

VANTAGGI NELL'IMPIEGO DEL GRASSELLO DI CALCE LUNGAMENTE STAGIONATO NEL RESTAURO ARCHITETTONICO

*Maria Cristina Mascolo, *Sebastiana. Dal Vecchio, *Giuseppe Mascolo, **Giuseppe Cimmino.

*Dipartimento d'Ingegneria Civile e Meccanica, Università di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio, 43 - 03043 Cassino (FR). +3907762994346,
mc.mascolo@unicas.it

**Cimmino Calce S.r.l. Via Benedetto Croce, 15- Casoria NA.+390817593256-
www.cimminocalce.com

Key words: grassello di calce, lunga stagionatura, vantaggi, restauro architettonico

Abstract: Grasselli di calce stagionati in eccesso di acqua per 12 o 36 mesi sono stati caratterizzati in termini di composizione mineralogica, grado di carbonatazione e struttura morfologica. A conferma del miglioramento delle caratteristiche di qualità dei grasselli di calce con il tempo di stagionatura, il campione stagionato per 36 mesi presenta infatti non solo le migliori caratteristiche morfologiche ma anche un elevato grado di conversione della calce viva rilevato mediante l'analisi termo-gravimetrica.

Introduzione

L'impiego del grassello di calce di lunga stagionatura nella formulazione di malte, intonaci, etc. in luogo dei corrispettivi leganti aerei a base di grasselli poco stagionati o di calce idrata in polvere offre numerosi vantaggi. Il grassello lungamente stagionato consente di ottenere infatti malte plastiche più lavorabili e quindi a minor ritiro in fase di consolidamento [1-3]. Una caratteristica ancora più importante è rappresentata dal fatto che l'idrossido di calcio o portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, del grassello lungamente stagionato manifesta una velocità di carbonatazione più elevata. Ciò determina una rapida funzione legante sia con aggregati che con supporti con i quali viene a contatto con benefici sia in termini di prestazioni meccaniche che di durabilità. Tale comportamento viene correlato all'evoluzione strutturale della portlandite con il tempo di stagionatura. Si determina infatti una modifica dell'habitus cristallino sia nella forma che nelle dimensioni. In genere al crescere del tempo di stagionatura i cristalli iniziali prismatici si trasformano in cristalli di forma lamellare. Opinioni contrastanti si hanno invece sulle dimensioni dei cristalli di portlandite. Un modello suggerisce la formazione di cristalli lamellari grandi [4-5], mentre un altro modello quello di cristalli piccoli [6-8]. La formazione di quest'ultimi associata alla forma lamellare giustificherebbe la maggiore lavorabilità del grassello di calce di lunga stagionatura. Tuttavia, l'evoluzione strutturale con formazione di cristalli di piccole dimensioni è in netto contrasto con la teoria di Ostwald [4] che prevede invece la formazione di cristalli di dimensioni più grandi a spese di quelli più piccoli. Sperimentalmente nei grasselli sono stati rilevati sia cristalli grandi che piccoli. Questi ultimi sono il risultato di una nucleazione secondaria causata dalla notevole anisotropia dei cristalli lamellari comportante una notevole differenza di solubilità tra i piani reticolari prismatici e quelli pinacoidali della portlandite [8-10]. In questa nota vengono analizzati in

particolare il grado di carbonatazione dei grasselli, l'evoluzione morfologica della portlandite e il grado di conversione della calce viva con il tempo di stagionatura.

Parte sperimentale

Sono stati analizzati due campioni di grassello di calce forniti dalla ditta Cimmino Calce (NA) con tempi di stagionatura di 12 e 36 mesi, rispettivamente. I campioni sono stati previamente essiccati per sublimazione dell'acqua di ritenzione mediante un liofilizzatore. Le risultanti polveri sono state poi caratterizzate mediante analisi termica in simultanea (DTA e TGA), analisi diffrattometrica mediante raggi X (XRD) e in microscopia elettronica a scansione (SEM).

Risultati e discussione

In tabella 1 è riportata la composizione chimica della calce viva (CaO), il precursore del grassello. La principale fase secondaria è rappresentata dall'ossido di magnesio, MgO (1,8 %).

Tabella 1. Composizione chimica (% in peso) della calce viva quale precursore dei due grasselli a differente stagionatura.

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂	H ₂ O	SO ₃
95,1	1,6	0,3	0,001	0,03	0,002	2,3	0,7	0,2

La fig.1 mostra l'analisi termica differenziale (DTA) e termo-gravimetrica (TGA) dei due campioni stagionati in acqua per 12 e 36 mesi, rispettivamente. Si possono rilevare tre picchi endotermici relativi alla decomposizione termica della brucite, Mg(OH)₂, alla temperatura media 373 °C, della portlandite, Ca(OH)₂, alla temperatura media di 535 °C e della calcite, CaCO₃, alla temperatura media di 755 °C.

Tenendo in considerazione sia l'eventuale contenuto variabile di umidità del grassello dopo trattamento di sublimazione con il liofilizzatore, sia il contenuto di fasi secondarie non rilevabili con l'analisi termo-gravimetrica che le perdite di peso percentuali relative ai tre prodotti di decomposizione puri secondo le reazioni 1, 2 e 3

Umidità	variabile	
Mg(OH) ₂ → MgO + H ₂ O _(g)	30.9 %	(1)
Ca(OH) ₂ → CaO + H ₂ O _(g)	24.3 %	(2)
CaCO ₃ → CaO + CO _{2(g)}	44 %	(3)
Fasi secondarie presenti nella calce viva, (CaO)	< 0.5 %	

è stata determinata la composizione mineralogica di ciascun grassello e i risultati sono riportati nella Tabella 2.

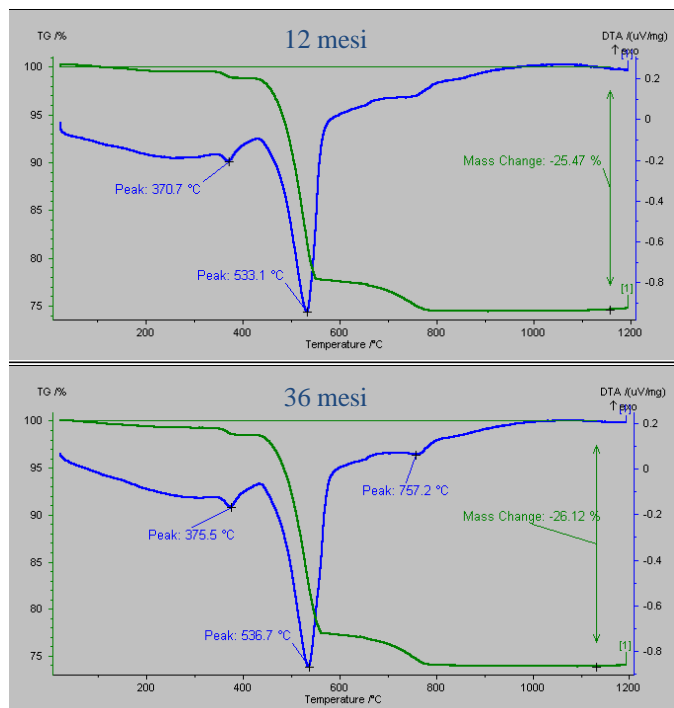


Figura.1- Analisi termica differenziale (DTA) e termo-gravimetrica (TGA) dei campioni di grassello stagionati in acqua per 12 e 36 mesi, rispettivamente.

Tabella 2. Composizione mineralogica dei grasselli stagionati per 12 e 36 mesi, rispettivamente

Tempo di stagionatura del grassello (mesi)	Umidità (%)	Brucite (%)	Portlandite (%)	Calcite (%)	Totale (%)
12	0.8	2.4	86.3	6.6	96.1
36	0.8	2.4	88.3	7.7	99.2

Come è possibile rilevare è presente una modesta frazione di brucite (2,4 %) per la presenza nella calce viva di una piccola frazione di MgO che tende a idratarsi completamente a brucite dopo pochi giorni di spegnimento della calce viva (11). Il grado di carbonatazione risulta mediamente basso e dell'ordine del 7 %.

In tabella 2 è riportata anche la percentuale totale delle fasi riscontrate per ciascun grassello. Si può rilevare che tale percentuale si discosta dal 100 % per il campione stagionato per 12 mesi, mentre è prossima al 100 % per il campione stagionato per 36 mesi. Tale risultato ci ha indotto a riesaminare risultati analoghi riscontrati per grasselli prodotti da un'altra azienda (9) di cui si riporta sia la composizione della calce viva (Tabella 3) che quella dei corrispondenti grasselli stagionati per tempi differenti (Tabella 4).

Tabella 3. Composizione chimica della calce viva quale precursore di grasselli stagionati per tempi differenti.

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂	H ₂ O	SO ₃
94,3	1,8	0,2	0,001	0,03	0.002	2,5	0,6	0,3

Anche in questo caso è possibile riscontrare una percentuale totale delle fasi presenti dipendente dal tempo di stagionatura. Le percentuali totali relative ai campioni sia di Tabella 2 che di Tabella 4 sono stati riassunte nella fig. 2 dove vengono riportate dette percentuali in funzione del tempo di stagionatura.

Tabella. 4 Composizione mineralogica di grasselli stagionati per tempi differenti

Tempo di stagionatura del grassello (mesi)	Umidità (%)	Brucite (%)	Portlandite (%)	Calcite (%)	Totale (%)
3	0.6	1.4	81.3	12.3	95.6
12	0.6	1.4	85.7	9.5	97.2
24	0.6	1.4	86.8	10.1	98.9
36	0.7	1.6	86.1	9.9	98.3
48	0.5	2.0	86.1	10.6	99.2
66	0.5	2.1	86.7	10.5	99.8

Solo per tempi relativamente lunghi la percentuale totale delle fasi si approssima al 100 %. Questo risultato suggerisce che alle brevi stagionature l'idratazione dell'ossido di calcio (CaO) in portlandite è incompleta e che la completa idratazione della calce viva richiede tempi lunghi di stagionatura dell'ordine dei 40 mesi.

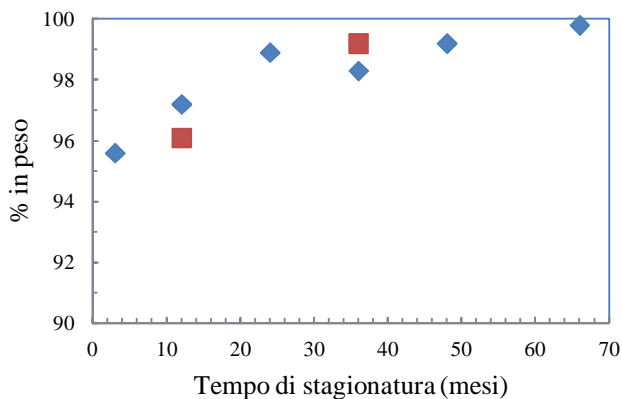


Figura. 2 -Composizione totale (%) delle fasi in funzione del tempo di stagionatura.

L'analisi morfologica dei due grasselli, effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), è riassumibile nelle micrografie di fig. 3.

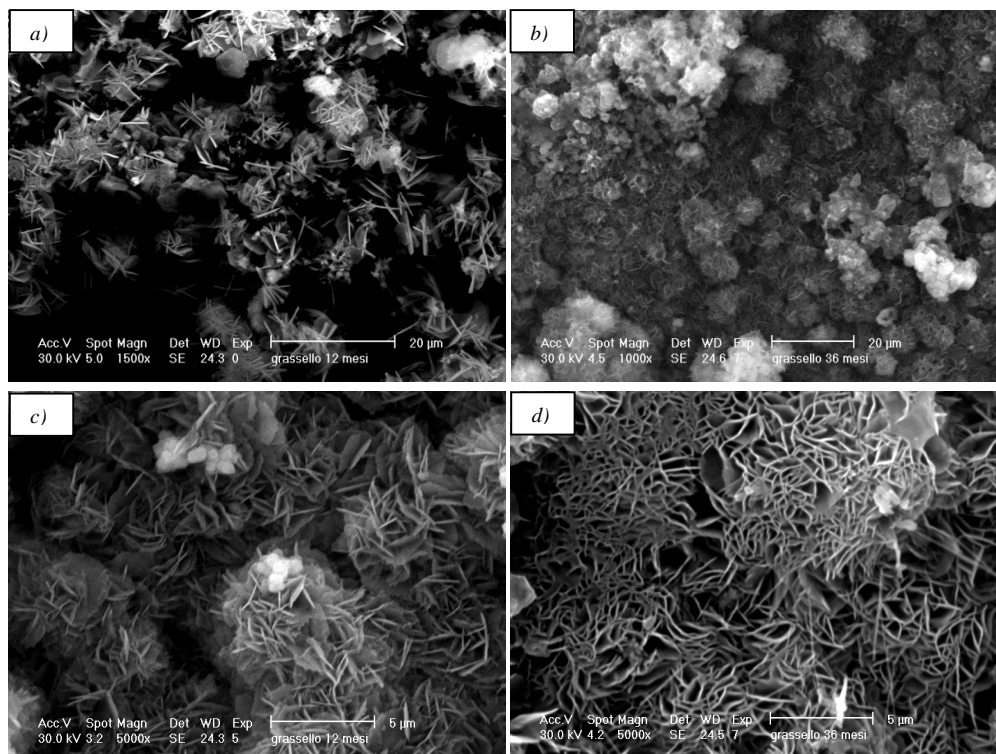


Figura 3 - Micrografie SEM dei campioni di grassello stagionati per 12 mesi (a, c) e per 36 mesi (b, d)

Il campione stagionato per 12 mesi è rappresentato dalle micrografie *a* e *c*, mentre quelle relative al campione stagionato per 36 mesi dalle micrografie *b* e *d*, rispettivamente. Nel campione meno stagionato sono ancora presenti cristalli prismatici di portlandite assieme a cristalli lamellari più o meno aggregati (micrografia *a*), mentre nel campione più stagionato si osservano rari cristalli prismatici con prevalenza di aggregati lamellari di forma sferoidale (micrografia *b*).

Le micrografie a più alto ingrandimento mettono in risalto un differente grado di aggregazione delle lamelle di portlandite. Il campione stagionato per 12 mesi mostra infatti un livello di aggregazione delle lamelle minore (micrografia *c*) rispetto al campione più stagionato (micrografia *d*). Questa osservazione risulta coerente con una diminuzione dell'energia libera di superficie e quindi con una maggiore stabilità del grassello lungamente stagionato. Come è noto, la notevole anisotropia dei cristalli lamellari comporta una notevole differenza di energia libera tra i piani reticolari prismatici, ad energia più elevata, rispetto a quella dei piani pinacoidali della portlandite [8-10]. La maggiore aggregazione delle lamelle di portlandite comporta infatti un incremento del rapporto tra la

superficie dei piani pinacoidali e quella dei piani prismatici con conseguente diminuzione dell'energia libera di superficie e quindi maggiore stabilità.

Conclusioni

L'effetto del tempo di stagionatura in fase di spegnimento della calce viva determina una notevole evoluzione morfologica del corrispondente grassello di calce. In particolare il campione stagionato per 36 mesi manifesta la quasi completa trasformazione dei cristalli prismatici di portlandite in cristalli lamellari con un elevato grado di aggregazione e conseguente diminuzione dell'energia libera di superficie. Tale evoluzione comporta benefici effetti sia di lavorabilità dei formulati contenenti tale grassello che di durabilità, prerogative di fondamentale importanza nel restauro architettonico di edifici d'interesse storico.

Un ulteriore effetto positivo riscontrato sul grassello di lunga stagionatura è rappresentato dalla idratazione pressoché totale della calce viva in portlandite. Questo risultato suggerisce inoltre la possibilità di controllare l'effettivo tempo di stagionatura del grassello attraverso una analisi di routine quale quella termo-gravimetrica.

Bibliografia

1. O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, G. Coltrone. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83,5 (2000) 1070-1076.
2. A. Maropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou. The effects of limestone characteristics and calcination temperature on the reactivity of quicklime, *Cem. Conc. Res.*,31,4, (2001) 633-639.
3. D.T. Beruto, F. Barberis, R. Botter, Calcium carbonate binding mechanism in the setting of calcium and calcium-magnesium putty lime, *J. Cult. Heritage*, 6,3, (2005).
4. W. Ostwald, Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester körper, *Z. Phys. Chem.*, 34 (1900) 495-503.
5. H.H. Bache, G.M. Dorn, P. Nepper-Christensen, J. Nielsen, Morphology of calcium hydroxide in cement pastes, in: *Proc. Symp. on Structure of Cement Portland Paste and Concrete*, Special report n. 90, (1966) 154-174.
6. C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, W. S. Ginell, Calcium hydroxide crystals evolution upon aging of lime putty, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81,11, (1998) 3032-3034.
7. B. Tomazic, R. Mohanty, M. Tadros, J. Estrin, Crystallization of calcium hydroxide from aqueous solution: ii Observation of growth, morphology and secondary nucleation, *J. Crystal Growth*, 75 (1986) 339-347.
8. D.E. Giles, L.M. Ritchie, B.A.Xu, The kinetics of dissolution of slaked lime, *Hydrometallurgy*, 32 (1993) 119-128.
9. G. Mascolo, M.C. Mascolo, A. Vitale, O. Marino, Microstructure evolution of lime putty upon aging. *Journal Crystal Growth*, 312 (2010) 2363-2368.
10. A. Colantuono, S. Dal Vecchio, G. Mascolo, M.C. Mascolo, A. Vitale, O. Marino. Grassello invecchiato: e se Vitruvio avesse ragione?. *Forum calce* 2/2011, 1-7.
11. R. Salomão, C.C. Arruda, M.A. Kawamura, A systemic investigation on the hydroxylation behavior of caustic magnesia and magnesia sinter, *Ceramics International* 41 (2015) 13998-14007.