

I componenti della malta di calce storica risalente al periodo coloniale spagnolo nelle Filippine

Jan-Michael C. Cayme e Aniano N. Asor, Jr.
Chemistry Department, College of Science
De La Salle University, Manila, Philippines

Parole chiave: malta di calce, legante, tecniche di chimica analitica, conservazione dei beni culturali, Filippine

1. Introduzione

Le opere architettoniche della grande Chiesa Cattolica Romana costituiscono uno dei retaggi più durevoli del periodo coloniale spagnolo (1521-1898) nelle Filippine, le quali si trovano ancora oggi ubicate strategicamente nelle piazze centrali delle principali città del paese. Per quasi 380 anni le Filippine furono sotto l'autorità del regno spagnolo. Esso cominciò con l'arrivo di Ferdinando Magellano nel 1521 e, successivamente, rivendicando il possesso dell'intera isola sotto il re di Spagna, fino allo scoppio della guerra ispano-americana, quando il paese fu nel 1898 consegnato al governo americano. In quei primi anni della conquista spagnola, diversi ordini religiosi, agostiniani (1565), francescani (1578), gesuiti (1581), domenicani (1587) e recolletti (1606), giunsero con il contingente spagnolo e avviarono opere missionarie in diverse parti del paese. Questi missionari non erano soltanto pastori ed evangelizzatori, ma al tempo stesso svolgevano il doppio compito di costruire le chiese. Poiché testimoni oculari delle magnifiche cattedrali medievali e barocche d'Europa, i missionari vollero duplicare e diffondere insieme alle persone del luogo questa influenza architettonica e artistica [1]. Tuttavia, i muratori filippini, conoscendo le condizioni ambientali locali, hanno contribuito ad arricchire questo processo di costruzione ecclesiastico, integrando elementi nativi, design e ingegno locale. Il prodotto che ne risulta è un stile architettonico unicamente filippino, molto diverso dagli stili presenti in Europa o in altre colonie spagnole dell'epoca [2]. Centinaia di chiese coloniali sono state costruite durante questo periodo. Recentemente, alcune di esse sono andate distrutte a causa di calamità naturali, come terremoti [3] e tifoni [4], altre sono in stato di abbandono o di degrado, ma la maggior parte di esse vengono mantenute in buono stato anche se le tecniche di conservazione applicate possono non essere considerate appropriate in termini di compatibilità con i materiali originali.

Gli studi sulle malte di calce storiche nelle Filippine sono molto limitati. Eusebio analizzò la presenza di bianchi d'uovo nei campioni di malta utilizzando un semplice test qualitativo di Biuret, che produsse risultati negativi [5]. Jose, Jr. presenta un antico libro contabile parrocchiano (*Libros de Cargo y Data*) che menziona l'acquisto di uova d'anatra, per un lavoro di ristrutturazione delle chiese di Bacoor e Imus a Cavite, che si presume siano state uno degli ingredienti per la produzione della malta [6]. In un altro studio, Jose, Jr. menziona inoltre l'uso di melassa, miele e foglie tritate di alberi locali che sono stati addizionati alla miscela di malta presumibilmente per conferire proprietà leganti e impermeabili [7]. Non esistono informazioni dettagliate sull'esatta quantità o percentuale di questi prodotti organici inclusi come additivi nell'impasto. Oltretutto, la mancanza di specifici criteri in parte dovuta alle variazioni sull'attuale natura dei materiali costruttivi disponibili in situ e anche principalmente sulle competenze costruttive locali, possono fornire differenti composizioni minerali e chimiche che influenzano le proprietà della malta. Gli studi condotti da Cayme et al. stabilivano che i campioni di laterizi storici provenienti dalle diverse località filippine possedevano, infatti, una differente composizione chimica [8, 9].

La mancanza di opportune informazioni sull'esatta metodologia di realizzazione degli antichi materiali da costruzione ha determinato l'uso improprio di materiali moderni nelle opere di restauro. Per le malte di calce storiche, il cemento è comunemente addizionato per favorire l'indurimento dell'impasto. Nelle Filippine, i materiali di produzione economica ad imitazione di quelli antichi sono comunemente utilizzati.

Le malte (*argamasa*) sono utilizzate per assemblare mattoni e pietre nelle chiese antiche. La malta è costituita da un impasto di calce, sabbia, acqua e additivi organici.

Poiché le Filippine comprendono molte isole, l'origine della calce proverrebbe dalla frammentazione e polverizzazione di conchiglie (ostriche) o coralli. La calce così ricavata veniva bruciata in modo costante in forno da calce distribuendola tra strati di legna da ardere. Il prodotto simile ad un agglomerato veniva inumidito per formare un impasto e conservato fino all'uso. Esso sarebbe stato eventualmente mescolato con altri ingredienti della malta [10].

Il presente studio descrive la composizione di un campione di malta di calce legato ad un frammento erratico di laterizio proveniente dalle rovine di una antica chiesa colonica spagnola a Manila, nelle Filippine. L'assenza di dati di riferimento sistematici e dettagliati sulla composizione delle malte storiche nelle Filippine rende questo studio innovativo e molto importante per il futuro lavoro di restauro. Esso garantirà una maggiore compatibilità con i materiali originali durante la sostituzione della malta. Il campione di studio è stato setacciato per avere un'idea della distribuzione degli aggregati (pietre, rocce o frammenti di guscio) e del legante (calce). La quantità di calcio, magnesio e ferro è stata quantificata utilizzando la tecnica di spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS). Questi elementi sono molto importanti per la determinazione della durabilità del campione di malta. La composizione totale degli elementi e la morfologia sono state ottenute con analisi al microscopio elettronico a scansione con spettroscopia per dispersione di energia a raggi X (SEM-EDX). Spettroscopia infrarossa (FTIR) è stata utilizzata per determinare la composizione della massa, mentre l'analisi termogravimetrica (TGA) ha fornito informazioni sulla natura del legante a base di carbonato di calcio nel campione di malta.

2. Materiali e metodi

2.1. Campione di malta di calce

Il campione di malta è stato raccolto nell'ottobre del 2013, ancorato ad un campione erratico di mattone ritrovato tra le rovine di un'antica chiesa romana cattolica a Manila, Filippine, appartenente al XIX secolo (Figura 1). Da un'attenta ispezione, è risultato che la malta contiene piccoli frammenti di guscio e pietre di diverse dimensioni e di forma irregolare. In base alle sue caratteristiche fisiche, il campione è stato interamente creato a base di calce e non con cemento odierno che ha invece una tessitura grande. La porzione più interna della malta è stata delicatamente raschiata fino ad una profondità di circa 0,5-1,5 cm dalla superficie, senza apportare contaminazioni dal frammento del mattone. Sono stati ottenuti in totale 28,3 g di malta e i frammenti restanti sono stati riportati nel sito di origine. Il campionamento è stato realizzato assicurandosi che una minima quantità del campione venisse prelevata dal sito e in quantità sufficienti per eseguire analisi dettagliate.

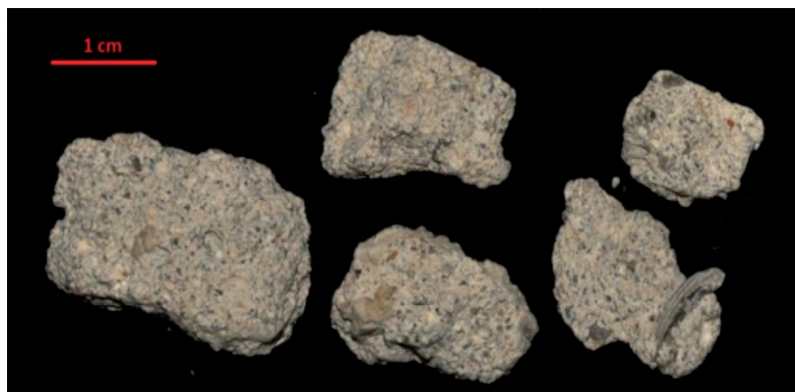


Figura 1. Campioni di malta di calce storica provenienti dalle rovine di una chiesa del XIX secolo.

2.2. Analisi di setacciatura

Circa 16,0 g di campione di malta sono stati attentamente frammentati in pezzi più piccoli e disgregati all'interno di un mortaio in ceramica con pestello in legno. Durante questo processo, non è stato possibile ottenere la polverizzazione dei frammenti delle conchiglie presenti all'interno della malta a causa della loro durezza. Il materiale risultante è stato setacciato mediante USA Standard Testing Sieve ASTM-E-11 Specification, con misure di 4,75; 2,36; 1,18; 0,60; 0,425; 0,25; 0,15 e 0,075 mm. I setacci sono stati agitati utilizzando un agitatore meccanico (US Tyler brand) per circa 5 minuti al fine di ottenere la completa separazione dei campioni frantumati. Ogni frazione è stata etichettata in conformità alla misura dei rispettivi setacci in cui è stata trattenuta. La frazione trattenuta nel recipiente finale, <0,075, mm è stata anche inclusa nelle analisi.

2.3. Digestione con soluzione di acido cloridrico

Le diverse frazioni setacciate sono state riscaldate per 24 ore in stufa a 110°C e pesate separatamente. Ogni frazione è stata inserita in diverse beute Erlenmeyer da 100 ml con all'interno 4 ml di acqua distillata e 30 ml di soluzione 2M di acido cloridrico. Le soluzioni sono state mescolate a temperatura ambiente (29°C) per 5 min, in seguito riscaldate in bagno termico con acqua bollente per altri 15 min e immediatamente filtrate [11]. Il filtrato è stato analiticamente trasferito in beuta da 10 ml e diluito a livello con acqua distillata. Questi campioni digeriti sono stati sottoposti ad analisi di spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS).

2.4. Analisi di spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS)

2.4.1. Preparazione delle soluzioni standard

Le curve di calibrazione sono state costruite a partire da una serie di soluzioni standard di concentrazioni note di calcio (che variano da 0,30 a 1,3 ppm), magnesio (che variano da 0,05 a 1,0 ppm) ferro (che variano da 0,10 a 8 ppm), preparate da una soluzione stock di 1000 ppm (Fluka brand, grado standard d'analisi). I range di concentrazione sono stati selezionati in base a una retta ideale in accordo con la legge di Beer. Dato che gli atomi di calcio e magnesio tendono a interferenza chimica, una percentuale di 5.0% w/v $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ è stata addizionata a ogni soluzione standard come inibitore chimico. La soluzione è in bianco utilizzata durante l'esperienza è stata acqua distillata. Ogni misura di assorbanza è stata eseguita in triplicato [8, 9]. Le lunghezze d'onda utilizzate per gli elementi target sono: 423 nm per il calcio, 285 nm per il magnesio e 248 nm per il ferro. L'assorbanza è stata rilevata da uno spettrofotometro ad assorbimento atomico Shimadzu AA-6300 in miscela gassosa aria-acetilene.

2.4.2. Preparazione delle soluzioni per la frazione di malta sconosciuta

La quantità di calcio nel campione di malta è stata determinata inizialmente mescolando insieme aliquote di 0,20 ml di soluzione stock di digestione di ogni frazione setacciata con 0,50 ml di soluzione di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ al 5.0% in diverse beute di 100 ml. Poiché la concentrazione non rientrava nel range della curva standard, le soluzioni sono state ulteriormente diluite pipettando aliquote di 20 ml in altra beuta da 100 ml. Le letture in assorbanza sono state eseguite in triplicato a 423 nm. Per determinare la quantità di magnesio nel campione, un'aliquota di 1,5 ml di ogni frazione setacciata della malta è stata addizionata con 3,5 ml di soluzione $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ al 5.0% e portata a livello in beute da 100 ml con acqua distillata. Le letture in assorbanza sono state eseguite in triplicato a 285 nm. Infine la quantità di ferro è stata determinata prendendo un'aliquota pari a 1,0 ml da ogni soluzione con il prodotto di setacciatura e diluita fino a livello con acqua distillata in singole beute da 100 ml. L'assorbanza è stata misurata in triplicato a 248 nm.

2.5. Analisi di spettroscopia infrarossa (FTIR)

Una porzione non setacciata del campione di malta, circa l'1-2 % della quantità di KBr, è stata mescolata e macinata insieme alla polvere di KBr. Sono state prese

alcune precauzioni per assicurarsi che la polvere di KBr assorbisse al minimo l'umidità dell'ambiente circostante.

Lo spettro è stato rilevato da spettrofotometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet 6700 e acquisito nel range di frequenze 4000-400 cm^{-1} con risoluzione di 4 cm^{-1} e con 32 scansioni per spettro.

2.6. Analisi con microscopio elettronico a scansione con spettroscopia a dispersione di energia raggi (SEM-EDX)

Il campione per le analisi al SEM è stato preparato macinando una porzione secca e non setacciata della malta poi distribuita su entrambi i lati di un adesivo conduttore fissato ad uno stub di alluminio. Il campione è stato ricoperto d'oro in modo da renderlo più conduttore. Il profilo SEM è stato rilevato da microscopio SEM/EDX JEOL JSM-5310 combinato con Oxford Link Isis in modalità spot profile. Le osservazioni sono state eseguite in modalità back-scattered. La composizione elementare della regione campionata al SEM è stata eseguita dal profilo EDX, con sistema di risoluzione di 62 eV.

2.7. Analisi con analizzatore termogravimetrico (TGA)

Un quantitativo di 6,50 mg di campione di malta non setacciata è stato scaldato dai 25 ai 900°C, ad una velocità di riscaldamento crescente di 10°C/minuto sotto aria in movimento. La percentuale della perdita in peso del campione è stata tracciata in base alla variazione di temperatura. Il termografico è stato registrato in un Mettler Toledo TGA.

3. Risultati e discussione

3.1. Distribuzione dei grani nella malta

Dalle analisi granulometriche è stato possibile ottenere la distribuzione della misura dei grani presenti nel campione della malta storica. La misura dei grani di terra nella malta può influenzare l'adesione ai mattoni e altre caratteristiche di muratura come la compressione, resistenza al taglio o conducibilità idraulica [12]. La Figura 2 mostra la percentuale del peso di ogni frazione trattenuta nei setacci. I frammenti di conchiglia sono evidenti dal setaccio di 4,750 mm e 2,360 mm come mostrato in Figura 3. La frazione ritenuta dal setaccio 4,750 mm è composta da frammenti di conchiglia piuttosto che da ghiaia, pertanto, non è stato possibile, digerendo l'intera malta con l'acido, ottenere il rapporto legante /aggregato [13]. La distribuzione della grammatura è più alta intorno ai 0,600 mm seguito da 1,180 mm misura di setaccio, che significa che il campione è principalmente composto da aggregati di sabbia da grossolani a medi. La frazione nel recipiente (<0,075 mm) è associata al legante ed è principalmente CaCO_3 [14].

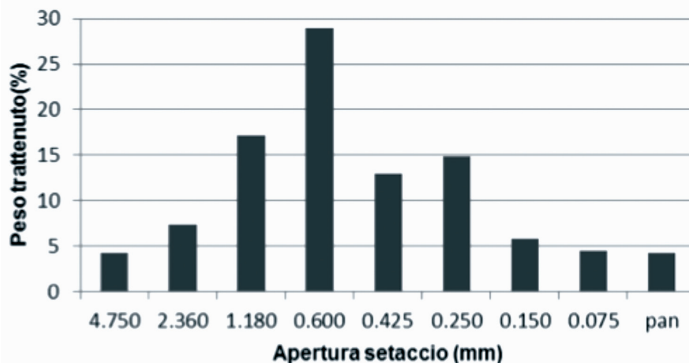


Figura 2. Distribuzione dei pesi in percentuale delle diverse frazioni setacciate del campione di malta storica.

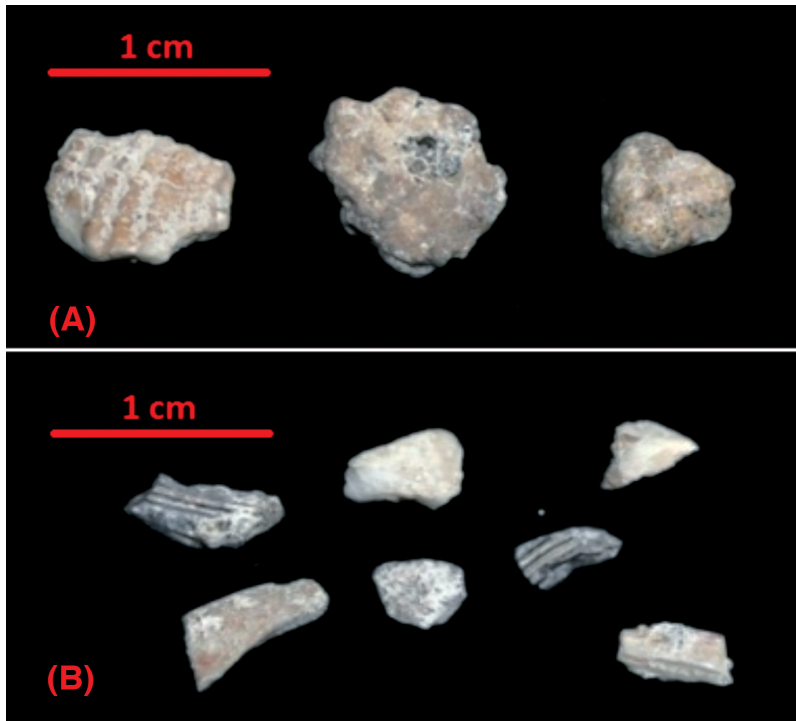


Figura 3. (A) Frammenti di conchiglia trattenuti dal setaccio di 4,750mm, e (B) frammenti di conchiglia con altri minerali trattenuti dal setaccio di 2,360mm.

Il grafico di Figura 4 è un grafico logaritmico che mostra la quantità di campione passato attraverso una data dimensione di maglia (% più fina). I valori per D_{10} di 0,17 mm, D_{30} di 0,43 mm, e D_{60} di 0,90 mm, rispettivamente, sono stati estrapolati dal grafico. Questi sono i valori per i diametri dei grani (D) che corrispondono al 10%, 30% e 60% del campione passato attraverso il setaccio, rispettivamente. Da questi parametri, il coefficiente di uniformità (C_u) è stato calcolato come 5,29 e il coefficiente della curvatura (C_c) pari a 1,21. Dato che C_u è maggiore di 4 e C_c ha un valore compreso tra 1 e 3, il campione di malta è considerato ben distribuito. Questo significa che la misura dei grani è ben rappresentata su un ampio range [15].

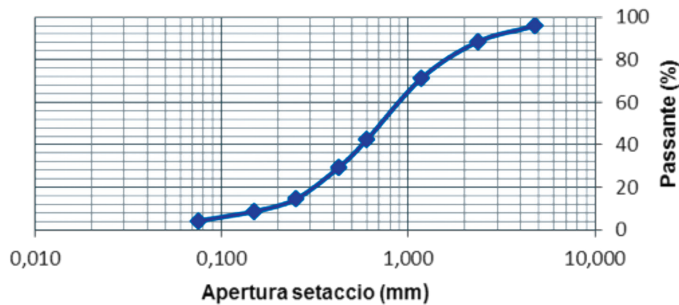


Figura 4. Curva della distribuzione granulometrica del campione di malta storica espressa in percentuale di materiale più fine passante.

3.2. Digestione acida e analisi di spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS)

Le frazioni setacciate sono state digerite separatamente con acido cloridrico per conoscere la distribuzione del calcio, magnesio e ferro nel campione di malta. Poiché le malte sono composte da una miscela di calce e sabbia, le frazioni solubili in acido sono considerate parte del legante, mentre i residui insolubili in acido sono generalmente gli aggregati. La tabella 1 mostra che la quantità di calcio è più alta rispetto al magnesio e ferro. Questo è un risultato atteso poiché il legante è costituito da calce e dovrebbe contenere un alto quantitativo di carbonato di calcio. Le frazioni di 4,750 mm e 2,360 mm hanno un contenuto in calcio dal 10 al 15% dato dalla dissoluzione dei frammenti di conchiglia osservati durante le analisi di setacciatura. Le frazioni di 0,075 mm e quelle trattenute nel recipiente (<0,075 mm), rispettivamente, hanno una percentuale maggiore di calcio (dal 18 al 26%), da cui si deduce che il CaCO_3 è più concentrato nella frazione più fine. La presenza del calcio di circa 4-9% nelle frazioni da 0,150 mm a 1,180 mm, rispettivamente, implica che la calce è uniformemente distribuita nelle diverse frazioni setacciate.

I risultati mostrano inoltre che il magnesio è presente in tracce (<0,480%), pertanto la calce contenuta nella malta è da ritenersi non dolomitica [16]. La quantità di ferro è attribuita alle impurità dei minerali argillosi che sono presenti negli aggregati.

Questo giustifica il perché vi sia un'alta percentuale in ferro (da 1,20 al 2,25%) nelle frazioni che contengono grani di sabbia (da 0,075 mm a 1,180 mm). È anche possibile che piccoli frammenti di laterizio possano essere stati utilizzati come additivi all'impasto e che abbiano contribuito all'incremento del quantitativo in ferro. Inoltre, un'altra possibile fonte di ferro potrebbero essere le fornaci o "horno", utilizzate anche come forni per la combustione delle conchiglie per produrre calce [17].

Tabella 1. Elenco dei risultati ottenuti dall'analisi spettroscopica di assorbimento atomico (AAS) per il contenuto di calcio, magnesio e ferro.

Apertura setaccio (mm)	Massa del campione di malta (g)	Composizione media %		
		Ca	Mg	Fe
4.750	0.6174	10.852	0.056	1.059
2.360	1.0718	15.080	0.146	0.065
1.180	2.5012	5.646	0.258	1.270
0.600	4.2310	4.390	0.223	1.348
0.425	1.8975	5.584	0.475	2.106
0.250	2.1765	5.380	0.440	2.235
0.150	0.8467	8.790	0.471	1.373
0.075	0.6475	18.944	0.211	1.606
< 0.075 (pan)	0.6268	26.082	0.144	0.818

3.3. Caratterizzazione in spettroscopia infrarossa (IR)

Nello spettro IR (Figura 5) sono evidenti i picchi di assorbimento corrispondenti al contenuto di minerali inorganici e eventuali proteine nel campione di malta. I picchi di assorbimento caratteristici per i composti del legante, contenenti principalmente calcite minerale che è composta da CaCO_3 , sono evidenti dal picco intenso per C-O in-plane bending (ν_4) a 712 cm^{-1} e del legame C-O out-of-plane bending (ν_2) a 877 cm^{-1} .

Poiché solo pochi composti organici assorbono fortemente a queste lunghezze d'onda, il picco netto conferma la presenza dei carbonati nel campione.

Inoltre, gli ampi picchi dovuti allo stretching asimmetrico del legame C-O (ν_3) a 1425 cm^{-1} , 1797 cm^{-1} , e 2514 cm^{-1} , rispettivamente, sono anche attribuiti alla presenza di CaCO_3 . Dato che la sabbia è il principale ingrediente delle malte, ci si aspetta che vi siano picchi di assorbimento identificativi per il quarzo. Sono stati rilevati picchi per lo stretching del legame Si-O rispettivamente a 652 cm^{-1} , 786 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . Inoltre, i risultati ottenuti in AAS per le diverse frazioni setacciate hanno mostrato significative quantità di ferro nel campione di malta, la cui presenza è stata anche confermata dalla rilevazione di un picco relativo al bending del legame Fe-O a 536 cm^{-1} identificativo dell'ematite [8, 9].

La sovrapposizione dei picchi di assorbimento comporta delle difficoltà interpretative per altri gruppi minerali, la cui presenza è attesa in quanto le materie prime per produrre le malte contengono diversi minerali inorganici [18].

La possibile presenza di materiale proteico nel campione di malta è stata rilevata dai picchi caratteristici del gruppo amminico che includono bande allargate centrate a 3439 cm^{-1} , attribuite alle vibrazioni stretching del gruppo N-H e a 1627 cm^{-1} per stretching di C=O, rispettivamente [19].

Dato che le proteine presenti, solitamente uova, sono presenti a basse concentrazioni, è probabile che i picchi provenienti dagli altri composti organici nel campione possano interferire nel corretto rilevamento di tali proteine [5]. Ulteriori test qualitativi per proteine dovrebbero essere eseguiti a conferma di queste supposizioni.

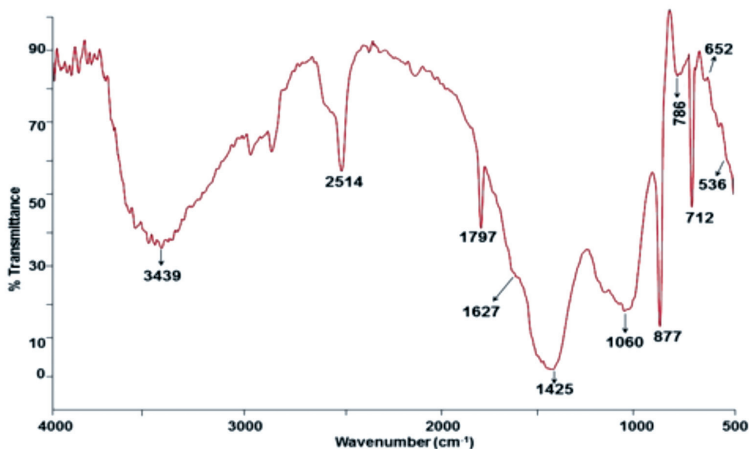


Figura 5. Spettro della regione del medio infrarosso ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) del campione di malta.

3.4. Microstruttura della malta utilizzando microscopio elettronico a scansione e spettroscopia a dispersione di energia raggi x (SEM-EDX)

Il SEM fornisce informazioni sulla misura, tessitura e distribuzione dei grani e dei leganti nel campione di malta. Le analisi delle immagini ingrandite in Figura 6A e 6B mostrano che la malta ha una microstruttura compatta senza grossi pori. I grani, principalmente quarzo, appaiono inglobati nella matrice del campione (Figura 6A). La presenza di quarzo è anche confermata dallo spettro EDX (Figura 6C) che fornisce una percentuale atomica per il Si pari al 2,95% oltre ai quattro elementi più abbondanti relativi all'immagine SEM. La struttura cristallina è stata osservata ad ingrandimento pari a 1,500x (Figure 6B) e fornisce un'analisi dettagliata sulla calcite che costituisce parte del legante [20, 21]. Questo risultato è stato supportato dallo spettro EDX in Figura 6C da cui si vince un'alta percentuale di calcio, pari al 14,82%. Dunque, il campione di malta è essenzialmente composto da calce ed è ricco in calcio. I dati EDX supportano i risultati ottenuti in AAS riguardo il magnesio, che è presente in piccole quantità (0,16%), fattore che conferma la natura non dolomitica della calce.

La tabella 2 riporta in sintesi la composizione in percentuale dei diversi elementi rilevati dallo spettro EDX.

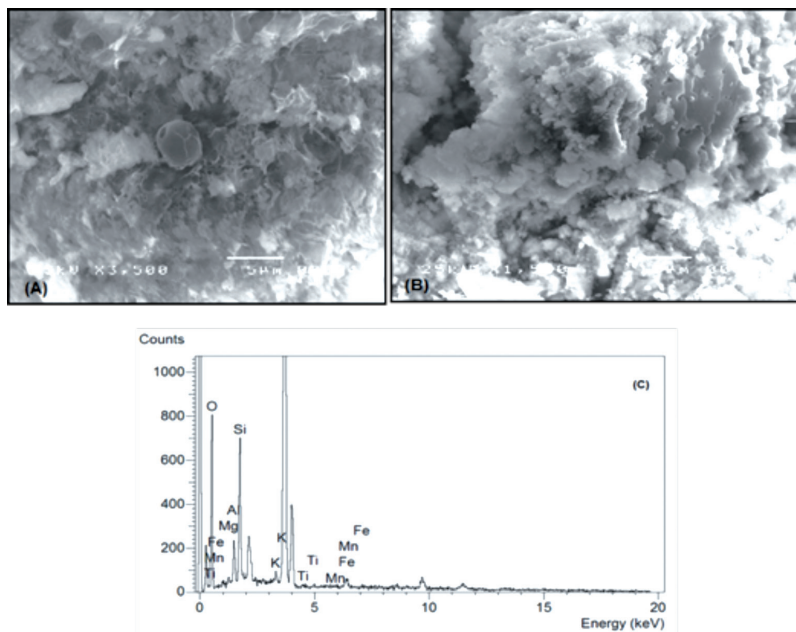


Figura 6. Immagine SEM del campione di malta ad ingrandimento di (a) 3,500x, e di (b) 1,500x. Lo spettro EDX ottenuto da queste immagini è mostrato in (c).

Tabella 2. Elenco della composizione elementare ottenuta mediante EDX.

ELEMENTO	% ATOMICA
O	58.72
C	21.81
Ca	14.82
Si	2.95
Al	0.89
Fe	0.37
K	0.21
Mg	0.16
Ti	0.04*
Mn	0.04*
Total	100.00

*in tracce

3.5. Analisi termiche

L'informazione sulla composizione del legante è stata determinata misurando la perdita in peso del campione di malta ad un'incremento di temperatura fino a 900°C.

Una continua perdita in peso è stata osservata dal termografo (Figura 7) che diventa rilevante tra 790°C e circa 850°C.

Il calo non lineare registrato nella massa del campione è il picco caratteristico relativo alla decomposizione del carbonato di calcio con il rilascio di CO_2 . La perdita di peso tra 200°C e 600°C è data dall'evaporazione dell'acqua chimicamente legata ai composti idraulici, mentre il calo di peso intorno ai 600°C è attribuito alla perdita di CO_2 [22, 23]. Inoltre, la composizione del legante è stata classificata in base al rapporto di $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Il primo grafico mostra che la perdita di peso del campione era maggiore al 2,73% per il range di temperatura dell' H_2O idraulica e il valore massimo della perdita di peso per il range di temperatura della CO_2 era al 24,97%. Quindi, il rapporto $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ è uguale a 9,15. Ciò implica che il campione di malta possiede le proprietà di una tipica calce aerea con carattere poco idraulico. La natura idraulica del campione è supportata dal significativo apporto di ferro nei grani di sabbia come rilevato dall'analisi AAS. Le malte di calce aerea induriscono lentamente all'aria dalla reazione con la CO_2 atmosferica. Il carattere idraulico può essere attribuito alle impurità argillose (come il ferro) durante il processo di combustione della calce, che effettivamente rende più veloce la carbonatazione [24].

Peraltro, dai risultati delle analisi AAS e EDX non è stata rilevata nel legante una significativa quantità di decomposizione di magnesite o dolomite. Questo è dovuto all'assenza di una grande perdita in peso tra 400 e 650°C [25].

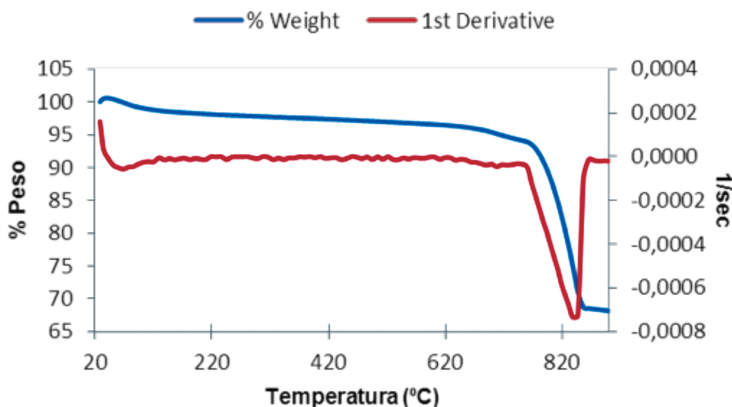


Figura 7. Esame termografico del campione di malta che mostra la perdita di peso all'aumentare della temperatura.

4. Conclusioni

Questo articolo presenta diverse tecniche analitiche che caratterizzano in modo efficiente la composizione di malte di calce storiche nelle Filippine e che servirà come base per rinnovare i restauri e migliorare le strutture costruite in questo periodo. La malta è a base di calce ben distribuita, con frammenti di conchiglie utilizzati come aggregati. Questo implica che la fonte del materiale grezzo può provenire da zone limitrofe alla spiaggia, dato che il sito di prelievo si trova vicino Manila Bay. La sabbia con silicati, quarzo ed ematite rilevati dall'analisi IR e SEM-EDX ha fornito una descrizione su base mineralogica del campione. I composti organici, quali proteine, possono essere addizionati alla miscela di malta. Questo aspetto necessita di ulteriori indagini applicando una tecnica di estrazione proteica. Inoltre, il legante ha tipicamente le caratteristiche di una calce aerea con proprietà idrauliche minime, permettendo una buona carbonatazione. Non sono state rilevate nel campione tracce di cemento Portland; quindi questa è da considerarsi una malta originaria e non soggetta a restauri moderni.

Ringraziamenti

Gli autori vogliono esprimere la loro più profonda gratitudine al generoso supporto da parte del Dipartimento di Chimica di De La Salle University, Manila, Filippine. Le informazioni preziose e la valida assistenza delle persone del Dipartimento di Chimica di seguito citate sono state molto apprezzate: Dr. Glenn Alea, Mr. Michael Ajero, Mr. Irving Chiong and Dr. Maria Carmen Tan.

Note biografiche

Jan-Michael C. Cayme, M.Sc. è professore assistente presso il Dipartimento di Chimica dell'Università De La Salle a Manila e un chimico abilitato nelle Filippine. Ha inoltre conseguito una laurea magistrale in chimica. Attualmente sta completando il suo dottorato di ricerca in Chimica presso l'Università delle Filippine, Diliman. Ha fatto parte dell'Istituto di Cultura filippina dell'Ateneo universitario di Manila, che documenta gli stili architettonici e la storia delle abitazioni e delle strutture del periodo pre-seconda guerra mondiale a Manila. Tra i suoi interessi di ricerca, si cita l'uso delle tecniche chimiche per analizzare la composizione dei materiali dei beni culturali provenienti da chiese storiche e fortificazioni.

Aniano N. Asor, Jr., M.Ed. (chimica) è assistente chimico di laboratorio all'Università De La Salle a Manila e insegnante abilitato nelle Filippine. Ha conseguito diverse lauree in chimica, matematica e scienze. Egli ha conseguito la laurea magistrale in educazione chimica all'Università De La Salle a Manila. I suoi interessi di ricerca si concentrano sulle tecniche analitiche di analisi chimica.

Summary

Detailed scientific research applied to the field of cultural heritage is rarely practiced in the Philippines. This study intends to present a systematic approach to the proper chemical characterization of an old lime mortar sample from a Spanish-era church ruin. The analytical techniques employed were: atomic absorption spectroscopy (AAS), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX), and thermogravimetric analysis (TGA). Results showed that the binder is mostly calcitic, non-dolomitic and air-hardening lime. A slight hydraulic character was observed due to possible clay impurities. Besides the typical sand mixture in mortars, crushed shell fragments were used as aggregates. Possible organic compounds were also identified. The data obtained from this study is very important in understanding traditional building techniques that can enhance heritage conservation work in the Philippines.

Riassunto

Raramente una ricerca scientifica dettagliata applicata al settore dei beni culturali viene praticata nelle Filippine. Questo studio intende presentare un approccio sistematico nella corretta caratterizzazione chimica di un campione di antica malta di calce proveniente dalle rovine di una chiesa dell'era spagnola. Le tecniche analitiche impiegate sono state: assorbimento atomico spettroscopia (AAS), spettroscopia infrarossa (IR), microscopia elettronica a scansione a raggi X e spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDX), analisi termogravimetrica. I risultati hanno mostrato che si tratta di una calce aerea, perlopiù calcitica e non dolomitica. È stato osservato un leggero carattere idraulico a causa di possibili impurità di argilla. Oltre alla miscela di sabbia tipica nelle malte, come aggregati sono stati anche utilizzati frammenti di conchiglie. Sono stati inoltre individuati dei possibili composti organici. I dati ottenuti da questo studio sono molto importanti per comprendere le tecniche di costruzione tradizionali che possono migliorare il lavoro di conservazione del patrimonio nelle Filippine.

Résumé

Aux Philippines, il est rare qu'une recherche scientifique détaillée soit menée dans le domaine des biens culturels. Cette étude présente une approche systématique dans la caractérisation chimique correcte d'un échantillon de mortier de chaux ancien provenant des ruines d'une église de l'époque espagnole. Les techniques analytiques employées ont été les suivantes: absorption atomique spectroscopie (AAS), spectroscopie à infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage à rayons X et spectroscopie à dispersion d'énergie (SEM-EDX), analyse thermogravimétrique. Les résultats ont montré qu'il s'agit d'une chaux aérienne, le plus souvent calcitique et non dolomitique. Il a été observé un léger caractère hydraulique à cause de possibles impuretés d'argile. En plus du mélange de sable, typique dans les mortiers, des fragments de coquilles ont été utilisés comme agrégats. De possibles composés organiques ont également été trouvés. Cette étude a permis d'obtenir des données importantes permettant de comprendre les techniques de construction traditionnelles, qui peuvent améliorer le travail de conservation du patrimoine aux Philippines.

Zusammenfassung

Nur selten kommt eine spezifische, wissenschaftliche auf Kulturgüter ausgelegte Methode in den Philippinen zum Einsatz. Diese Studie soll einen systematischen Ansatz bei der korrekten chemischen Charakterisierung einer Probe von antikem Kalkmörtel ausweisen, die aus den Ruinen einer Kirche aus der spanischen Zeit stammt. Die zur Analyse herangezogenen Techniken waren: Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Infrarotspektroskopie (IR), Elektronische Röntgenmikroskopie und Energie-dispersive Spektroskopie (SEM-EDX), sowie thermogravimetrische Analyse. Die Ergebnisse haben erwiesen, dass es sich um einen überwiegend kalzitischen, nicht dolomitischen Luftkalkmörtel handelt. Es wurde ein leichter hydraulischer Gehalt festgestellt, der durch mögliche Verunreinigung mit Ton bedingt ist. Neben dem für Mörtel typischen Sandgemisch wurden als Zuschlagstoffe zerbrochene Muscheln verwendet. Darüber hinaus wurden mögliche organische Verbindungen festgestellt. Die aus dieser Studie hervorgegangenen Daten waren sehr bedeutend für das Verständnis der herkömmlichen Konstruktionstechniken, wodurch die Arbeiten zur Bewahrung des Baubestands in den Philippinen verbessert werden können.

Resúmen

Una investigación científica detallada aplicada al sector de los bienes culturales se da con rara frecuencia en Filipinas. Este estudio se propone presentar un enfoque sistemático en la correcta caracterización química de una muestra de antigua argamasa de cal procedente de las ruinas de una iglesia de la época colonial española. Las técnicas analíticas aplicadas han sido: espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia infrarroja (IR), microscopia electrónica de barrido con rayos X y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX), así como el análisis termogravimétrico. Los resultados han mostrado que se trata de una cal aérea, predominantemente calcítica y no dolomítica. Se ha observado un ligero carácter hidráulico a causa de posibles impurezas de arcilla. Además de la mezcla de arena típica de las argamasas, como agregados se han empleado asimismo fragmentos de conchas. Además se han detectado posibles compuestos orgánicos. Los datos obtenidos a partir de este estudio han sido muy importantes para conocer las técnicas de construcción tradicionales; dicho conocimiento puede contribuir a mejorar las labores de conservación del patrimonio en Filipinas.

概述

菲律宾境内的文化遗产领域很少采用详细的科学方法。本研究将对西班牙时代教堂遗迹所采用的古石灰砂浆样品进行系统性化学特性调查。调查所采用的分析技术包括：原子吸收光谱（AAS）、红外光谱（IR）、X光能量色散结合扫描电子显微镜分析（SEM-EDX）和热重力分析等。调查结果显示，该遗迹采用了能在空气中固化的石灰浆，成分主要为方解石，云石成分较少。由于砂浆中含有泥土等杂质，该砂浆同时也呈现部分自然固化的特征。砂浆中除了采用传统的黄沙成分，还富集了大量的贝壳碎片。分析中还检测出可能还有部分有机物质。这项调查的结果对了解菲律宾当地的传统建筑技术起到了重要作用，从而完善将来的遗迹保护工作。

Резюме

Редко подробное научное исследование в сфере культурного достояния выполняется на Филиппинах. Эта работа представляет систематический подход в правильном определении химических свойств образца старинного известкового раствора из руин церкви испанской эпохи. Были использованы следующие аналитические методы: атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), инфракрасная спектроскопия (ИКС), сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (SEM-EDX), а также термогравиметрический анализ. Результаты показали, что это - воздушная известь, в основном кальцитовая, а не доломитовая. Были отмечены незначительные гидравлические свойства в связи с возможными примесями глины. Помимо характерной для растворов смеси песка, в качестве наполнителя были использованы также и осколки ракушек. Кроме того, были также выявлены возможные органические соединения. Полученные в ходе этого исследования данные сыграли важную роль для понимания традиционных строительных методов, которые могут улучшить работу сохранения культурного достояния на Филиппинах.