

# PROPOSTA DI MODIFICA DELLA NORMA UNI 7928 PER UNA ESTENSIONE ALLE PROVE IN SITO

L. COPPOLA\*, A. BORSOI\* E M. COLLEPARDI\*

## INTRODUZIONE

Il cloruro rappresenta una delle sostanze più aggressive per le strutture in conglomerato cementizio armato. Il cloruro, infatti, è in grado sia di corrodere le barre di armatura [1], che di distruggere il conglomerato cementizio [2, 3]. Entrambi gli effetti - quello depassivante nei confronti dell'acciaio e quello distruttivo nei confronti della pasta di cemento - sono caratterizzati da una intensità e da una velocità che non ha riscontri con altri meccanismi di degrado promossi, ad esempio, dal solfato o dall'anidride carbonica. Le strutture a contatto con questo agente degradante (strutture marine, pavimentazioni soggette all'uso di sali disgelanti a base di NaCl e CaCl<sub>2</sub>), quindi, se non realizzate con un calcestruzzo di adeguata composizione, sono inevitabilmente interessate da corrosione delle armature e degrado del calcestruzzo.

Per una struttura degradata risulta di fondamentale importanza stabilire sia le cause che ne hanno determinato il deterioramento (presenza di cloruri, solfati, anidride carbonica) che la profondità di penetrazione della sostanza aggressiva nel conglomerato.

La misura dello strato di calcestruzzo penetrato dalla sostanza aggressiva consente di stabilire con esattezza lo spessore di conglomerato da rimuovere e da sostituire con le malte o i betoncini da restauro. Una valutazione errata dello spessore di calcestruzzo penetrato, ad esempio, dal cloruro - basata sulla sola osservazione visiva o semplicemente supportata da "battute" con il martello sulla superficie della struttura - può avere una delle due conseguenze di seguito precisate:

- a) se tale valutazione è errata per difetto, è fallimentare in quanto all'interno della struttura rimangono cloruri capaci di corrodere nuovamente le armature, ancorchè l'ingresso di ulteriori ioni Cl<sup>-</sup> dall'esterno sia bloccato dalla malta di restauro impiegata per ricostruire la zona di calcestruzzo ammalorato;
- b) se tale valutazione è errata per eccesso, il costo dell'intervento di restauro risulta aggravato: infatti, essendo le malte "premiscelate" da restauro materiali molto costosi (circa 1.000.000 £/m<sup>3</sup> per quelle cementizie) ogni centimetro in più di calcestruzzo rimosso - rispetto a quello che, effettivamente penetrato dalla sostanza aggressiva, deve necessariamente essere asportato - determina un aumento dell'intervento di restauro (solo per quanto attiene al materiale cementizio) di circa 10.000 £/m<sup>2</sup>.

Per determinare lo spessore di conglomerato penetrato dalle diverse sostanze che possono attaccare il calcestruzzo esistono alcuni metodi cosiddetti colorimetrici in quanto le zone di conglomerato penetrate, ad esempio, dal solfato, dal cloruro e dalla CO<sub>2</sub>, assumono una colorazione marcatamente diversa da quella del calcestruzzo non interessato dalla penetrazione della sostanza aggressiva [4, 5, 6].

In particolare, per determinare lo spessore di calcestruzzo penetrato dal cloruro esiste un metodo colorimetrico, basato sull'impiego di due soluzioni: una a base di fluoresceina (0,1 g in 100 cm<sup>3</sup> di alcol etilico al 70% e l'altra contenente nitrato d'argento in concentrazione acquosa pari a 0,1 mol/l (17 g/l).

Spruzzando alternativamente la soluzione di fluoresceina e quella di nitrato di argento sulla superficie di frattura parallela all'asse di una carota di calcestruzzo estratta da una struttura è possibile individuare il fronte di avanzamento degli ioni cloro. Infatti, nelle zone penetrate dal cloruro, il nitrato di argento (AgNO<sub>3</sub>) si trasforma in cloruro d'argento e grazie alla presenza della fluoresceina conferisce al conglomerato una colorazione variabile, a seconda dei casi, dal rosa pallido al marroncino molto chiaro. Nelle zone di calcestruzzo non penetrate dal cloruro, invece, il nitrato di argento si ossida ed assume una colorazione variabile dal marrone molto scuro al nero. La formazione dell'ossido d'argento (ed il conseguente cambio cromatico) è favorita dalla presenza di luce solare come avviene per le cosiddette reazioni fotochimiche.

Il metodo colorimetrico sopra esposto, proposto da Collepari nel lontano 1972 [7, 8], è stato successivamente adottato dall'UNI come Norma Italiana UNI 7928 [4]. Vi è da segnalare che tale norma è stata adottata anche in altri Paesi (per esempio in Giappone) e risulta una delle più utilizzate nella ricerca relativa alla tecnologia del calcestruzzo ed in alcuni casi è la norma stessa ad essere oggetto di studio [9].

Sebbene a rigore lo scopo della Norma UNI 7928 [4], sia quello di determinare la profondità di penetrazione di provini di calcestruzzo confezionati in laboratorio o prelevati da calcestruzzi in opera, messi a contatto in laboratorio con una soluzione di cloruro di calcio di concentrazione pari a 0,27 mol/l (30 g/l), in pratica il metodo colorimetrico viene sempre più utilizzato direttamente *in situ* per la determinazione dello spessore di calcestruzzo penetrato dal cloruro proveniente dal contatto con acque contenenti questo ione.

Val la pena di precisare che, tra la penetrazione del cloruro in laboratorio come prevede la norma UNI 7928 (permanente immersione del calcestruzzo sott'acqua con CaCl<sub>2</sub>) e la penetrazione del cloruro *in situ* come avviene per esempio nelle opere autostradali esposte alla salatura nei periodi invernali, esiste

\* Enco, Engineering Concrete, Spresiano (TV).

una sostanziale differenza: nella prova di laboratorio, per effetto della presenza dell'acqua, l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) dell'aria viene bloccata e non penetra nel calcestruzzo; nelle opere *in situ*, invece, la penetrazione della  $\text{CO}_2$  può avvenire, sia pure non simultaneamente a quella dei cloruri, nel periodo in cui la superficie del calcestruzzo è asciutta per esposizione all'aria.

Esiste la possibilità, quindi, che il test colorimetrico basato sulla fluoresceina e nitrato d'argento, per evidenziare la penetrazione del cloruro, sia falsato se il calcestruzzo è stato nel contempo penetrato dalla  $\text{CO}_2$  dell'aria e la calce,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , presente nel conglomerato sia stata conseguentemente neutralizzata.

Esiste, cioè la possibilità che la prova UNI 7928 non sia applicabile ai calcestruzzi carbonatati che normalmente si riscontrano nelle opere in servizio.

#### PROVE SPERIMENTALI

Al fine di valutare se il metodo UNI 7928 sia estendibile anche a strutture carbonatate, alcuni provini di calcestruzzo (rapporto acqua/cemento = 0,50), dopo lo scassero, avvenuto 24 ore dopo il confezionamento, sono stati introdotti in una camera di carbonatazione accelerata ( $\text{CO}_2 = 30\%$  in volume) per favorire l'ingresso della  $\text{CO}_2$  in tempi brevi. Per la produzione dei provini di calcestruzzo sono state impiegate materie prime (cemento, aggregati ed acqua) esenti da cloruro. Dopo 28 giorni un provino di calcestruzzo è stato tagliato in due e su una delle superfici di taglio è stata spruzzata una soluzione alcolica di fenoltaleina [6] per evidenziare lo spessore di calcestruzzo penetrato dall'anidride carbonica che è risultato all'incirca di 15 mm. Sull'altra superficie di taglio, invece, sono state spruzzate alternativamente la soluzione di fluoresceina e quella di nitrato d'argento. Non essendo stato a contatto con soluzione di cloruri, il provino di calcestruzzo con la soluzione di fluoresceina e nitrato di argento avrebbe dovuto assumere un'uniforme colorazione marrone-scuro su tutta la superficie di taglio. Purtroppo, però, come si può notare in Fig. 1, sulla superficie di taglio si registra la presenza di una zona corticale rosacea di circa 15 mm, che farebbe pensare ad una penetrazione del cloruro, ed una zona centrale marrone scura non penetrata.

Da questa prova si può concludere che qualora il metodo colorimetrico UNI 7928 venisse impiegato per determinare la profondità di penetrazione del cloruro in una struttura carbonatata, esso condurrebbe ad un risultato errato in quanto evidenzerebbe un forte avanzamento del cloruro anche in assenza di questo sale sia tra le materie prime che nell'ambiente circostante. In particolare, si può notare come l'erroneo fronte di avanzamento del cloruro corrisponda in maniera quasi speculare (Fig.

1) al fronte di avanzamento (effettivo) dell'anidride carbonica. E' molto probabile, quindi, che la variazione cromatica conseguente all'applicazione della fluoresceina e nitrato di argento sia da attribuire ad una variazione di pH del calcestruzzo.

Com'è noto, nello stato corticale di calcestruzzo penetrato dalla  $\text{CO}_2$  la neutralizzazione della calce comporta un abbassamento del pH da circa 13 a circa 9. Pertanto, il fatto che la fluoresceina ed il nitrato d'argento sviluppino un diverso colore (rosaceo e marrone-scuro) proprio in corrispondenza del diverso pH nelle due zone di calcestruzzo (13 nel nucleo interno non carbonatato e 9 nello strato corticale carbonatato) avvalorava l'ipotesi che la variazione cromatica sia dovuta non già alla presenza del cloruro (che nel caso specifico è stato escluso) ma soltanto ad una variazione di pH.

Pertanto, al fine di eliminare l'errore che si potrebbe commettere spruzzando direttamente la soluzione di fluoresceina e nitrato di argento su una carota di calcestruzzo estratta da una struttura carbonatata, è stata impiegata una terza soluzione con l'obiettivo di ripristinare l'alcalinità del calcestruzzo. A questo scopo è stata spruzzata una soluzione acquosa al 6% di idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) sulla superficie di taglio del provino di calcestruzzo prima del trattamento con fluoresceina e nitrato di argento. Come si può notare in Fig. 2, grazie all'impiego congiunto della soluzione di idrossido di sodio, fluoresceina e nitrato d'argento, il provino di calcestruzzo assume la corretta colorazione marrone scuro su tutta la superficie di taglio, indice che il calcestruzzo non è interessato dalla penetrazione del cloruro.

Pertanto, quando si deve determinare la profondità di penetrazione del cloruro seguendo il metodo della norma UNI 7928, su carote di calcestruzzo estratte da strutture che possano essere interessate da carbonatazione, occorre spruzzare sulla superficie del conglomerato una soluzione al 6% di idrossido di sodio prima del trattamento con fluoresceina e nitrato d'argento.

Inoltre, se al fine di verificare che le tre soluzioni proposte fossero correttamente utilizzabili anche per strutture in calcestruzzo non carbonatato a contatto con acque contenenti cloruri (ad esempio strutture *offshore*), una serie di provini di calcestruzzo, dopo lo scassero avvenuto a 24 h dal confezionamento, è stata immersa in una soluzione acquosa di  $\text{CaCl}_2$  (30 g/l). In queste condizioni, essendo il provino sempre saturo di umidità, è stato impedito l'ingresso della  $\text{CO}_2$ . Dopo 60 giorni di immersione nella soluzione acquosa il provino è stato tagliato in due; su una delle due facce di taglio è stata spruzzata la soluzione di fluoresceina e nitrato d'argento, mentre sulla seconda, prima di

queste due soluzioni, è stata spruzzata quella a base di idrossido di sodio. Come si può notare in Fig. 3, il trattamento con la soluzione di idrossido di sodio al 6% non modifica il responso (corretto) sulla penetrazione del cloruro fornito dalle sole soluzioni (fluoresceina e nitrato d'argento) previste dalla norma UNI 7928.

#### CONCLUSIONI

La procedura descritta dalla norma UNI 7928 per la determinazione dello spessore di calcestruzzo penetrato dal cloruro non risulta essere valida per le strutture in conglomerato cementizio penetrate dall'anidride carbonica. In queste situazioni l'impiego delle soluzioni di fluoresceina e nitrato d'argento

proposte dalla norma UNI 7928 deve essere preceduto dall'utilizzo di una soluzione al 6% di idrossido di sodio.

Solo impiegando questa soluzione, prima di spruzzare le due suggerite dalla norma UNI 7928, si può determinare correttamente (senza incorrere cioè in macroscopici errori) il fronte di avanzamento del cloruro nelle strutture in calcestruzzo reali, indipendentemente dallo spessore di calcestruzzo carbonatato.

Val la pena di segnalare che il metodo proposto, con la modifica qui illustrata, è di rapida e facile esecuzione *in situ* o in laboratorio anche da persone non esperte in analisi chimiche. Al contrario, il metodo UNI 9944, specificatamente destinato al rilevamento della penetrazione del cloruro (oltre che della CO<sub>2</sub>) nelle opere *in situ* richiede determinazioni analitiche del cloruro, a diverse profondità nella carota di calcestruzzo, effettuabili solo in laboratorio e da personale altamente qualificato.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Collepari, L. Coppola, "Fondamenti di Tecnologia del Calcestruzzo" pg 9.33-9.35, Ed. Enco, Spresiano, 1991.
- [2] S. Chatterji, A.D. Jensen, Sartryck und Nordisk betong, 5, 1-2, 1975.
- [3] M. Collepari, L. Coppola, C. Pistolesi, "Durability of Concrete Structures Exposed to CaCl<sub>2</sub> Based Deicing Salts", Proceedings of the Third Canmet-ACI International Conference on "Durability of Concrete", pg 107-120, Nizza (1994).
- [4] Norma UNI 7928 - Determinazione della penetrabilità dello ione cloruro.
- [5] Norma UNI 8019 - Determinazione della penetrabilità dello ione solfato.
- [6] Norma UNI 9944 - Corrosione e protezione dell'armatura del calcestruzzo. Determinazione della profondità di carbonatazione e del profilo di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo.
- [7] M. Collepari, "Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concrete", Journal of the American Ceramics Society, 55, pg 534-535, 1972.
- [8] M. Collepari, "La Penetrazione degli Agenti Anti-gelo nella Pasta di Cemento", Il Cemento, 3, pg 143-150, 1972
- [9] N. Otsuki, S. Nagataki, K. Nakashita, "Evaluation of AgNO<sub>3</sub> Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials, ACI Materials Journal, pg 587-592, Novembre-Dicembre 1992.

**Fig. 1 - Assenza di cloruri. Provini di calcestruzzo conservati costantemente in camera di carbonatazione per 28 giorni. A sinistra il provino trattato con indicatore colorimetrico a base di fenolftaleina (risponso corretto sulla penetrazione della CO<sub>2</sub>); a destra il provino trattato con fluoresceina e nitrato d'argento (risponso errato sulla penetrazione del cloruro).**

**Fig. 2 - Assenza di cloruri. Provini di calcestruzzo conservati costantemente in camera di carbonatazione per 28 giorni. A sinistra il provino trattato con fenolftaleina (risponso corretto sulla penetrazione di CO<sub>2</sub>); al centro il provino trattato con fluoresceina e nitrato di argento (risponso errato sulla penetrazione del cloruro); a destra il provino trattato con idrossido di sodio, fluoresceina e nitrato di argento (risponso corretto sulla penetrazione del cloruro).**

**Fig. 3 - Assenza di carbonatazione. Provini di calcestruzzo conservati costantemente in soluzione acquosa di cloruro di calcio per 60 giorni. A sinistra il provino trattato con fluoresceina e nitrato d'argento e a destra quello trattato con idrossido di sodio, fluoresceina e nitrato d'argento (entrambi i responsi sulla penetrazione del cloruro sono corretti).**

PROVINI DI CALCESTRUZZO CONSERVATI  
COSTANTEMENTE IN CAMERA DI CARBONATAZIONE  
PER 28 GIORNI (ASSENZA DI CLORURI)



INDICATORE COLORIMETRICO:  
- FENOLFTALEINA



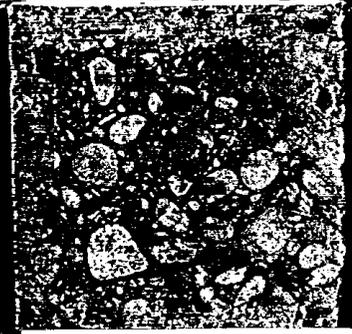
INDICATORE COLORIMETRICO:  
- FLUORESCINA  
- NITRATO D'ARGENTO

Fig. 1

PROVINI DI CALCESTRUZZO CONSERVATI  
COSTANTEMENTE IN CAMERA DI CARBONATAZIONE  
PER 28 GIORNI (ASSENZA DI CLORURI)



INDICATORE COLORIMETRICO:  
- FENOLFTALEINA



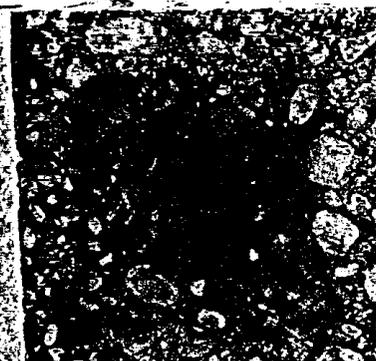
INDICATORE COLORIMETRICO:  
- FLUORESCINA  
- NITRATO D'ARGENTO



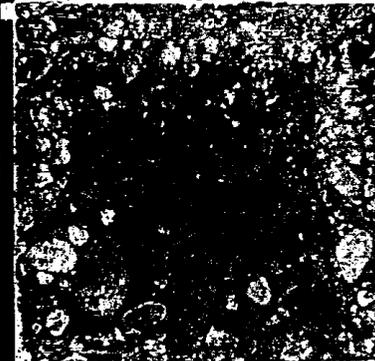
INDICATORE COLORIMETRICO:  
- IDROSSIDO DI SODIO  
- FLUORESCINA  
- NITRATO D'ARGENTO

Fig. 2

PROVINI DI CALCESTRUZZO COSTANTEMENTE IMMERSI  
PER 60 GIORNI IN SOLUZIONE ACQUOSA DI CLORURO  
DI CALCIO



INDICATORE COLORIMETRICO:  
- FLUORESCINA  
- NITRATO D'ARGENTO



INDICATORE COLORIMETRICO:  
- IDROSSIDO DI SODIO  
- FLUORESCINA  
- NITRATO D'ARGENTO

Fig. 3