

## **EFFETTI DI BREVE TERMINE SULLA MICROSTRUTTURA DI UN TERRENO STABILIZZATO A CALCE**

Enza Vitale

*Dipartimento di Ingegneria Civile e Meccanica  
Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale  
e.vitale@unicas.it*

Dimitri Deneele

*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, France*

Giacomo Russo

*Dipartimento di Ingegneria Civile e Meccanica  
Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale  
giarusso@unicas.it*

### **Sommario**

Nella presente nota si riportano alcuni risultati di un'indagine sperimentale condotta alla scala della microstruttura su di un caolino stabilizzato a calce. Lo studio si inserisce in una più ampia attività di ricerca finalizzata all'approfondimento dei meccanismi di interazione chimico fisici di breve e lungo termine responsabili della modifica dello stato di aggregazione (microstruttura) e delle proprietà fisiche e meccaniche dei terreni trattati.

### **1. Introduzione**

La stabilizzazione a calce è una tecnica ampiamente utilizzata per il miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche di terreni. L'aggiunta della calce al terreno altera profondamente la chimica dell'acqua di porosità sia in termini di pH che di concentrazione e valenza delle specie ioniche favorendo lo sviluppo di una serie di reazioni fisico chimiche che modificano a livello microstrutturale il terreno trattato. Tali reazioni si sviluppano contemporaneamente ma con scale dei tempi differenti. Nel breve termine, fenomeni di scambio cationico fra gli ioni calcio provenienti dalla dissociazione della calce e i minerali argillosi, causano la flocculazione della frazione fina e la modifica delle caratteristiche di plasticità del terreno; nel contempo, l'ambiente fortemente alcalino generato dall'aggiunta della calce determina il passaggio in soluzione degli alluminio silicati costituenti i minerali argillosi, con la conseguente formazione di composti stabili quali i calcio-silicati idrati e gli alluminio silicati idrati, responsabili dello sviluppo di legami di cementazione e del conseguente miglioramento della risposta meccanica del terreno (Bell, 1996, Diamond & Kinter, 1965, Rogers & Glendinning, 1996, Lemaire et al 2013, Russo & Modoni, 2013). Lo studio dei meccanismi di interazione di breve e lungo termine alla scala della particella consente la comprensione degli effetti indotti dalla stabilizzazione sullo stato di aggregazione e dunque sulle proprietà fisiche e meccaniche dei terreni trattati. Nella presente nota si riportano alcuni risultati di un'indagine sperimentale condotta alla scala della microstruttura su di un caolino trattato a calce.

## 2. Attività sperimentale

### 2.1 Materiale

L'indagine sperimentale è stata condotta sul caolino Speswhite fornito dalla Imerys Minerals Ltd, UK. Il materiale è prevalentemente costituito da kaolinite, con modeste quantità di quarzo e muscovite come evidenziato dall'analisi diffrattometrica a raggi X (Figura 1a). Il trattamento di solvatazione con glicole etilenico sulla frazione argillosa ( $< 2\text{-}\mu\text{m}$ ) ha inoltre confermato l'assenza di minerali argillosi di tipo rigonfiante (Figura 1b). Le principali proprietà fisiche e le caratteristiche chimiche del caolino sono riportate nelle Tabelle 1 e 2.

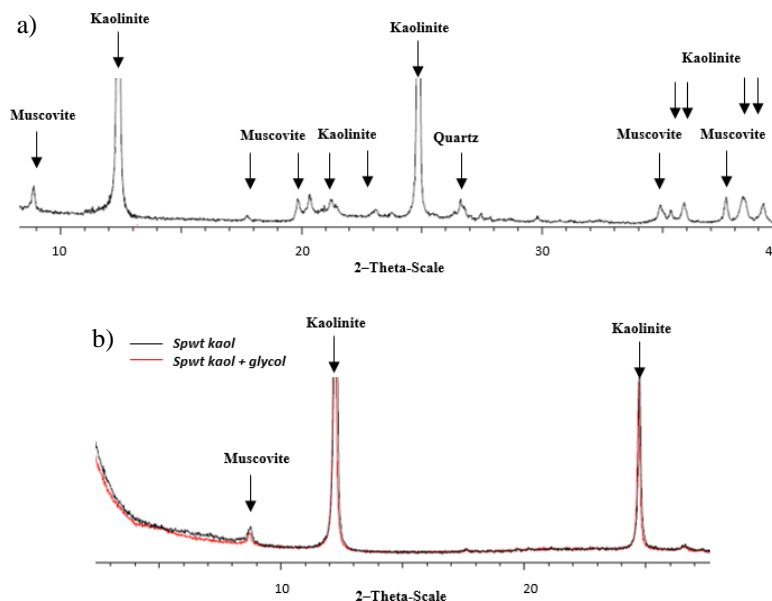


Fig 1. spettri di diffrazione: a) caolino; b) frazione argillosa ( $< 2\text{-}\mu\text{m}$ )- campione naturale e glicolato

densità specifica, $G_s$	superficie specifica (BET, $\text{m}^2/\text{g}$ )	pH	limite liquido (%)	limite plastico (%)	indice di plasticità (%)
2.6	14	4.6	70	32	38

Tabella 1. Proprietà fisiche del Caolino Speswhite

specie	percentuale (%)
$\text{SiO}_2$	53.80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	43.75
$\text{Na}_2\text{O}$	0.92
$\text{CaO}$	0.02
$\text{K}_2\text{O}$	1.45
$\text{TiO}_2$	0.05

Tabella 2. Caratteristiche mineralogiche del caolino Speswhite

### 2.2 Procedure sperimentali

Gli effetti di breve termine indotti dalla chimica dell'acqua di porosità sulle proprietà elettrocinetiche e sullo stato di aggregazione delle particelle argillose sono stati indagati attraverso l'esecuzione di

misure di potenziale zeta e attraverso la determinazione della dimensione media delle particelle con tecnica del Dynamic light scattering (DLS). L'influenza del pH e della valenza delle specie ioniche in soluzione ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) sono state indagate variando il pH della sospensione con soluzioni di HCl, KOH e  $Ca(OH)_2$  in un intervallo di valori compreso fra 2 e 12.4. Per meglio caratterizzare la natura dei meccanismi di interazione elettrochimica alla base delle modifiche microstrutturali indotte dal trattamento sono state inoltre condotte analisi termiche su campioni di terreno naturale e stabilizzati a tempi crescenti di maturazione. Osservazioni dirette della riorganizzazione microstrutturale delle particelle sono state ottenute mediante microscopia a scansione elettronica (SEM). In Tabella 3 si riporta il programma sperimentale delle prove eseguite.

Campione	tempo di maturazione (giorni)	Prova
Caolino	-	Z potenziale- DLS
Caolino + KOH	-	
Caolino + $Ca(OH)_2$	0	
Caolino + CaO	0	X-ray; TG, $\mu$ -XRD
	3	X-ray; Analisi termogravimetriche (TG)
	7	
	14	
	28	
	60	
	210	
	270	

Tabella 3. Programma sperimentale

### 3. Risultati

Le misure di potenziale zeta in funzione del pH e della valenza delle specie ioniche in soluzione ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) sono riportate in Figura 2. La misura di potenziale zeta è direttamente correlata alla carica netta presente sulla superficie dei minerali argillosi e consente pertanto di predire i possibili meccanismi di interazione che si sviluppano a livello particellare. A partire dal valore di potenziale zeta del caolino naturale (pH = 4.6) misurato in acqua distillata si osserva un graduale aumento (in valore assoluto) del potenziale zeta all'aumentare del pH della sospensione a seguito dell'aggiunta di KOH. L'acidità della soluzione di contro modifica la natura della carica elettrostatica delle particelle con una riduzione in valore assoluto del potenziale zeta stesso. In ambiente fortemente alcalino la valenza delle specie cationiche presenti in soluzione influenza sensibilmente la carica netta presente sulla superficie dei minerali argillosi. A parità di pH, la presenza di ioni calcio determina una significativa riduzione (in valore assoluto) del potenziale zeta.

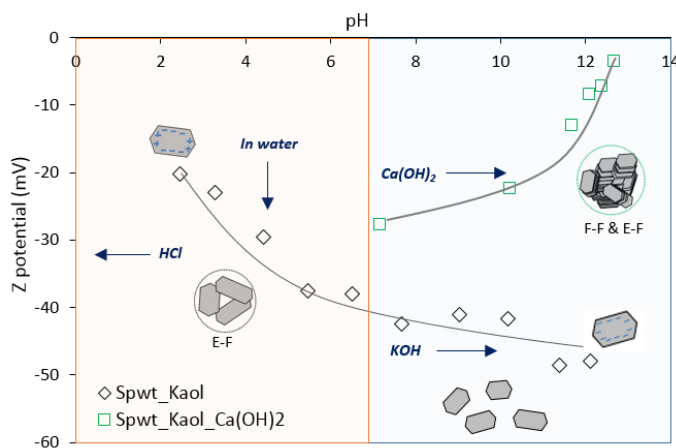


Figura 2. Misure di potenziale zeta

Indicazioni sullo stato di aggregazione dello scheletro solido sono state ottenute attraverso la determinazione delle dimensione media delle particelle con tecnica DLS. In Figura 3 sono riportati i risultati ottenuti nel tempo su sospensioni di caolino non trattato ( $\text{pH} = 4.6$ ) e stabilizzato con soluzioni di KOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} = 12.4$ .

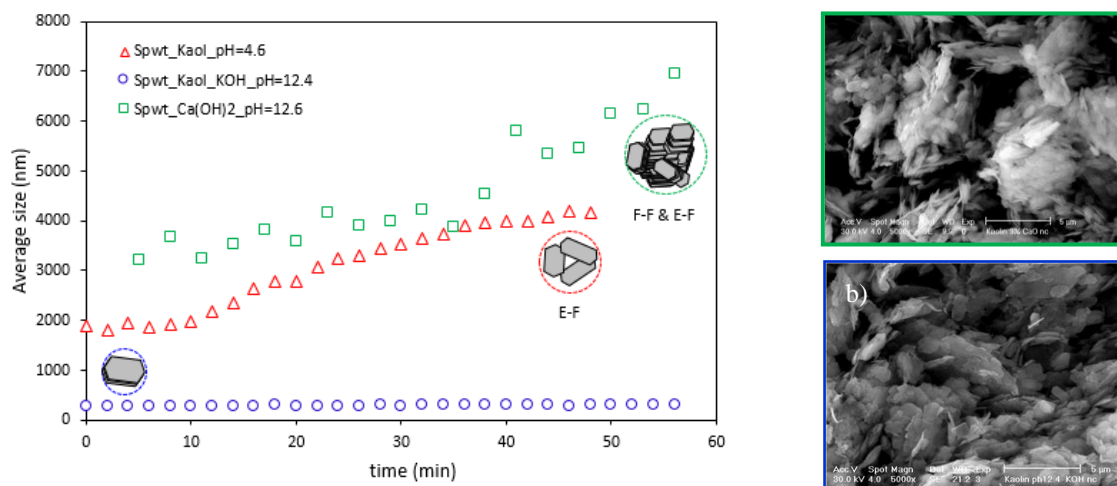


Figura 3. Misure della dimensione media delle particelle (DLS);  
Immagini SEM : a) Caolino +  $\text{CaO}$ ; b) Caolino + KOH

In ambiente acido ( $\text{pH} = 4.6$ ) le particelle di caolino interagiscono tra loro formando aggregati la cui dimensione tende ad aumentare nel tempo. Di contro, in ambiente alcalino ed in presenza di ioni monovalenti ( $\text{K}^+$ ) il sistema si presenta disperso, caratterizzato da particelle il cui diametro medio non subisce variazioni nel tempo. Un aumento della mutua interazione delle particelle si riscontra a seguito dell'aggiunta di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . L'aumento del pH della sospensione e la presenza di ioni calcio favorisce lo sviluppo di un fenomeno di flocculazione più intenso responsabile della formazione di aggregati di dimensioni maggiori.

In Figura 4 è inoltre rappresentata l'evoluzione del sistema nel tempo dal punto di vista mineralogico desunta dai risultati delle analisi termiche. Si osserva una riduzione della massa percentuale del campione in un intervallo di temperatura compresa tra  $390$  e  $460^\circ\text{C}$  imputabile al consumo della portlandite in eccesso presente all'interno del sistema. Di contro una variazione in peso del campione in un intervallo di temperatura tipico dell'allontanamento di composti idrati ( $100$ - $350^\circ\text{C}$ ) si rileva solo a partire da un tempo di maturazione di 60 giorni, a conferma del lento sviluppo delle reazioni pozzolaniche nel terreno in esame.

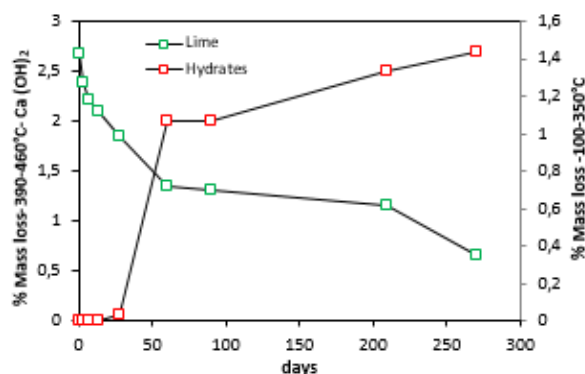


Figura 4. Analisi termiche condotte sul caolino stabilizzato a tempi crescenti di maturazione

I risultati ottenuti mettono in evidenza come i comportamenti osservati dipendano esclusivamente dalla composizione chimica dell'acqua di porosità.

In ambiente acido lo stato di aggregazione delle particelle di caolino scaturisce da interazioni elettrostatiche di tipo coulombiano esercitate da cariche di segno opposto presenti sulla superficie delle particelle. In tal caso le particelle sono disposte secondo un contatto del tipo *edge - face* (E-F) (Melton,1977, Herrington,1992). In ambiente fortemente alcalino, la presenza dei soli ioni monovalenti dà luogo ad una struttura dispersa in cui predominano forze di interazione interparticellari di repulsione. L'aggiunta di ioni divalenti ( $\text{Ca}^{2+}$ ) di contro, modifica la stabilità della sospensione neutralizzando la carica negativa presente sulla superficie dei minerali argillosi e dando luogo ad una struttura flocculata in cui le forze di attrazione di Van Der Waals predominano su quelle di repulsione favorendo l'aggregazione delle particelle con un arrangiamento del tipo *edge - face* o *face - face* (E-F & F-F). Osservazioni dirette della riorganizzazione microstrutturale delle particelle ottenute mediante microscopia a scansione elettronica (SEM) sono riportate nella Figura 3 a) e b).

Gli effetti di breve termine legati alla modifica dello stato di aggregazione dello scheletro solido risultano pertanto essere responsabili delle variazioni delle proprietà fisiche esibite dal terreno a seguito del trattamento (Vitale et al. 2014). In particolare i risultati derivanti dalla determinazione dei limiti di consistenza su campioni non trattati e stabilizzati (Tabella 3) evidenziavano un'alterazione della plasticità del terreno con un sensibile aumento del limite liquido come conseguenza dell'aggiunta di calce. Tale risultato sembra confermare quanto precedentemente riscontrato dalle indagini microstrutturali condotte. L'aggiunta di calce al terreno modifica la chimica dell'acqua di porosità favorendo lo sviluppo di un fenomeno di flocculazione più intenso. A ciò è dovuta la formazione di aggregati di dimensioni maggiori, in grado di disporsi reciprocamente formando vuoti di dimensione maggiore. Tale disposizione potenzialmente consentirebbe una maggiore immagazzinamento di molecole d'acqua, giustificando il sensibile aumento del limite liquido del sistema.

<b>campione</b>	<b>pH</b>	<b>w<sub>L</sub> (%)</b>	<b>w<sub>P</sub> (%)</b>	<b>IP (%)</b>
caolino	4.6	70	32	38
Speswhite 3%CaO-0 day	12.4	101	43	59

*Tabella 3: Limiti di Atterberg*

#### **4. Considerazioni conclusive**

L'indagine sperimentale condotta ha consentito l'approfondimento alla scala della microstruttura dei meccanismi di interazione di natura fisico chimica di breve termine e lungo termine responsabili della modifica dello stato di aggregazione (microstruttura) e delle proprietà fisiche e meccaniche dei terreni trattati. Dall'analisi delle misure di potenziale zeta e di DLS si osserva come l'aggiunta di calce determini una significativa riduzione della densità di carica negativa presente sulla superficie dei minerali argillosi favorendo l'aggregazione delle particelle in fiocchi di dimensioni maggiori rispetto a quella che si osservano in sospensioni di caolino in condizioni naturali (pH=4.6).

Dalle analisi mineralogiche condotte su campioni trattati a tempi crescenti di maturazione si evidenzia inoltre come nel breve termine non siano presenti nuove fasi mineralogiche (composti idrati responsabili della cementazione rilevati solo a partire da 60 giorni di maturazione), ma si verifichi esclusivamente una riorganizzazione microstrutturale del sistema indotta dalle sole reazioni di scambio ionico e di flocculazione.

## **Bibliografia**

- Bell, F.G. (1996), "Lime stabilization of clay minerals and soils". *Engineering Geology*, 42, 223-237.
- Diamond S. & Kinter E.B. (1965) "Mechanisms of soil lime stabilization: an interpretive review", *Highway Research Records*, 92, 83-96.
- Rogers, C.D.F. and Glendinning S. (1996) "Modification of clay soils using lime", In *Lime Stabilisation*, C.D.F. Rogers, S. Glendinning and N. Dixon (eds.), 99-112, Thomas Telford.
- Russo, G. and Modoni, G. (2013) "Fabric changes induced by lime addition on a compacted alluvial soil", *Géotechnique Letters*, Volume 3, Issue 2
- Herrington, T.M., Clarke, A.Q., Watts, J.C., 1992. The surface charge of kaolin. *Colloids Surf.* 68, 161–169.
- Lemaire, K., Deneele, D., Bonnet S., Legret, M. (2013) "Effects of lime and cement treatment on the physicochemical, microstructural and mechanical characteristics of a plastic silt, *Eng. Geol.* 166, 255–261
- Melton, I.E., Rand, B., 1977. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: II. Comparison of some laboratory and commercial kaolinite samples. *J. Colloid Interface Sci.* 60, 321.
- Van Olphen, H. (1977). *Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*, John Wiley.
- Vitale, E., Capotosto, A., Russo, G., (2014), "Influenza della chimica dell'acqua di porosità sulle caratteristiche fisiche di terreni trattati a calce", *Incontro Annuale dei Ricercatori di Geotecnica Chieti*, 14-16 luglio 2014.