche una certa quantità di fresato.

Sono stati impiegati sia i metodi ASTM D 2172-B sia ASTM D 5404 (Rotavapor), oltre ad un metodo messo a punto dal Dipartimento stesso (FDOT), dichiarato più rapido e facile degli altri.



Importante il fatto che le prove sono state fatte sia con solvente fresco sia con solvente recuperato dopo le estrazioni. Per confronto, le stesse prove sono state effettuate anche in TCE.

Relativamente alla determinazione della quantità di legante, i risultati non hanno mostrato sostanziali differenze tra gli nPB (fresco e di recupero) e il TCE.

Relativamente alle caratteristiche (qualità) del legante estratto, non

sono state riscontrate sostanziali differenze tra TCE e nPB di recupero; il solvente nPB fresco ha invece prodotto maggior indurimento del bitume. Questo indurimento, tuttavia, non è stato osservato facendo le prove su carote già invecchiate (come quelle estratte da un manto stradale già in uso).

Il già citato studio di Peterson *et al.* (3), ha preso in considerazione anche i solventi bromurati; pur avendo rilevato sostanziali differenze tra i vari solventi (oltre che tra i diversi metodi di estrazione), alla fine sembra consigliare l'abbinamento del metodo AASHTO TP-2 con il solvente nPB. Ciò in considerazione soprattutto della buona riproducibilità e di fattori "health & safety".

Conclusioni

L'estrazione del bitume dal conglomerato continua ad essere oggetto di ricerche e di qualche incertezza. I solventi forse più validi (per esempio benzene) sono banditi per ragioni di tossicità; la trielina, universalmente usata per molto tempo, non ha mai convinto totalmente causa le alterazioni indotte nel bitume estratto, ed è comunque anch'essa bandita.

I nuovi solventi bromurati, proposti in sostituzione del TCE, vanno considerati con cautela, date le possibili differenze tra i vari prodotti del commercio.

Le prove effettuate fino ad ora e di cui si ha notizia sembrano mostrare una certa analogia di comportamento con il TCE; ciò è logico data la stessa classe di appartenenza dei due solventi, entrambi alogenati. Tuttavia, occorre fare attenzione nell'estrazione dei bitumi modificati con polimero e nella scelta del prodotto commerciale. È auspicabile che sull'argomento giungano contributi sperimentali più "chimici" anche a livello nazionale.

Bibliografia

- (1) C. Giavarini, M. Scarsella, *Chimica e Industria*, 1993, **75**(11), 754.
- (2) J.C. Petersen, "Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art", TRB Report 999, Transportation Research Board 13-30.
- (3) R.L. Peterson *et al.*, "Recovery and testing of RAP binders from recycled asphalt pavements". Proc. Ass. Asphalt Paving

Technologists, 2000, vol. 69, 72.

- (4) E. Cianetti, Comunicazioni personali all'autore.
- (5) H. Plancher, Comunicazioni personali all'autore.
- (6) M. Stroup Gardiner, J.W. Nelson, NCAT Report No 2000-06, novembre 2000.
- (7) FDOT, Report BB-881-Dicembre 2000.