

EXISTEN DIFERENCIAS EN LAS CALES APAGADAS POR DISTINTOS MÉTODOS TRADICIONALES?: LA EXPERIENCIA DE ZONE (BS)

J. R. Rosell¹, L. Haurie¹, M. Bosh¹, A. Rattazzi², I. R. Cantalapiedra¹

¹Escola Politècnica Superior d'Edificació, Universitat Politècnica de Catalunya

²Forum Italiano Calce - La Banca della Calce, Bologna

1. INTRODUCCIÓN

El día 31 de julio de 2009 se realizó, en Zone (Italia), una jornada organizada por el Forum Italiano Calce, a la que fuimos invitados un equipo de profesores de la Universitat Politècnica de Catalunya, con el objetivo de conocer diferentes sistemas tradicionales de apagado de la cal, obtener datos respecto a los distintos comportamientos térmicos y, finalmente, tratar de identificar diferencias mesurables entre las cales apagadas con los diversos sistemas.

La población de Zone se encuentra en plena *Via Valeriana*, la vía romana que unía la ciudad de Brescia con la *Val Camonica*, un valle de origen glaciar, caracterizado por las grandes extensiones de piedra calcárea sedimentaria. Esta circunstancia geológica ya propició en su momento el desarrollo de las actividades extractivas y de calcinación de la abundante piedra caliza, una tradición que ha persistido hasta la actualidad gracias a los trabajos de recuperación de las técnicas de construcción tradicionales y en concreto de las que están relacionadas con la cal de los propios habitantes del valle.

Aprovechando la circunstancia de que por primera vez se encendía un antiguo horno de cal (restaurado por los hermanos Cagni Muri en el año 1997), el Forum Italiano Calce organizó un taller en el que se mostraban distintas maneras de proceder al apagado de la cal una vez ésta era extraída del horno: el sistema por aspersión en balsa de madera o ordinario; el sistema "Grande aqua" y, finalmente, el sistema por inmersión breve.

El método de apagado por aspersión (Z2) consistió en extender terrones de cal en una balsa de madera de unos 3 x 6 m y 0,4 m de altura, desechando las piedras aparentemente mal cocidas y las impurezas. A continuación se regó abundantemente la cal, se desmenuzaron los fragmentos más grandes con la ayuda de palas de madera para facilitar la mezcla y la disgregación de los terrones, produciéndose así el proceso de apagado. La pasta de cal obtenida se clasificó por tamaños de partícula a partir: del tamizado en continuo, lo que permitió eliminar los "grappiers" y las impurezas; y, posteriormente por decantación, en dos etapas previas al almacenado.

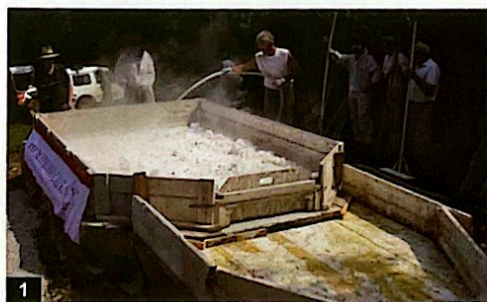


Figura 1
Apagado por aspersión en balsa de madera.



Figura 2
Etapa de decantación de la lechada de cal.

El segundo sistema utilizado, llamado "Grande aqua" (Z3) consistió en realizar un pequeño pozo en el suelo de dimensiones aproximadas 1,2 x 0,6 m y 1 m de profundidad que se llenó, hasta la mitad, con las piedras calcinadas procedentes del horno de cal. Se vertió en el pozo una cantidad aproximada de 200 litros y se esperó a

que la cal empezase a bullir. Pasados unos minutos se vertieron otros 400 litros (la capacidad de dos bidones) y se removió la pasta de cal. En algunas experiencias previas realizadas con este sistema, la exotermia del proceso ha provocado una explosión de cierta virulencia.



Figuras 3 y 4
Proceso de apagado "Grande aqua".

Finalmente, el tercer sistema estudiado durante la jornada fue el denominado "por inmersión breve" (Z4), consistente en llenar un cesto de mimbre para unos 15/20 litros hasta un cuarto de su capacidad, e introducirlo en un pozo de agua hasta su completa

inmersión. Se retiró casi inmediatamente el cesto y se dejó a la intemperie mientras la cal se hidrataba, aumentando de volumen y temperatura durante un proceso que puede llegar a durar varias horas.



Figuras 5 y 6

Proceso de apagado por inmersión breve.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

De la cal obtenida en el horno tradicional de Zone se tomaron diversas muestras: unos fragmentos de piedra calcinada recién salida del horno (Z1); una muestra (Z2) de la cal apagada con el sistema por aspersión, tomada después del segundo tamiz; una muestra de cal (Z3) obtenida por el sistema "Grande aqua"; y una

muestra de cal (Z4) procedente del sistema de apagado por inmersión.

La muestra de cal Z1 (piedra calcinada) se ha sometido a diversos procesos de apagado en laboratorio a partir de distintas proporciones agua/cal. La siguiente tabla muestra la nomenclatura de las

Tabla 1. Identificación de las muestras

Muestra	Proceso de apagado	Tipo de cal
Z2	Por aspersión	Cal en pasta
Z3	"Grande aqua"	Cal en pasta
Z3	Immersion breve	Cal en polvo
Z1 1:2	Lab, Relación: 2:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:3	Lab, Relación: 3:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:4	Lab, Relación: 4:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:5	Lab, Relación: 5:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta

distintas muestras:

Para el registro de temperaturas de los trabajos realizados in situ y en laboratorio se utilizó:

- Un equipo de termovisión InfraCAM SD de FLIR Systems,

que permite medir la radiación infraroja producida por un elemento. El receptor de infrarojos ha sido ajustado para una emisividad de 0,9. El rango de temperaturas del sensor de la cámara es $-15^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$.

SOMMARIO

Nel giugno 2009, a Zone (BS), è stato condotto lo spegnimento di una calce cotta in una fornace tradizionale degli inizi del '900, nell'ambito di un corso organizzato dal Forum Italiano Calce.

La calce è stata spenta con diversi metodi: aspersione, immersione e grande acqua.

Durante lo spegnimento, sono state condotte misure di temperatura tramite termometri e termocamera.

I campioni di calce spenta sono stati caratterizzati attraverso molteplici tecniche di laboratorio: diffrazione di raggi X (XRD), fluorescenza di raggi X (XRF), termogravimetria, superficie specifica (BET), granulometria laser, microscopia elettronica a scansione (SEM).

Contemporaneamente, in laboratorio, la calce viva prodotta a Zone è stata spenta utilizzando diversi quantitativi di acqua, in modo da simulare i distinti sistemi di spegnimento tradizionali e studiare gli effetti della temperatura a cui avviene il processo sulla qualità della calce spenta ottenuta.

Il confronto tra i dati, permette di evidenziare che i diversi metodi di spegnimento determinano differenze importanti sulla calce spenta, riferibili soprattutto alla dimensione e alla distribuzione granulometrica dei cristalli.

SUMMARY

In June 2009, an experiment was conducted in Zone (Brescia), consisting of the slaking of lime fired in a traditional early twentieth century kiln, as part of a course organised by the Italian Lime Forum.

The lime was slaked using different methods: aspersión, immersion and excess water.

During the slaking process, temperature measurements were carried out using thermometers and heat cameras.

The samples of slaked lime were characterised using a range of laboratory techniques: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetry, specific surface (BET), laser granulometry, scanning electron microscope (SEM). At the same time, in a laboratory environment, the quicklime produced in Zone was slaked using different amounts of water, so as to simulate the different traditional slaking systems and to study the effects of the temperature at which the process is carried out on the quality of the lime paste obtained.

The comparison of the two sets of data shows that the different slaking methods result in important differences in the lime paste obtained, especially in terms of the size and granulometric distribution of the crystals.

- Un equipo de lectores de temperatura mediante termopares tipo K con almacenamiento de datos.

Para caracterizar las muestras de cal se utilizaron las siguientes técnicas:

- Fluorescencia de rayos X (FRX) utilizada para determinar la composición química de la muestra Z. El equipo usado es un espectrofotómetro secuencial Philips PW2400.
- Difracción de rayos X (DRX). Los espectros de las muestras Z2, Z3 y Z4 se obtuvieron mediante radiación con Cu Ka 1 con un difractómetro Panalytical alfa powder. Las muestras de cal fueron secadas en atmósfera de nitrógeno para prevenir la carbonatación.
- La distribución del tamaño de partículas se ha determinado con un equipo Beckman Coulter LS 13 320. El disolvente utilizado es agua y se utilizaron ultrasonidos para homogeneizar la muestra y deshacer las agregaciones.
- La superficie específica ha sido medida con el método BET con un equipo Micromeritics Tristar 3000.
- Para el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis termodiferencial (DTA) se ha utilizado una termobalanza Mettler Toledo TGA-

SDTA 851c/SF/1100, en aire, con una rampa de incremento de temperatura de 20 °C/min para un rango de 25 a 1000°C.

- La morfología superficial de las muestras ha sido observada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi H-4100FE.
- La viscosidad de las muestras de pasta de cal Z2 y Z3 se ha obtenido con un viscosímetro rotacional Thermo Haake Viscotester 7L Plus.

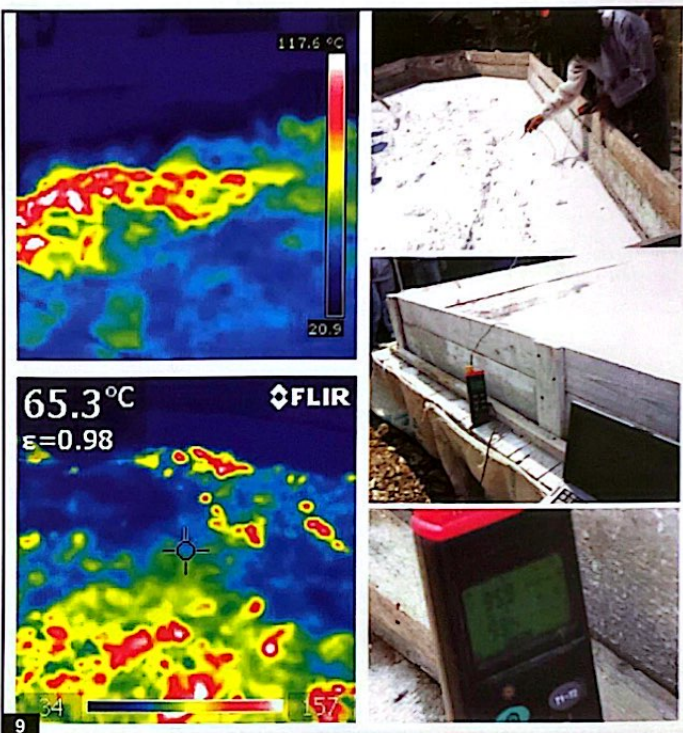
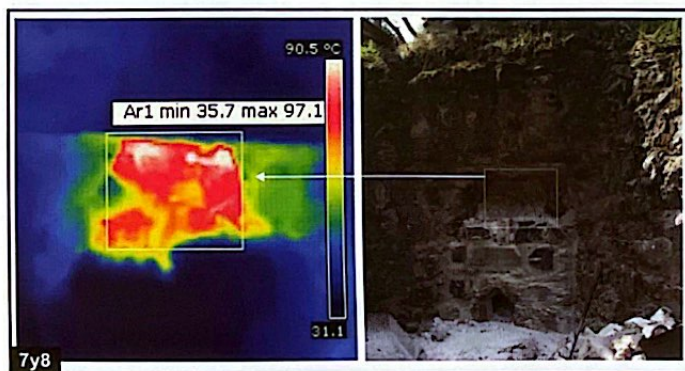
Las muestras se han dispersado en agua hasta un 30 % de contenido sólido. La lechada resultante ha sido homogeneizada durante 2 minutos y analizada usando los vástagos L3 y L4.

Durante 4 minutos se somete la muestra a una rotación de 10 r.p.m. y se toman datos de tiempo (s.), par(Pa) y viscosidad (Pa.s). El valor de la viscosidad se determina a partir del promedio de los últimos 20 seg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Temperaturas registradas in situ y en laboratorio.

Se realizaron lecturas de temperaturas en el momento de la descarga del horno. A pesar de que el horno llevaba una semana apagado las temperaturas de la cal viva aún se conservaban cercanas a los 90°C (figuras 7 y 8).



Figuras 7 y 8

Termografía correspondiente a la zona de descarga del horno.

Figura 9

Diversas termografías tomadas durante el apagado de la cal por aspersión y toma de temperaturas con termopares correspondiente al mismo proceso.

Como se puede observar en las imágenes (Figura 9), el proceso de apagado por aspersión comporta una heterogeneidad en cuanto a las temperaturas registradas, relacionadas con la cantidad de agua. En aquellas zonas en las que la cal está completamente ane-

gada, el calor se disipa rápidamente por lo que las temperaturas registradas son más bajas, mientras que en aquellas zonas no anegadas, las temperaturas son superiores, alcanzando en algunos puntos los 100°C o más.

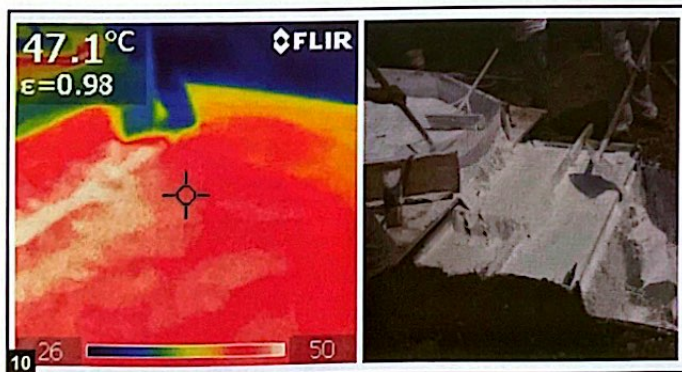


Figura 10

Termografía tomada durante el proceso de decantación de la lechada de cal, previa al tamizado.

En cambio, durante el proceso de decantación y antes del tamizado de la lechada de cal, las lecturas con la cámara termográfica



muestran unas temperaturas muy homogéneas y que oscilan entre los 40/50 °C (figuras 10 y 11).

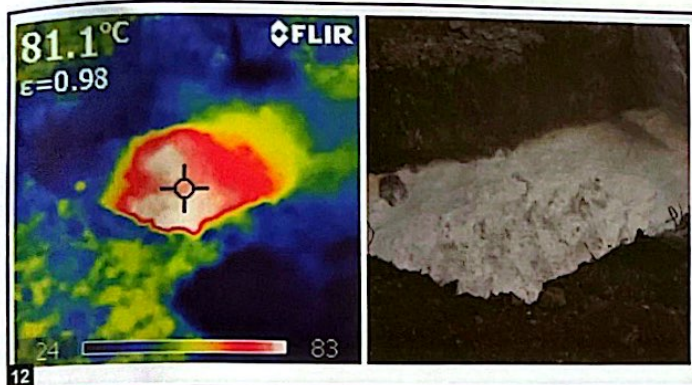


Figura 12

Termografía tomada durante el proceso de apagado con el sistema "grande agua".

En cuanto al sistema de apagado "grande agua", en el que la cal se encuentra completamente anegada, la temperatura no supera los 100°C. También se ha observado que, durante los primeros minutos del proceso, la temperatura baja de manera continuada a

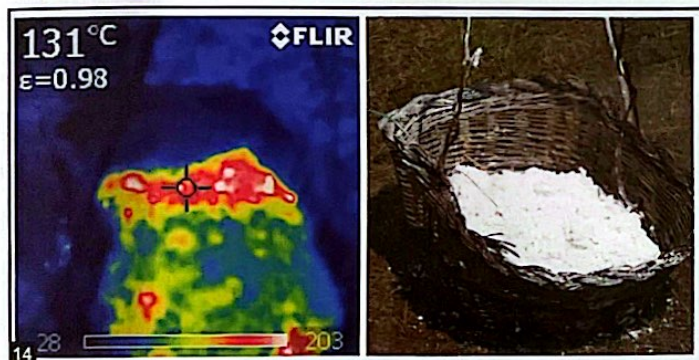
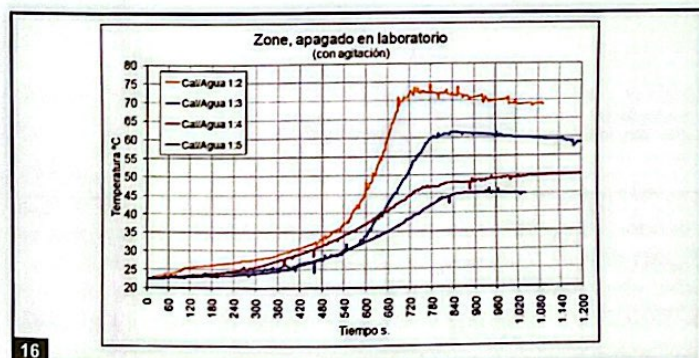


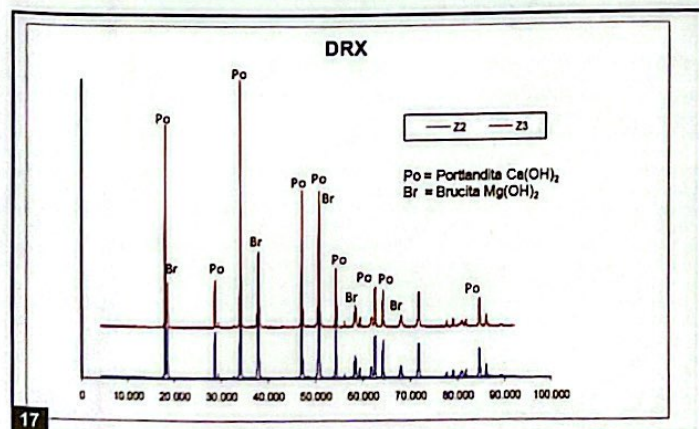
Figura 14

Termografía tomada durante el proceso de apagado con el sistema "grande agua".

A partir del sistema de apagado por inmersión breve se consigue generar cal en polvo. La escasez de agua utilizada en este proceso explica las altas temperaturas que se generan en el interior de

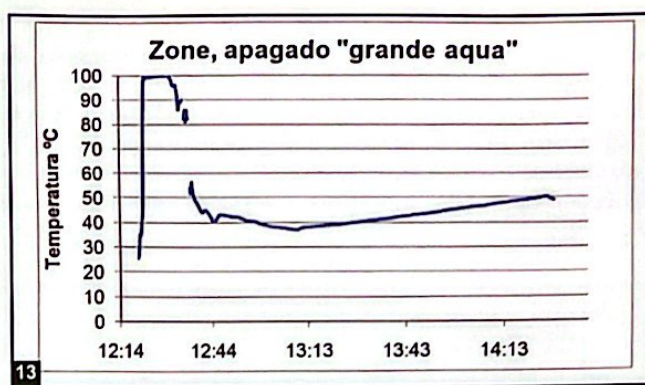


16



17

Los espectros de DRX de las muestras apagadas in situ se presentan en las figuras 17 y 18. En todos los casos la fase cristalina principal se corresponde con el hidróxido de calcio (portlandita). Asimismo, en los espectros de las muestras Z2 y Z3 también apa-



13

medida que la pasta de cal se remueve, pero al cabo de una hora se ha podido comprobar que la temperatura vuelve a subir aproximadamente unos 10 °C (de 40°C a 50°C) (figuras 12 y 13).



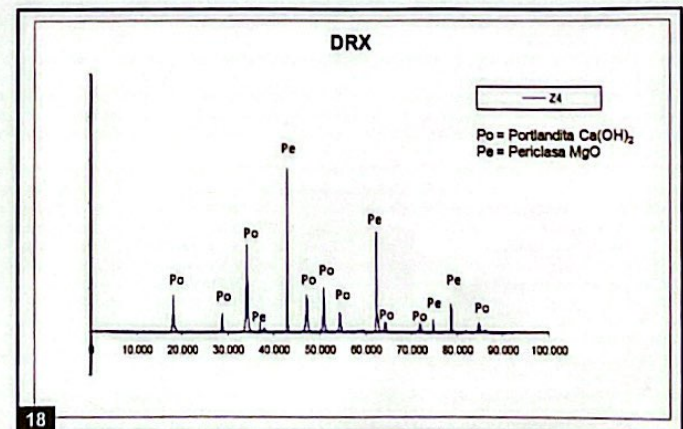
15

la masa (hasta 350°C) y que se mantienen por encima de los 100°C a lo largo de las 3,5 horas siguientes desde el inicio del proceso (figuras 14 y 15).

En los procesos de apagado realizados en laboratorio a partir de las muestras Z1, la temperatura máxima alcanzada disminuye con el aumento del agua añadida, pero en ningún caso se superan los 75 °C para las distintas relaciones cal/agua estudiadas (figura 16).

3.2 Caracterización de las calces.

El análisis por FRX de la muestra Z1, obtenida por calcinación de roca dolomítica en horno tradicional, revela la presencia mayoritaria de calcio y magnesio. La composición expresada en forma de porcentajes de óxidos es de 57 % de CaO y de 38 % de MgO.

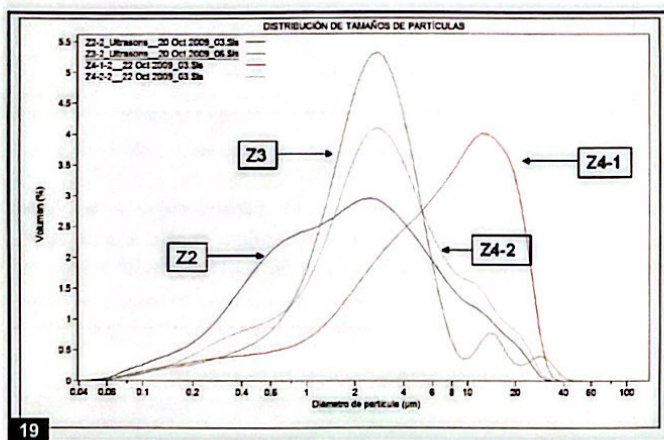


18

recen los característicos picos de hidróxido de magnesio (brucita), mientras que para la Z4 se distinguen los óxidos de magnesio originales (periclase) y no se detectan hidróxidos de magnesio. Este hecho puede explicarse en relación con la diferente cinética

de hidratación del CaO y del MgO. La hidratación de la cal viva para formar Ca(OH)_2 es más rápida que la hidratación de la "periclasa" como ocurre a través de un mecanismo que implica cuatro fases [Yukitaka Kato y otros. Applied Thermal Engineering, 16, (11), 853-862, 1996]. Si se produce una falta de agua durante el apagado, como sucede en el caso del proceso por inmersión breve (Z4), el Ca(OH)_2 se puede formar antes que el Mg(OH)_2 .

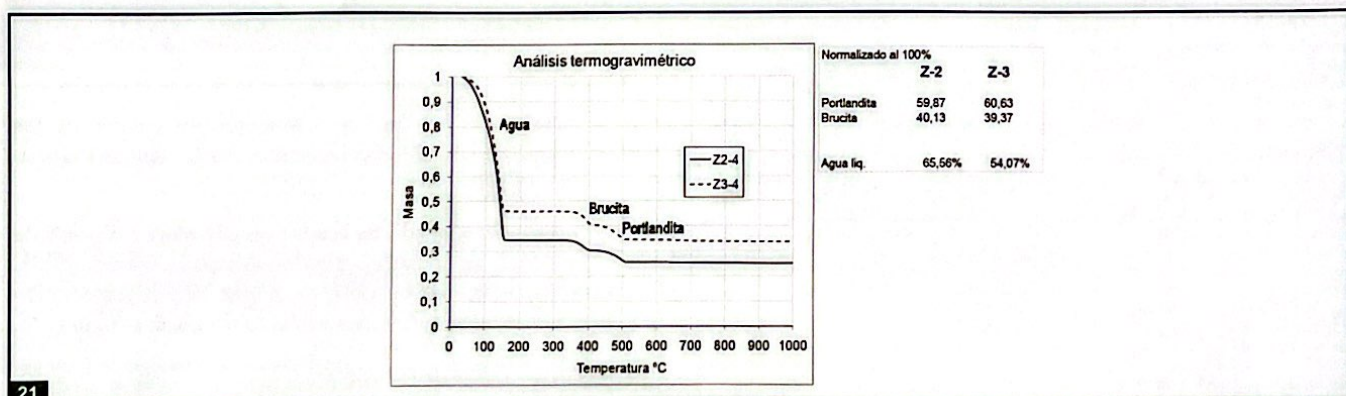
Por otro lado, la hidratación suave de la periclasa puede explicar el incremento diferido de temperatura representado en la figura 13 de la muestra Z3, obtenida mediante el proceso de apagado "grande agua". En este caso, la adición súbita de gran cantidad de agua y la ausencia de agitación puede provocar que las partículas de CaO, más reactivas, se hidraten antes y, en consecuencia, los núcleos de MgO lo hagan de forma diferida y de manera menos exotérmica.



	< 10 %	< 25 %	< 50 %	< 75 %	< 95 %
Z-2	0,36	0,76	1,91	4,39	13,89
Z-3	0,77	1,52	2,57	4,07	12,99
(> 80 μm) Z-4.1	1,16	3,16	7,30	13,53	23,04
(< 80 μm) Z-4.2	0,57	1,47	2,87	5,47	15,44
	μm				

La figura 19 ilustra la distribución volumétrica del tamaño de partículas para las muestras Z2 y Z3 y para las dos fracciones de tamizado secas de las muestras Z4: Z4.1 (> 80 μm) y Z4.2 (< 80 μm). Como puede observarse en la figura 20 el proceso de apagado por inmersión breve permite mayores tamaños de partícula, mientras que el sistema de apagado por aspersión, con gran-

des aportaciones de agua, agitación y decantación, proporciona valores de tamaño de partícula inferiores. Aunque se han podido observar partículas pequeñas en todas las muestras, la amplia distribución del tamaño de partículas, con colas de distribución superiores a 40 μm, probablemente indica la existencia de aglomerados.



La "descomposición térmica" del hidróxido de magnesio y del hidróxido de calcio se ha producido alrededor de los 340°C y 450°C respectivamente. Este hecho puede observarse en el análisis termogravimétrico de las muestras Z2 y Z3 ya que se distinguen en la figura 21 ambos escalones. Asimismo se pudo evaluar el agua contenida en la pasta de cal.

La cuantificación de los porcentajes de Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 y agua de cada muestra presenta mayor cantidad de Ca(OH)_2 y agua en la muestra Z2. Este hecho bien podría relacionarse con una intercalación mayor de agua en la estructura del hidróxido

cuando el apagado se produce bajo condiciones menos agresivas. Siguiendo esta tendencia, los registros de viscosidad que se muestran en la figura 22, revelan que, pasados los tres meses de edad, la muestra Z2 tenía una viscosidad significativamente superior a la de la muestra Z3, comparable con las de otras cales más antiguas. Las diferencias en las características morfológicas obtenidas de las muestras observadas con SEM (figura 23), con formas de partícula más geométricas y definidas para la muestra Z2, reafirman los resultados de viscosidades y de presencia de agua obtenida con el TGA.

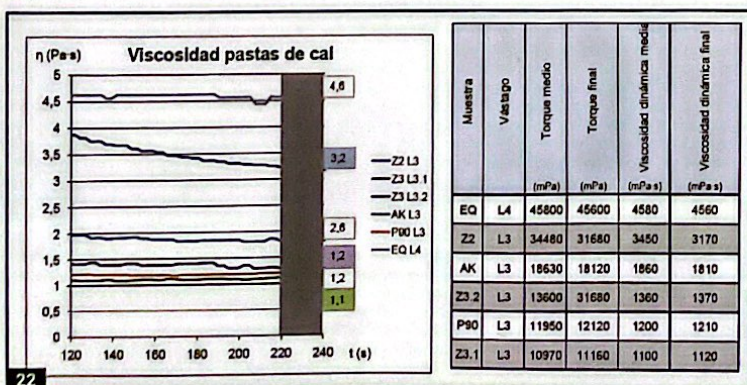


Figura 22

Resultados de las medidas de viscosidad. La muestra EQ corresponde a una cal caliza en pasta de 25 años de envejecimiento, la muestra AK corresponde a una cal caliza en pasta de 3 años de envejecimiento y la muestra P90 corresponde a una cal en polvo CL90.

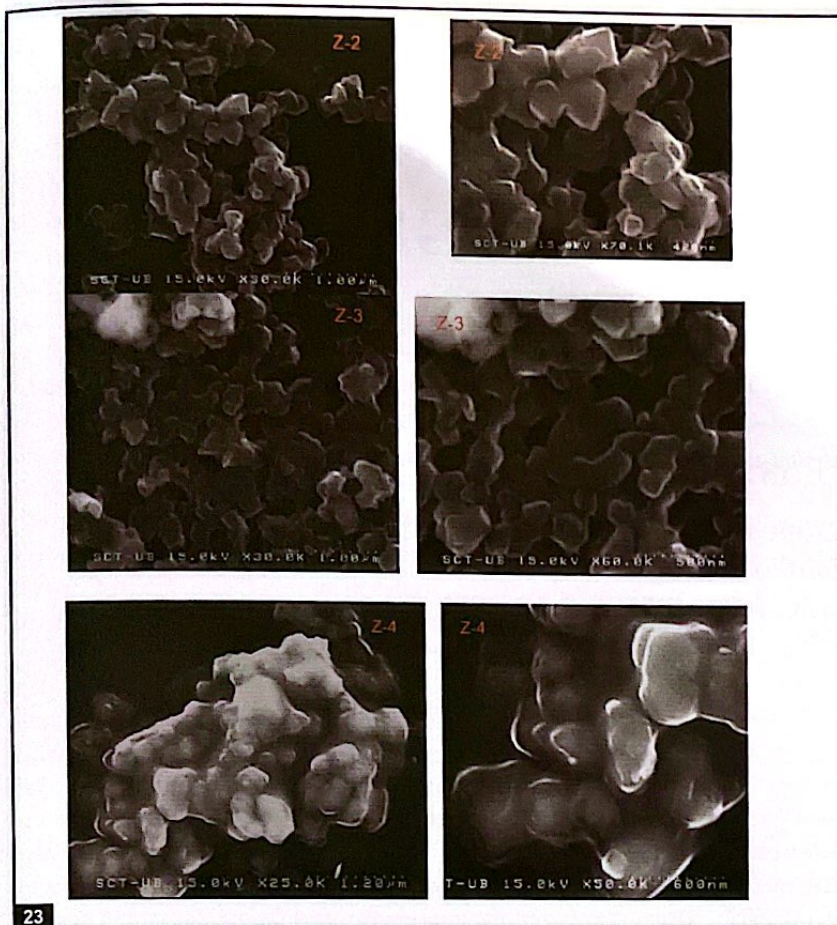


Figura 23

Imágenes obtenidas por SEM de las tres muestras.

4. CONCLUSIONES

Los tres productos de cal hidratada estudiados, producidos a partir de una misma cal viva en terrones, y apagada de diferentes maneras, han mostrado algunas diferencias significativas:

- De composición.

El apagado por inmersión breve no ha producido la hidratación de la periclasa por falta de agua inicial. La elevada temperatura generada por la hidratación del CaO evapora el agua.

No hay diferencias de composición entre los productos obtenidos por los otros sistemas de apagado ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

- De tamaño de partícula.

El sistema de apagado en balsa produce cales más finas, de menores tamaños de partícula.

- De comportamiento reológico.

El sistema de apagado en balsa produce cales de mayor viscosidad a 3 meses de envejecimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dejar constancia de su agradecimiento al Foro Italiano Calce, por permitirles participar en el workshop organizado en Zone. Asimismo agradecer a la Generalitat de Catalunya por el financiamiento obtenido en el proyecto GICITED 2009 SGR 878, y al Ministerio de Educación y Ciencia (Spain), por el proyecto FIS2008-06335-C02-01.

PROFILO AUTORI

Joan Ramon Rosell, Architetto Tecnico, Ingegnere in processi industriali e Direttore del Laboratori dei Materiale della EPSEB; **Laia Haurie**, Dottorressa in Chimica; **Montse Bosch**, Architetto Tecnico e Laureata in Scienze Umane; **Inma R. Cantalapiedra**, Dottore in Fisica e Architetto Tecnico.

Sono membri del Gruppo Interdisciplinare di Scienza e Tecnologia per la Costruzione (GICITED) e lavorano e insegnano presso la Scuola di Ingegneria delle Costruzioni a Barcellona e all'Università Politecnica della Catalogna (UPC). Il gruppo di ricerca sta sviluppando progetti relativi ai materiali da costruzione, dai prodotti di base all'applicazione della scienza e dei metodi diagnostici di costruzione, manutenzione e intervento nel patrimonio architettonico.

Andrea Rattazzi, laureato in Scienze Geologiche, vive a Bologna dove esercita attività di ricerca e consulenza scientifica per la conservazione e il restauro del patrimonio culturale. Dal 1996 al 2006 lavora presso i laboratori scientifici della Fondazione Cesare Gnudi, dove assume il ruolo di direttore nell'ultimo triennio. E' professore a contratto alla Scuola di Specializzazione in Beni Architettonici e del Paesaggio - DiAP Politecnico di Milano, titolare dell'insegnamento di "Chimica dei materiali". Partecipa ai lavori ed è referente del GS Malte dell'UNI-Beni Culturali. E' presidente del Forum Italiano Calce e socio fondatore de "la Banca della Calce".