

## **Il Magnesio fa bene al cervello ... e alle malte a base di calce!**

E' noto che il magnesio contenuto in frutta, legumi, cereali, ortaggi verdi e acque, è un minerale essenziale per l'uomo, utile in diverse situazioni come nell'attività sportiva e per il benessere di tutto l'organismo. E c'è un particolare in più, il magnesio fa bene al cervello! Uno studio condotto dai ricercatori della Brigham Young University (Usa) ha, infatti, recentemente dimostrato come una maggiore assunzione di magnesio stimoli l'attività cerebrale e, non ultimo, riduca i rischi di ictus.

Ma il magnesio fa bene anche alle malte di calce?

Molti pensano di no, considerando le calce magnesiate di qualità inferiore rispetto alle calce calciche, indiziate di difetti quali 'magrezza', bassa resa e scarsa lavorabilità. In realtà numerosi studi scientifici dimostrano esattamente il contrario, a sostegno di esperienze millenarie di uso di calce magnesiate che in molte situazioni sono state preferite alle calce calciche per via di caratteristiche come 'forza' e 'idraulicità' conferite alle malte, proprio in virtù dell'alto contenuto di magnesio.

### ***Un po' di storia***

La mancanza di un corretto apprezzamento delle calce magnesiate o dolomitiche è un altro caso significativo del deficit di conoscenza riguardante il comportamento chimico-fisico delle malte di calce aerea, conseguente alla scoperta del cemento Portland e alla recente diffusione dei leganti idraulici artificiali.

Nei moderni manuali che trattano di materiali da costruzione, infatti, le calce magnesiate vengono descritte come calce magre, poco plastiche, a presa troppo lenta e, in definitiva, scadenti.

In passato, viceversa, le calce magnesiate sono state largamente impiegate, e con grande successo.

Le ricerche condotte sui leganti del centro storico di Genova, ad esempio, hanno permesso di constatare come l'uso delle calce magre (magnesiate) sia documentato dal XII secolo in poi, non solo per le murature e per le opere idrauliche (in particolare sulle infrastrutture portuali) ma anche per i rivestimenti esterni.

Il loro ottimo stato di conservazione ha fatto supporre (ipotesi poi dimostrata) che la scelta di produrre e utilizzare calce ottenuta dalla cottura di calcari ricchi di magnesio non era affatto casuale, ma dettata da precise conoscenze che oggi, nostro malgrado, risultano quasi del tutto perdute.

L'avversione per il magnesio nelle calce risale all'affermarsi dell'approccio scientifico allo studio dei leganti di metà Ottocento che vedeva con particolare sospetto la difficoltà di idratazione dell'ossido di magnesio in fase di spegnimento e lo scarso rendimento in grassello delle calce magnesiate.

Nel Novecento, grazie al sistema Warner (1918), e con l'idratatore a pressione del tipo Corson, (brevettato nel 1943) l'industria della calce fu messa in grado di produrre, con processo continuo, calce idrate dolomitiche che, trasformate in pasta, potevano quasi pareggiare il grassello calcico per l'ottima stabilità di volume e plasticità. Nonostante tutto, in particolare in Italia, ciò non ha però determinato alcun incremento nell'utilizzo delle calce magnesiate in architettura, ed ancor oggi queste sono in attesa di una giusta

rivalutazione.

### **La materia prima: i calcari dolomitici e magnesiaci**

La Dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  è un carbonato doppio di calcio e magnesio, molto diffuso in natura. Si forma dalla sostituzione da parte di atomi di Mg in strati alternati della struttura di carbonato di calcio (calcite,  $\text{CaCO}_3$ ), determinando variazioni della forza di legame e della disposizione spaziale degli atomi. Come risultato, si ha che la dolomite ha densità e durezza maggiori della calcite. In natura esiste anche il semplice carbonato di magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ), tuttavia, un deposito puro di questo minerale rappresenta una rarità.

Di fatto, la dolomite si presenta come un minerale di sostituzione che altera le caratteristiche di una roccia calcarea. Questo processo è spesso incompleto e, come risultato, si ha che i calcari dolomitici solitamente contengono quantità variabili di dolomite. I calcari possono anche contenere, in forma distinta, carbonato di magnesio (magnesite:  $\text{MgCO}_3$ ) e carbonato di calcio (calcite:  $\text{CaCO}_3$ ). Il contenuto percentuale di  $\text{MgCO}_3$  può essere dunque utilizzato come parametro per la classificazione dei diversi tipi di calcari magnesiaci, come presentati in Tabella 1.

Calcare	% $\text{MgCO}_3$
Calcare ad alto contenuto di calcio	0-5
Calcare magnesiaco	5-35
Calcare dolomitico	35-46

Tabella 1. Classificazione di calcari contenenti dolomite secondo gli Standard ASTM

I termini 'calcare magnesiaco' e 'dolomite' sono usati per ogni roccia calcarea contenente carbonato di magnesio sia come dolomite che come magnesite. La norma europea EN 459-1:2010 definisce le calci dolomitiche come calci costituite prevalentemente da ossido di calcio e di magnesio o idrossido di calcio e di magnesio senza alcuna aggiunta di materiali idraulici o pozzolanici. I requisiti chimici relativi al contenuto di CaO e MgO definiti dalla norma sono riportati in Tabella 2.

	CaO+MgO	MgO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
DL 90-30	≥ 90	≥ 30	≤ 6	≤ 2
DL 90-5	≥ 90	> 5	≤ 6	≤ 2
DL 85-30	≥ 85	≥ 30	≤ 9	≤ 2
DL 80-5	≥ 80	> 5	≤ 9	≤ 2

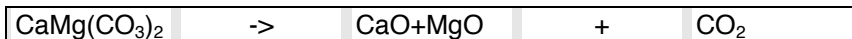
Tabella 2. Requisiti chimici per calci dolomitiche (EN 459-1:2010)

La norma EN 459-1:2010 include anche requisiti fisici per le calci dolomitiche: caratteristiche di finezza e contenuto di acqua libera sono le stesse che per le calci calciche CL (percentuale residuo in massa a 0,09 mm ≤ 7% e residuo a 0,2 mm ≤ 2%; mentre il contenuto di acqua libera ≤ 2%). Gli standard EU richiedono, inoltre, alle calci dolomitiche di superare il test di stabilità e di dimostrare una penetrazione compresa fra 10 e 50 mm e un contenuto d'aria ≤ 12 % sulla malta normalizzata. Come anche per le calci calciche, invece, la norma non include il soddisfacimento di requisiti riguardanti i tempi di presa e la resistenza alla compressione.

### **Cottura**

La produzione di calce magnesiaca avviene comunque per riscaldamento del calcare ma

si differenzia leggermente rispetto a quella ad alto contenuto calcico. Durante il processo di cottura di calcari dolomitici e magnesiaci, alla decomposizione del carbonato di calcio si sovrappone quella del carbonato di magnesio per formazione di ossido di magnesio e anidride carbonica (vedi schema 1). La calcinazione dei calcari dolomitici si realizza fra i 510°C e i 750°C, temperature considerevolmente inferiori a quelle necessarie alla decomposizione dei calcari puri (900-950°C).



Schema 1. Reazione di decomposizione della dolomite durante la cottura

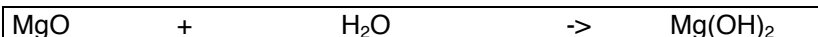
Al fine di evitare nella calce viva prodotta la presenza di ossido di magnesio stracotto, è assolutamente necessario che i calcari magnesiaci/dolomitici vengano cotti a basse temperature. Superati i 900°C, in presenza di carbonati di magnesio, si determina la formazione di ossidi di magnesio sinterizzato, poco o per nulla reattivi, difficilmente idratibili, che rendono la calce inadatta alla produzione di grassello di calce e, in generale, di ogni altra forma di calce idrata da costruzione.

Ma non solo, alcuni studi hanno messo in relazione le prestazioni del prodotto finale con la scelta dei combustibili (Vecchiattini, 2003), dimostrando come la cottura a legna sia preferibile rispetto a quella condotta mediante combustibili fossili. Dall'analisi dei fumi totali prodotti in fase di cottura, si è rilevato, infatti, che la pressione parziale di vapore acqueo in una fornace alimentata con combustibile di legna, è quasi doppia rispetto a quella presente in una fornace alimentata con carbone fossile, mentre i valori della pressione parziale di anidride carbonica sono del tutto paragonabili.

Le evidenze sperimentali hanno dimostrato che esiste una reale differenza fra i prodotti ossidi della decomposizione di dolomite in atmosfera ricca di sola anidride carbonica o di anidride carbonica e acqua. In particolare, la calce viva prodotta da una fornace che brucia combustibile di legna (basse temperature e anidride carbonica/acqua nell'atmosfera gassosa del forno) è un prodotto differente rispetto a quello ottenuto in una fornace alimentata con altri combustibili (temperature più alte e atmosfera gassosa ricca solo di anidride carbonica). La differenza sta nella microstruttura del materiale che, nel caso del prodotto a legna, mostra frequenti fratture e pori più accessibili che determinano nei confronti di fasi liquide (ad esempio l'acqua di spegnimento) una maggiore reattività, caratteristica che nella pratica si traduce in una migliore idratazione per la successiva formazione del grassello di calce (e/o calce idrata in polvere).

### **Spegnimento**

Anche lo spegnimento della calce dolomitica differisce da quello adottato per la calce calcica (vedi Schema 2).



Schema 2. Reazione di idratazione della magnesia durante lo spegnimento

L'ossido di magnesio (MgO) si idrata con velocità ridotta rispetto all'ossido di calce (CaO). In condizioni normali di idratazione, meno del 25% di MgO reagisce con l'acqua, si sviluppa meno calore rispetto alle calci ad alto tenore di calcio e, anche a completa idratazione degli ossidi, si ha un minore rigonfiamento della calce viva per la scarsa tendenza dei cristalli di idrossido di magnesio (brucite) ad adsorbire l'acqua sulla loro

superficie.

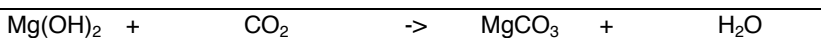
In caso di alte temperatura di cottura, la presenza di impurità e di particelle stracotte può, inoltre, aumentare ulteriormente il tempo di spegnimento. Per questo motivo è importante che la calce sia cotta e selezionata in modo corretto. Se le particelle non spente si idratano direttamente in opera possono, infatti, verificarsi fessurazioni della malta in seguito all'aumento di volume (bottaccioli/calcinarioli), un fenomeno assolutamente da evitare. A livello industriale, solitamente, la calce magnesiaca è idratata in autoclave a pressioni di 1.7-7 atm e temperature di 115-165°C. Nel caso, invece, di spegnimento con metodi tradizionali si deve consentire alla magnesia di combinarsi completamente con l'acqua, evitando così il rischio di un'idratazione in opera e sottoponendo la calce sotto forma di grassello, ad un prolungato periodo di 'invecchiamento' (minimo 12-24 mesi). L'invecchiamento determina anche un importante cambiamento che cristalli di portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>), presenti anch'essi in grassello dolomitico, con evidenti benefici in termini di lavorabilità e ritenzione d'acqua.

### ***Presa e indurimento***

Gli aspetti più interessanti legati all'uso delle calce magnesiache, direttamente connessi alle loro potenzialità applicative in campo costruttivo, riguardano i processi di presa e indurimento. La già citata mancanza di studi sistematici sulle proprietà delle malte a base di calce magnesiaca ha senz'altro contribuito a generare una certa confusione, ad esempio rispetto al concetto di sospetta 'idraulicità'.

Nel 1917 Cowper non attribuiva nessuna caratteristica idraulica alla calce magnesiaca, smentendo le tesi di altri autori che in precedenza avevano sostenuto che la calce magnesiaca potesse fare presa sott'acqua, come una calce idraulica. Ad esempio Burn (1871), riportava che la dolomite *'dopo la calcinazione condotta a riscaldamento al di sotto del rosso cupo, ...forma sott'acqua una pietra di estrema durezza'* (vedi riquadro 'I cementi magnesiaci'). L'idraulicità veniva anche confermata da Vicat (1856) che indicava come la magnesia, se presente in sufficiente quantità, rendesse 'idraulica' una calce pura.

Oggi sappiamo che il processo di presa per la calce magnesiaca è profondamente diverso da quello della calce calcica. L'idrossido di magnesio, per via della sua scarsissima solubilità in acqua, si carbonata con estrema lentezza (vedi Schema 3), tanto che spesso questa reazione non si completa affatto.



*Schema 3. Reazione schematica di carbonatazione dell'idrossido di magnesio*

Per contro, mentre l'idrossido di calcio non 'lega' finché non abbia compiuto la carbonatazione, l'idrossido di magnesio, soprattutto quello proveniente dall'idratazione dell'ossido di magnesio più reattivo, per via del suo abito cristallino prevalentemente fibroso, già dopo la presa iniziale (dovuta essenzialmente all'evaporazione dell'acqua) possiede una buona resistenza meccanica; inoltre, la formazione di idrossido-carbonati di magnesio è in grado di indurre lo sviluppo di proprietà leganti e di resistenza meccanica, proprio grazie alla loro particolare microstruttura (vedi schema 4). Sarebbe questa la ragione per la quale le calce magnesiache fanno presa e accennano ad indurire anche in condizioni di scarsa presenza di anidride carbonica, con un comportamento che nelle prime fasi è simile a quello dei leganti idraulici. La reazione avviene, come per la carbonatazione dell'idrossido di calcio, attraverso il meccanismo della soluzione e, nel

caso della brucite, per formazione degli idrosso-carbonati. L'elevata carica specifica dello ione  $Mg^{2+}$  implica, infatti, una forte attrazione delle molecole d'acqua circostanti, che quindi rimangono coordinate alle molecole di carbonato in formazione.

Mg(OH) <sub>2</sub> (Brucite)	+CO <sub>2</sub>	MgCO <sub>3</sub> *5H <sub>2</sub> O	
		MgCO <sub>3</sub> *3H <sub>2</sub> O	(Lansfordite)
		MgCO <sub>3</sub> *Mg(OH) <sub>2</sub> *3	(Nesqueonite)
		H <sub>2</sub> O	(Artinite)
		4MgCO <sub>3</sub> *Mg(OH) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O	(Idromagnesite)

Schema 4. Possibili prodotti della carbonatazione dell'idrossido di magnesio

Studi molto recenti hanno nuovamente indagato sull'idraulicità della calce magnesiaca, comparandone le proprietà fisiche con quelle delle calci calciche e idrauliche naturali, e hanno evidenziato che alcune delle prestazioni fornite dalle malte magnesiache sono state addirittura superiori di quelle normalmente raggiunte con malte calciche. Queste ricerche hanno provato che, sebbene inizialmente l'assorbimento capillare d'acqua delle malte magnesiache sia più alto, l'assorbimento totale risulta significativamente più basso di quello mostrato usualmente da alcune malte idrauliche. Ciò dimostrerebbe come le malte magnesiache siano particolarmente adatte ad essere impiegate in ambienti umidi.

L'aspetto più interessante emerso da questi studi riguarda senz'altro la capacità delle calci magnesiache di conferire ad una malta resistenze a compressione e a flessione sempre superiori a quelle espresse dalle calci calciche e comparabili con quelle registrate con malte di calce debolmente idraulica naturale. I valori di resistenza alla compressione delle calci ricche in Mg sono dell'ordine di 2-3 MPa e si collocano di fatto all'interno dei requisiti della EN 459-1 per calci naturali debolmente idrauliche NHL2.

### Considerazioni finali

L'attenzione alle singole fasi del processo di produzione risulta essere un fattore di fondamentale importanza per la qualità della calce magnesiaca e delle relative malte formulate. Le proprietà delle calci idrate e dei grasselli dipendono innanzitutto dal tipo e dalle proprietà intrinseche al calcare d'origine. In fase di cottura, i migliori risultati si ottengono con temperature intorno ai 750-850°C; mentre oltrepassando i 900°C si ha formazione di materiale stracotto che determina una conseguente perdita in reattività della calce. La completa idratazione dell'ossido di magnesio in fase di spegnimento consente, infine, un utilizzo delle malte magnesiache esenti da fenomeni di fessurazione causati da espansione in volume delle particelle idratate in opera. In questo senso, nel caso di grassello un lungo invecchiamento può garantire i risultati migliori dal momento che ciò determina una idratazione delle particelle di ossido di magnesio pressoché completa. In opera, le calci dolomitiche possono mostrare un comportamento simile a quello di una calce idraulica, per la tendenza della brucite a cristallizzare in forma di aghi che, compenetrandosi tra loro, conferisce immediata durezza agli impasti anche in ambiente umido. Le malte magnesiache mostrano proprietà di resistenza meccanica maggiori rispetto alle malte calciche, con valori di resistenza a compressione di fatto comparabili con quelle delle calci idrauliche naturali di tipo NHL2.

In base a quanto descritto si può dunque affermare che, se prodotte con criterio, le calci magnesiache rendono le malte da muratura affidabili, adatte alle zone interessate da umidità, con ottime proprietà di resistenza meccanica. Insomma il magnesio fa bene al cervello ma anche alla malte di calce!

### **I cementi magnesiaci**

*Nella seconda metà dell'Ottocento due studiosi, Saint-Claire Deville e Calvert, contribuirono alla riabilitazione delle calce derivate da dolomiti, o calcari dolomitici. Essi tenevano a precisare come questo tipo di calce non dovessero essere considerate come aeree, bensì come calce o cementi idraulici. Essi individuavano proprio nella presenza di magnesia (MgO) la ragione della loro 'idraulicità, e che questa proprietà fosse tanto più accentuata quanto maggiore fosse il contenuto di questo componente. La condizione necessaria nella conversione da calce aerea a cemento idraulico andava, quindi, attribuita alle modalità di calcinazione; vale a dire che questo processo avvenisse alla temperatura alla quale si fosse decomposto solo il carbonato di magnesio, e non il carbonato di calcio. Infatti, un calcare ad alto contenuto di magnesio, cotto con questa precauzione, dava luogo ad un materiale che, opportunamente tritato e setacciato in polvere finissima, si comportava come un vero cemento, dalla presa rapidissima, resistente anche in costruzioni sommerse. La spiegazione che Deville associava a questo comportamento riguardava il contenuto di magnesia anidra così ottenuta che, bagnata con acqua, dava una pasta che in breve tempo 'si faceva dura quanto una pietra'.*

*Secondo Deville, la magnesia, in forma prevalentemente amorfa e anidra, idratandosi assumeva un abito cristallino, sicché i piccoli cristalli formati venivano ad intricarsi fra loro come avviene nella presa nel gesso. Pertanto, in una roccia dolomitica, dunque ricca di carbonato di magnesio, una cottura opportunamente condotta avrebbe determinato idraulicità; tanto più se, scarseggiando il tenore di carbonato di calcio, questo non venisse decomposto, o lo fosse soltanto parzialmente.*

*L'importanza dei questi cosiddetti 'cementi magnesiaci' assunse un particolare rilievo nel caso di costruzioni marittime. Se non altro, perchè gli effetti dannosi provocati dai cloruri contenuti nelle acque marine sui cementi idraulici (silicati e alluminati di calcio), non compromettevano la presa dell'idrato di magnesio e la tenuta delle relative malte. Tale caratteristica veniva confermata dalle osservazioni di Vicat e dall'esperienza dei costruttori. Ulteriori sperimentazioni sui 'cementi magnesiaci' vennero condotte nella seconda metà dell'Ottocento dall'italiano Sobrero che si cimentò nel cercare e trovare conferma a queste teorie utilizzando la Giobertite, un materiale assai abbondante in Piemonte.*

*L'idraulicità della magnesia, a seguito delle osservazioni di Deville, veniva supportata dalle sperimentazioni di Calvert, che osservava come i migliori cementi idraulici d'Inghilterra fossero prodotti da calcari dolomitici. In seguito, tuttavia, si giunse alla conclusione che il cemento Deville era paragonabile, se non inferiore, per tenacità e durata a un cemento Portland di mediocre qualità. Negli stessi anni, Sorel scopriva un altro cemento magnesiaco prodotto dall'impasto di magnesia molto fine, silice e una soluzione di cloruro di magnesio dal 30 al 70 %. Questo cemento aveva una presa abbastanza rapida, raggiungeva la durezza del marmo e si mostrava particolarmente adatto per opere idrauliche, alla stregua del cemento Portland e dei cosiddetti 'cementi romani'.*

### **Per approfondire**

- Vicat L. J., *Traité pratique et théorique de la composition des mortiers, ciments et gangues a pouzzolanes et de leur emploi dans toutes sortes de travaux, suivi des moyen d'en apprécier la durée dans les constructions à la mer*, Grenoble, 1856
- A. Cagnana, *Archeologia dei materiali da costruzione*. Manuale 1. SAP Società Archeologica, Mantova, 2000
- A. Rattazzi, *Conosci il grassello di calce?*, Edicom Edizioni, 2007
- R. Vecchiattini, *Proceedings of the First International Congress on Construction History*, Madrid, 20th-24th January 2003, ed. S. Huerta, Madrid: I. Juan de Herrera, SEHC, ETSAM, A. E. Benvenuto, COAM, F. Dragados, 2003, p2067-2073
- L. Chever, S. Pavia, R. Howard, *Physical properties of magnesian lime mortars*, Materials and Structures, 43, (1), 2010, p283 – 293