

CALCESTRUZZO AUTORIPARANTE

Mitigazione dell’attacco dei solfati mediante l’utilizzo di agenti a base batterica o cristallina per la promozione del “Self-Healing”.

Introduzione

Il degrado del calcestruzzo in ambienti aggressivi rappresenta una delle principali cause di perdita di durabilità delle infrastrutture. Tra i diversi meccanismi di deterioramento, l’attacco solfatico esterno è particolarmente rilevante nelle strutture esposte a terreni o acque contenenti elevate concentrazioni di solfati. Questo fenomeno si manifesta principalmente attraverso la formazione di prodotti espansivi, quali ettringite secondaria e gesso, generati dalla reazione tra gli ioni solfato penetrati nella matrice cementizia e le fasi idrate del cemento. La formazione di tali composti provoca espansioni volumetriche, microfessurazione progressiva e, nel lungo periodo, perdita di integrità meccanica.

Parallelamente, negli ultimi anni si è sviluppata un’intensa attività di ricerca sul calcestruzzo autoriparante (self-healing concrete), con l’obiettivo di migliorare la durabilità delle strutture attraverso la chiusura autogena delle fessure e il ripristino parziale o totale delle proprietà di impermeabilità. Diverse strategie di self-healing sono state proposte, tra cui l’utilizzo di batteri in grado di indurre la precipitazione di carbonato di calcio e l’impiego di additivi cristallini idrofili capaci di generare prodotti insolubili all’interno della porosità residua.

Nonostante l’efficacia dimostrata nel favorire la chiusura delle fessure e nel ridurre la permeabilità del materiale, rimane ancora limitata la conoscenza riguardo al comportamento a lungo termine di questi sistemi in ambienti aggressivi ricchi di solfati. In particolare, la presenza di elevate quantità di calce libera associata ad alcuni sistemi di self-healing potrebbe favorire la formazione di prodotti espansivi, influenzando negativamente la durabilità del materiale.

Alla luce di queste considerazioni, lo studio analizza il comportamento di calcestruzzi contenenti due diversi sistemi di autoriparazione:

- un agente batterico (BAS) basato sulla precipitazione bio-

logica di carbonato di calcio;

- un additivo cristallino (CA) capace di generare strutture cristalline insolubili all’interno della matrice.

Le prestazioni di questi sistemi sono state confrontate con quelle di un calcestruzzo di riferimento (REF) privo di agenti di guarigione. L’obiettivo principale è valutare come la presenza di tali additivi influenzi la resistenza all’attacco solfatico esterno, considerando sia campioni fessurati sia campioni integri e distinguendo tra campioni precedentemente sottoposti a processo di guarigione e campioni direttamente esposti all’ambiente aggressivo.

MATERIALI [kg/m³]	RIF	CA	BAS
CEM I 52,5 N	340,0	339,7	337,1
Sabbia 0-4 mm	748,1	747,6	741,8
Ghiaia 2-8 mm	1038,3	1037,6	1029,5
Riempitivo calcareo	58,4	58,4	57,9
Additivo cristallino	-	2,7	-
Agente a base batterica	-	-	10,0
Acqua	170,0	169,9	168,5
Superfluidificante	2,2	2,2	2,2
PROPRIETÀ A FRESCO			
Densità [kg/m³]	2387,5	2350,0	2343,8
Contenuto d'aria [%]	2,8	2,0	2,5
Flusso [mm]	540	520	560
PROPRIETÀ DI INDURIMENTO A 28 GIORNI			
Resistenza alla compressione [MPa]	μ: 54,4 CV: 1,2	μ: 60,4 CV: 2,7	μ: 61,6 CV: 0,7

Tabella 1 – Composizione e proprietà della miscela di calcestruzzo allo stato fresco e indurito

Materiali e metodologia sperimentale
Preparazione dei campioni

Lo studio è stato condotto utilizzando tre differenti miscele di calcestruzzo:

- REF: miscela di riferimento senza agenti di self-healing;

- BAS: miscela contenente un agente di autoriparazione basato su batteri;

- CA: miscela contenente un additivo cristallino commerciale di riferimento nel mercato Penetron Admix.

Le miscele sono state progettate con lo stesso rapporto acqua/cemento, in modo da garantire condizioni iniziali comparabili in termini di porosità e permeabilità. Tale scelta sperimentale ha permesso di isolare l'effetto degli agenti di guarigione evitando interferenze legate alla composizione della matrice cementizia.

I campioni sono stati preparati sotto forma di cubetti e travetti, successivamente sottoposti a fessurazione controllata. Sono state considerate due larghezze di fessura target:

- circa 100 μm
- circa 300 μm

con valori medi misurati pari rispettivamente a circa 94 μm e 266 μm .

Regimi di pre-condizionamento

Per valutare l'effetto del processo di self-healing, i campioni sono stati suddivisi in due gruppi:

1. Campioni guariti (healed)

sottoposti per tre mesi a cicli settimanali di bagnatura e asciugatura, volti a favorire l'attivazione dei meccanismi di autoriparazione.

2. Campioni non guariti (unhealed)

esposti direttamente all'ambiente aggressivo senza trattamento preliminare.

Simulazione dell'attacco solfatico

Successivamente, tutti i campioni sono stati immersi in una soluzione di solfato di sodio (Na_2SO_4) con concentrazione pari a 50 g/L per un periodo massimo di 18 mesi.

Questa condizione è stata scelta per simulare un attacco solfatico esterno in condizioni accelerate.

Durante l'esposizione sono state effettuate diverse misure per valutare la degradazione del materiale:

- variazioni dimensionali ed espansione
- variazioni di massa
- resistenza a compressione
- analisi visiva del degrado
- analisi microstrutturale

Tecniche di caratterizzazione

Per investigare i meccanismi di degrado sono state impiegate diverse tecniche microstrutturali, tra cui:

- osservazioni mediante sezioni sottili con microscopia fluorescente
- microscopia elettronica a scansione (SEM) con analisi EDX
- analisi termogravimetrica (TGA)

Queste metodologie hanno consentito di identificare i prodotti di reazione formati durante l'attacco solfatico e di valutare la propagazione del danno all'interno della matrice cementizia.

G. Cappellesso et al.

Cement and Concrete Composites 169 (2026) 106514

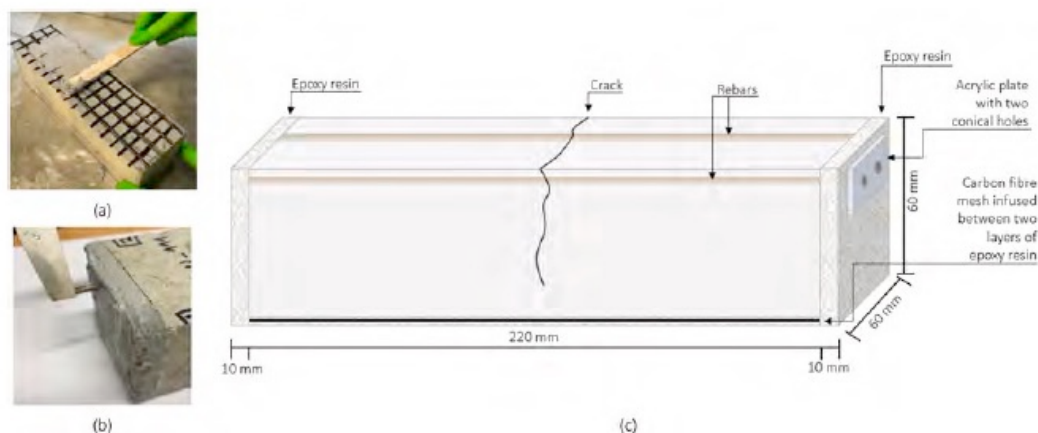


Fig. 1 – Preparazione del campione per l'attacco dei solfati (a) rinforzo posizionato tra due strati di resina epossidica sul lato opposto della superficie della fessura, (b) calibro inserito in un foro della lastra acrilica utilizzata per le misurazioni dell'espansione e (c) rappresentazione schematica della preparazione del campione per l'attacco dei solfati.

Risultati sperimentali

Evoluzione della resistenza a compressione

In condizioni di immersione in acqua non aggressiva, tutti i sistemi hanno mostrato un progressivo aumento della resistenza a compressione nel tempo. Tale comportamento è attribuibile al proseguimento dell'idratazione del cemento e alla densificazione progressiva della microstruttura.

Quando i campioni sono stati esposti alla soluzione contenente solfati, è stato osservato un comportamento differente. Dopo un iniziale incremento della resistenza, si è verificata una progressiva diminuzione delle proprietà meccaniche, correlata alla formazione di prodotti espansivi e alla conseguente degradazione della matrice. Tra i sistemi analizzati, il calcestruzzo contenente additivo cristallino (CA) ha mostrato la migliore resistenza all'attacco solfatico, mantenendo valori di resistenza più elevati anche dopo lunghi periodi di esposizione.

Al contrario, il sistema BAS ha evidenziato una significativa perdita di prestazioni nel lungo periodo. In alcuni casi, i campioni guariti contenenti BAS sono risultati non più testabili dopo 18 mesi a causa della completa disintegrazione.

Espansione e variazioni dimensionali

Le misure di espansione hanno evidenziato differenze significative tra i tre sistemi.

Il sistema BAS ha mostrato le espansioni più elevate, attribuite alla formazione di ettringite e gesso. Questo comportamento è legato alla maggiore disponibilità di calcio introdotta dall'agente di guarigione batterico, che favorisce le reazioni con gli ioni solfato.

Nel caso del sistema CA, le espansioni sono risultate molto più contenute, indicando una maggiore resistenza al degrado chimico. La presenza di fessure ha inoltre influenzato significativamente il comportamento dei campioni.

Nei campioni fessurati, gli ioni solfato possono penetrare più facilmente nella matrice cementizia, accelerando i processi di deterioramento.

Variazioni di massa

Le misure di variazione di massa hanno fornito ulteriori indicazioni sui fenomeni di degradazione.

I campioni esposti alla soluzione di solfato hanno mostrato un in-

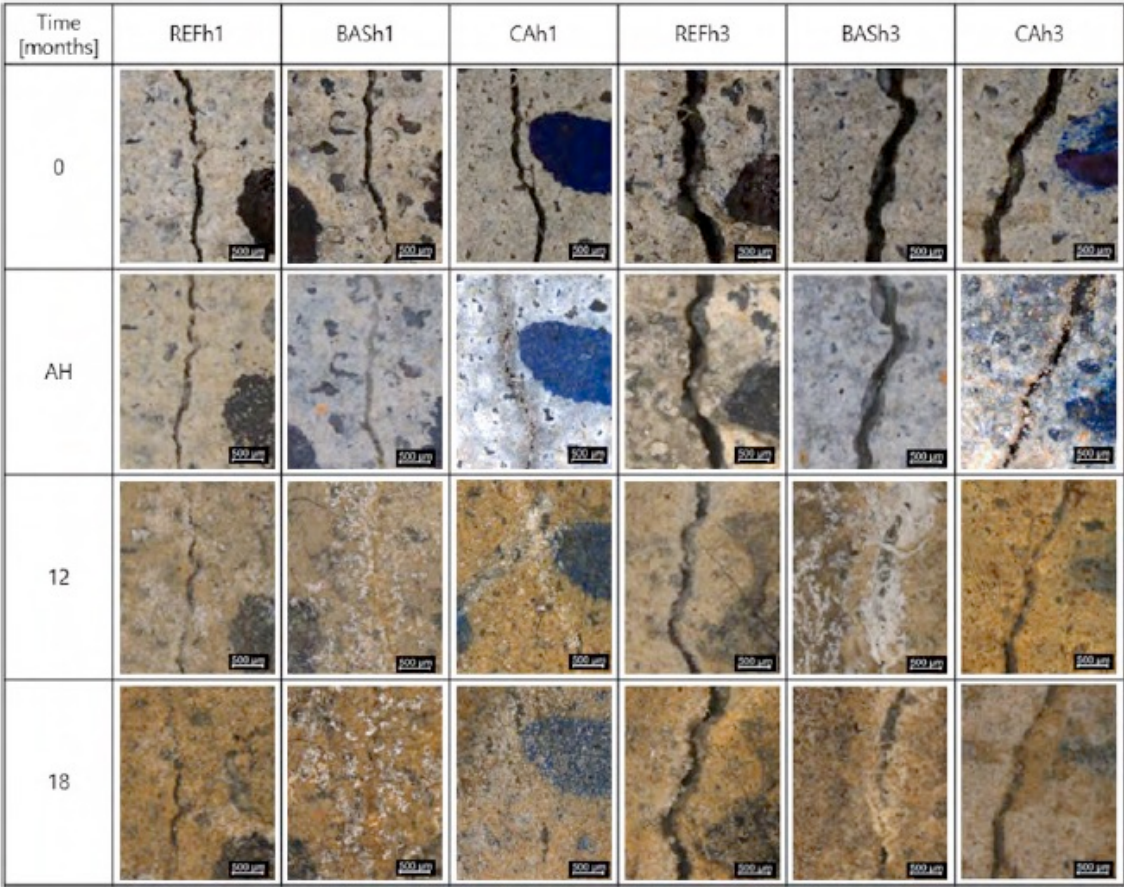


Fig.2 – Evoluzione della chiusura delle fessurazioni mediante immagini microscopiche della serie guarita con due larghezze di fessurazione sottoposte a un ambiente ricco di solfati.

Le barre di scala rappresentano 500 µm. Si noti che AH significa dopo il regime di guarigione

cremento di massa significativamente maggiore rispetto ai campioni immersi in acqua. Questo fenomeno è attribuibile all'accumulo di prodotti di reazione all'interno della matrice.

Tra le diverse miscele, il sistema CA ha mostrato la variazione di massa più contenuta e stabile nel tempo, mentre il sistema BAS ha evidenziato gli incrementi più elevati e una maggiore variabilità dei risultati.

In alcuni campioni BAS è stata osservata una successiva riduzione della massa, causata dal distacco di materiale superficiale in seguito alla perdita di coesione della matrice.

Osservazioni visive e analisi microstrutturali

L'ispezione visiva dei campioni dopo lunghi periodi di esposizione ha evidenziato diversi fenomeni di degrado, tra cui:

- formazione di fessure radiali
- rigonfiamento degli spigoli
- distacco di materiale superficiale
- deposizione di sali cristallizzati

Questi fenomeni sono risultati particolarmente pronunciati nei campioni contenenti BAS.

Le analisi delle sezioni sottili hanno mostrato che, nei sistemi REF e CA, il danno è prevalentemente limitato agli strati superficiali del materiale, con profondità di degradazione generalmente inferiori a pochi millimetri.

Nel sistema BAS, invece, il danno si propaga più rapidamente verso l'interno del materiale attraverso microfessure generate dalle reazioni espansive.

Le analisi SEM-EDX hanno identificato diversi prodotti di reazione associati all'attacco solfatico, tra cui:

- Gesso
- Ettringite secondaria
- carbonato di calcio

Nei campioni BAS è stata inoltre osservata una significativa decalcificazione del gel C-S-H, fenomeno che contribuisce alla perdita di coesione della matrice cementizia.

Discussione dei meccanismi di degrado e guarigione

Nel calcestruzzo di riferimento, la guarigione delle fessure è principalmente dovuta alla precipitazione di carbonato di calcio, generata dalla dissoluzione degli ioni calcio nella soluzione dei pori e dalla successiva carbonatazione.

Nel sistema BAS, la maggiore disponibilità di calcio favorisce la formazione di uno strato più spesso di carbonato di calcio sulle pareti delle fessure, migliorando inizialmente l'efficienza del processo di autoriparazione.

Tuttavia, in presenza di solfati, gli ioni calcio possono reagire con gli ioni solfato formando gesso ed ettringite. Queste reazioni producono composti con volume molare elevato, generando espansioni interne e microfessurazioni.

Nel caso del sistema CA, il meccanismo di funzionamento è differente. L'additivo cristallino promuove la formazione di strutture cristalline insolubili e layered double hydroxides, che riempiono pori e capillari della matrice cementizia.

Questo processo riduce significativamente la permeabilità del ma-

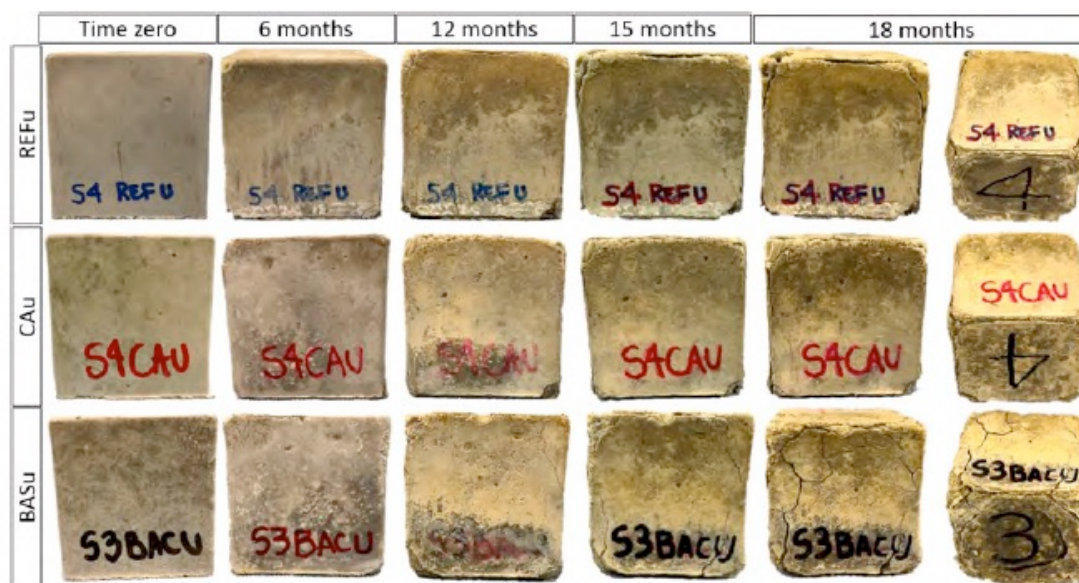


Fig.3 – Esame visivo dei cubi di calcestruzzo delle serie non trattate REFU, BASU e CAU dopo 18 mesi di immersione in una soluzione di solfato di sodio.

teriale, limitando la penetrazione degli ioni aggressivi e rallentando i processi di deterioramento.

Implicazioni per la durabilità del calcestruzzo

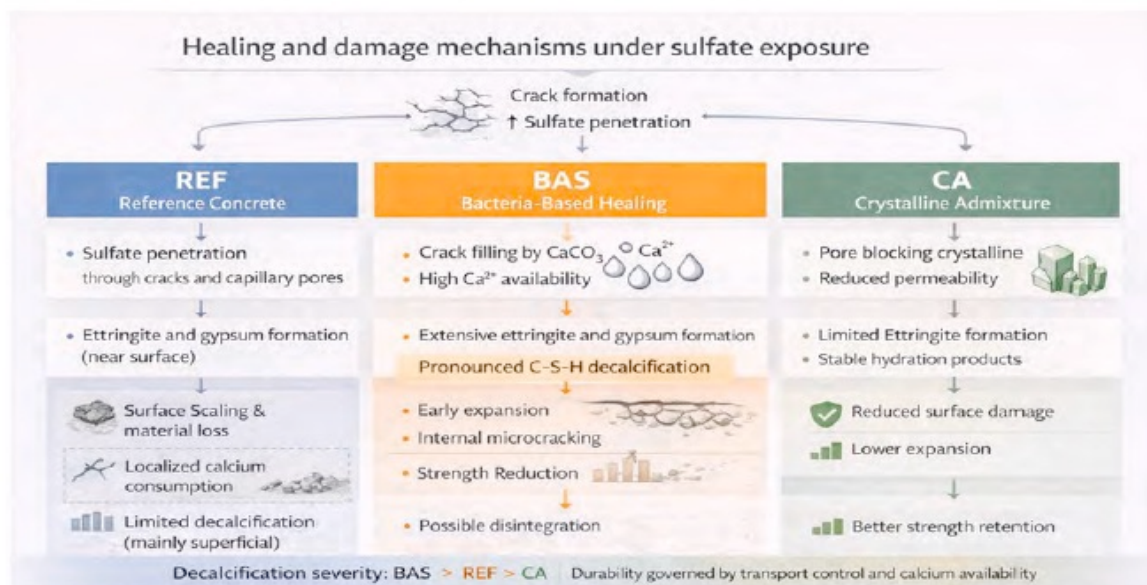
I risultati dimostrano che la sola capacità di autoriparazione delle fessure non è sufficiente a garantire una maggiore durabilità del materiale in ambienti aggressivi.

In particolare, i sistemi basati su batteri possono introdurre quan-

tità elevate di calcio nella matrice cementizia, favorendo la formazione di prodotti espansivi in presenza di solfati.

Al contrario, i sistemi basati su additivi cristallini agiscono principalmente attraverso il controllo dei processi di trasporto, riducendo la permeabilità e limitando l'ingresso degli agenti aggressivi.

Pertanto, la scelta della strategia di self-healing deve essere attentamente valutata in funzione delle condizioni ambientali a cui la struttura sarà esposta.



Dichiarazione di contributo degli autori

Vanessa G. Cappellesso, Juan M. Etcheverry, Yury A. Villagran-Zaccardi, Elke Gruyaert, Kim Van Tittelboom, Nele De Belie.

Dichiarazione di conflitto di interessi

Gli autori dichiarano di non avere alcun conflitto di interessi finanziari o relazioni personali che potrebbero influenzare il lavoro riportato in questo articolo.

Ringraziamenti

Programma di ricerca e innovazione 2020 nell'ambito della convenzione di sovvenzione Marie Skłodowska-Curie n. 860006. Gli autori desiderano ringraziare Penetron Italia Srl per aver fornito l'additivo cristallino.

Appendice A. Dati supplementari

I dati supplementari relativi a questo articolo sono disponibili online all'indirizzo:

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2026.106514>.

Disponibilità dei dati

I dati saranno disponibili su Zenodo. Il DOI è già disponibile nella versione finale del manoscritto.

Bibliografia parziale:

- [1] A.M. Matos, Susceptibility to expansive reactions of a greener UHPC: micro to macro- scale study, Appl. Sci. 12 (2022) 6252, <https://doi.org/10.3390/app12126252>.
- [2] E. Rozie`re, A. Loukili, R. El Hachem, F. Grondin, Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks, Cem Concr Res 39 (2009) 1188–1198, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.021>.
- [3] J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, in: Sulfate Attack on Concrete, prima edizione, CRC Press, 2002.
- [4] M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3>, 2013.