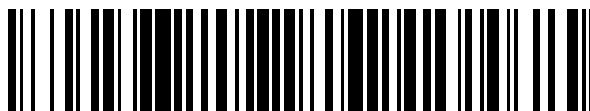


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 043**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C01F 11/02 (2006.01)

C04B 2/02 (2006.01)

C04B 2/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2013 PCT/IB2013/056195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020515**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2013 E 13773400 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2880101**

54 Título: **Un proceso para la síntesis de nanopartículas de Ca(OH)_2 por medio de resinas de intercambio iónico**

30 Prioridad:

30.07.2012 IT RM20120370

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.07.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELL'AQUILA
(100.0%)**

**Via G. Falcone 25
67100 Coppito L'Aquila, IT**

72 Inventor/es:

**VOLPE, ROBERTO;
TAGLIERI, GIULIANA;
DANIELE, VALERIA y
DEL RE, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 623 043 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso para la síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por medio de resinas de intercambio iónico

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por medio de resinas de intercambio iónico.

Estado de la técnica

- 10 En la conservación y consolidación de las superficies arquitectónicas calcáreas se requiere el uso de productos compatibles con los materiales de base originales: el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) es el mejor candidato entre los productos de consolidación y protección gracias al hecho de ser perfectamente ecocompatibles con los sustratos calcáreos tratados, después de la transformación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaCO_3 [1,2]. Sin embargo, los tratamientos de conservación basados en cal comercial se caracterizan por una serie de limitaciones: la falta de completitud en el proceso de carbonatación, la mala profundidad de penetración obtenible, la cantidad excesiva de agua suministrada a las piedras y la alteración cromática de las superficies [3-5]. A fin de obviar dichos inconvenientes, a partir de los primeros años de 2000, en el campo de la conservación de los bienes culturales se han introducido nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con tamaños nanométricos (*nanocal*), usadas con éxito en tratamientos de protección o consolidación de superficies arquitectónicas calcáreas (rellenos, yesos, frescos, pinturas murales, materiales de lápida, etc.) así como en el campo de la desacidificación de papel y madera. Al trabajar con partículas de tamaños nanométricos es posible alcanzar una mayor profundidad de penetración de tratamiento y una mayor conversión de cal-carbonato. Los tamaños nanométricos de las partículas de cal, de hecho, determinan una mayor relación de superficie/volumen, garantizando de este modo una mayor interacción con CO_2 y, por consiguiente, una mejora en el proceso de carbonatación (son más reactivas) [6-11].

- 25 Las nanopartículas de cal se obtienen normalmente por precipitación química añadiendo gota a gota (a una velocidad de aproximadamente 5 ml/min) una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) a una solución de cloruro de calcio (CaCl_2), mantenido este último a una temperatura alta (90 °C o 150 °C, dependiendo del hecho de si CaCl_2 se disuelve en agua o en dioles) [12-13]. Al final de la síntesis, después de aproximadamente 24 horas necesarias para permitir la sedimentación completa de la fase sólida, se observan dos fases distintas: una solución límpida de tensioactivo y un precipitado de color blanco. La suspensión producida se somete después a una serie de lavados [12] con agua desionizada, a fin de retirar el cloruro de sodio (NaCl) que se ha formado después del proceso de síntesis, implicando inevitablemente una pérdida de nanocal y una prolongación de los tiempos de producción. La suspensión obtenida se dispersa después en medios alcohólicos (2-propanol) por las siguientes razones: i) la suspensión alcohólica es mucho más estable que la suspensión acuosa (tiene una velocidad de sedimentación más baja) y esto implica ventajas desde el punto de vista de la aplicación puesto que se reduce el riesgo de formación de lustres blancos sobre la superficie del material tratado [14]; ii) el alcohol tiene propiedades desaglomerantes y, separando las partículas, aumenta sus superficies libres expuestas al contacto con CO_2 favoreciendo de este modo el proceso de carbonatación de la cal [9]. La desaglomeración de los agregados de nanopartículas fomenta además la superación de las limitaciones típicas de los tratamientos a base de cal, ya que las partículas desaglomeradas consiguen penetrar más profundamente dentro de las porosidades del material tratado. Sin embargo, el procedimiento de síntesis que se acaba de describir tiene algunas ventajas: tiempos de síntesis largos, producción específica baja y dificultad para extender el proceso a nivel de escala industrial.

- 45 El documento XP055062000 de VALERIA DANIELE ET AL, "Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: preliminary results" Journal of Culture Heritage, Vol. 13, n.º 1, 1 de enero de 2012, páginas 40-46, divulga el proceso para la síntesis de nanopartículas de hidróxido de calcio, que tienen el tamaño medio de 50 nm por precipitación de cloruro de calcio con hidróxido de sodio en presencia de un tensioactivo. La presente invención difiere en que las partículas de hidróxido se obtienen por la técnica de intercambio iónico.

- 50 El documento GB 1017341A (LAPORTE CHEMICAL) del 19 de enero de 1966 se refiere a un proceso para la producción de compuestos de bario solubles en agua de alta pureza, a partir de bario/sulfuro, particularmente las soluciones acuosas de sulfuro de bario obtenidas por la extracción de agua del clínker resultante de la reducción del tipo coque de baritas.

- 60 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que un proceso de producción basado en el uso de resinas de intercambio iónico supera las limitaciones de los métodos del estado de la técnica, al permitir obtener nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con tamaños menores que 100 nm y sin ningún lavado de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El proceso propuesto funciona además a temperatura ambiente, permite la obtención de una suspensión sin NaCl , se caracteriza por un rendimiento alto, tiempos de producción muy cortos (la *etapa* para producir las nanopartículas termina ya en los primeros 5-10 minutos) y por un fácil aumento de escala a nivel industrial. A fin de hacer una comparación entre los tiempos de síntesis de la técnica propuesta es suficiente pensar que a fin de producir 10 g de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se necesitan 5-10 minutos con respecto a más de 3 horas de la técnica gota a gota descrita anteriormente que, adicionalmente, requiere las fases relacionadas con los lavados. Las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenidas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de

rayos X; esta última técnica, en particular, permite la evaluación de la reactividad de partículas en relación con el proceso de carbonatación.

Antecedentes de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es el proceso de la reivindicación 1; los objetos adicionales se mencionan en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de las figuras

Se adjuntan dos dibujos a la presente invención, que muestran:

Figura 1. Micrografías de MET en muestras W0, obtenidas con el método gota a gota: a-b) partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con tamaños variables entre aproximadamente 300 y aproximadamente 600 nm de lado

Figura 2. Micrografías de MET en muestras WR2, obtenidas por el uso de resinas de intercambio iónico: a-b) partículas simples, formadas regularmente y perfectamente hexagonales, con tamaños medios de lado de aproximadamente 50 nm; c) grupo de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (con tamaños medios de lado comprendidos entre 80 nm y menores que 40 nm) superpuestos de forma ordenada y transparentes al haz incidente de electrones.

Descripción detallada de la invención

El proceso según la invención comprende en primer lugar una reacción en solución acuosa de cloruro de calcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una resina de intercambio aniónico en forma de OH^- y una granulometría comprendida entre 540 y 640 μm , preferentemente de $590 \pm 50 \mu\text{m}$. Como ejemplos de resinas aniónicas pueden mencionarse [Dowex Marathon 550 A; Purolite Purofine PFA200, Amberlite™ IRA458]. La reacción se realiza en agitación durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 10 minutos obteniendo una suspensión que contiene el precipitado y dicha resina. De manera ventajosa, la relación entre la masa de cloruro de calcio en la reacción y la capacidad total de resina usada está comprendida entre 0,5 y 3, preferentemente entre 1 y 2, más preferentemente entre 1,3 y 1,7, y la concentración inicial de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la solución está comprendida entre 1 y 30 g/l, y preferentemente entre 10 y 20 g/l. Después se interrumpe la agitación y se lleva a cabo la separación de resina; de manera ventajosa, la separación de resina se produce por medios mecánicos, preferentemente por medio de un tamiz. Una suspensión de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtiene con granulometría comprendida entre 40 y 80 nm. En una realización adicional, la suspensión que contiene nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se añade con la resina adicional que puede recuperarse después. En otra realización, en la suspensión que contiene nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el agua está reemplazada por un alcohol hasta el 50 %, con referencia al volumen de suspensión. Preferentemente se usa 2-propanol u otros alcoholes.

Ejemplos

Los materiales usados en la síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son: cloruro de calcio dihidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck), resina aniónica fuerte (Dowex Marathon 550 A (OH^-)), alcohol 2-propanol (Merck), agua desionizada (purificada con el sistema Millipore Organex R $\geq 18 \text{ MW cm}^2$)).

Síntesis de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A continuación se describe el procedimiento por el que es posible obtener suspensiones acuosas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el método propuesto (método A). En particular, se muestran en primer lugar los ensayos realizados para evaluar la cantidad óptima de resina que va a usarse en el método, variando la relación de R/C (C: masa equivalente total de cloruros en la solución; R: capacidad total de la resina usada medida en la masa equivalente); en cantidad óptima se quiere decir que la relación de R/C permite producir en tiempos cortos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un bajo contenido residual de cloruros en la suspensión final. El contenido de cloruros en la suspensión puede reducirse adicionalmente poniendo en contacto la suspensión obtenida con la resina en forma de OH^- . En esta segunda fase de proceso se produce nanocal adicional y la capacidad de resina solo se usa parcialmente. La resina usada para esta segunda fase puede volver a usarse después para producir nanocal poniéndola en contacto con soluciones de CaCl_2 .

En comparación, se muestra el procedimiento para obtener nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión acuosa a partir de una solución acuosa de CaCl_2 ($T=90^\circ\text{C}$) por medio de adición gota a gota de una solución acuosa de NaOH (método B).

Método A. A fin de obtener aproximadamente 3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se añaden 50 g de resina aniónica en forma de OH^- a 400 ml de solución acuosa que contiene 6,32 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trabajando a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. Cuando se añade la resina a la solución acuosa de CaCl_2 puede observarse instantáneamente un precipitado turbio de color blanco (atribuible a las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tal como se muestra posteriormente).

A fin de controlar la velocidad de intercambio de resina durante el tiempo se deja el sistema en agitación durante 24 horas; durante el ensayo se realizan recogidas de muestras a intervalos establecidos para controlar la cantidad de cloruros todavía presentes en la solución y la cantidad producida de Ca(OH)_2 . Cuando se interrumpe la agitación, la resina tiende a depositarse rápidamente en el fondo del recipiente que contiene la suspensión de Ca(OH)_2 ; después se separa la resina usando un tamiz con malla de 425 μm .

La cantidad de resina y cloruro de calcio usada en la síntesis se calculó basándose en la capacidad de intercambio (C) de resina (1,1 eq/l). Al principio se usó una relación de R/C igual a 1; la suspensión acuosa de nanopartículas de Ca(OH)_2 obtenida con una relación de R/C=1 se denomina "suspensión WR1".

Mediante el uso del mismo procedimiento de síntesis que se acaba de describir para la relación de R/C=1 se realizaron otras dos síntesis de nanopartículas de Ca(OH)_2 variando la cantidad de resina, 75 g y 90 g, correspondientes a una relación de R/C igual a 1,5 y 1,8, respectivamente; las suspensiones acuosas de nanopartículas de Ca(OH)_2 obtenidas con las relaciones de R/C=1,5 y R/C=1,8 se denominan "suspensión WR2" y "suspensión WR3", respectivamente.

A partir de las suspensiones WR2 y WR3, ya después de 5 minutos, se obtiene una producción de Ca(OH)_2 igual a aproximadamente el 90 % del valor teórico máximo, pero se observa una concentración residual de cloruros en el orden de 300 mg/l (véase la Tabla 2), para reducir además el contenido de cloruros residuales en la solución se procede como sigue.

La suspensión WR2, obtenida a partir de una relación de R/C=1,5 (relación óptima), con el proceso descrito anteriormente, se pone en contacto con 75 g de resina aniónica en forma de OH- y se mantiene en agitación durante 30 minutos (dicho intervalo de tiempo es necesario para controlar la concentración de los cloruros residuales). Después se separa la suspensión de la resina usando el tamiz con malla de 425- μm y se coloca en un frasco cerrado herméticamente; la suspensión final obtenida al final de los dos pasos se denomina WR2b.

La resina usada en el segundo paso intercambia una cantidad muy limitada de cloruros y puede usarse después para producir nanocal poniéndola en contacto con 400 ml de solución acuosa que contiene 6,32 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a fin de volver a iniciar el ciclo de producción; la suspensión obtenida al final de este tercer paso se denomina WR2c. A fin de controlar que la suspensión WR2c sea igual a la WR2 (y entonces el primer y el tercer paso corresponden a una misma condición de funcionamiento), también se evaluó para la suspensión WR2c el contenido residual de cloruros a diferentes intervalos de tiempo. Método B) (método comparativo). A fin de obtener aproximadamente 3 g de nanopartículas de Ca(OH)_2 se prepararon 200 ml de solución acuosa que contenía 8,82 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 200 ml de solución acuosa que contenía 4,80 g de NaOH. La solución acuosa de NaOH, usada como precipitador, se mantiene a la temperatura ambiente de 25 °C, y se añade *gota a gota*, a la velocidad de aproximadamente 3-4 ml/min, a la solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mantenida por medio de un baño térmico a la temperatura de 90 °C. Al final de la síntesis, después de aproximadamente 24 horas necesarias para permitir la sedimentación completa de la fase sólida, se obtuvo una suspensión acuosa de Ca(OH)_2 con un precipitado turbio de color blanco. El precipitado se sometió después a una serie de lavados a fin de retirar el cloruro de sodio (NaCl) que se había formado después del proceso de síntesis; considerando la solubilidad de Ca(OH)_2 en agua (1,65 g/l, T=20 °C [15]), después de los lavados hay una pérdida de Ca(OH)_2 igual a aproximadamente el 28 %. La suspensión final obtenida se indica como W0.

Evaluación de la cinética de intercambio de la resina

A fin de evaluar la velocidad de intercambio de la resina y, por lo tanto, la velocidad de producción de las nanocales, una vez que se ha mezclado la resina con la solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se realizan las recogidas de solución a diferentes intervalos de tiempo y se determina la concentración de los cloruros por medio de cromatografía iónica (Dionex DX-120).

Regeneración de resina

La resina puede regenerarse por medio de una solución de NaOH y volver a usarse. En particular, la resina se vierte en una bureta a la que se añaden 1000 ml de solución de NaOH (1,5 M) a un caudal de 20 ml/min. Al final del proceso, la solución de NaOH recogida se analiza por medio de cromatografía iónica a fin de evaluar el nivel de regeneración de resina.

Caracterización de las nanopartículas de Ca(OH)_2

A fin de analizar la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas, las suspensiones producidas según los métodos A) y B) se caracterizan por medio de la microscopía eléctrica de transmisión MET, depositando 0,2 ml de muestra en una rejilla de cobre.

Una característica importante de las nanocales, ligada a la granulometría y a la morfología, es la reactividad con el dióxido de carbono de aire (carbonatación). A fin de evaluar dicha reactividad, se realizaron análisis de XRD de las

nanocales que se habían sometido a un proceso de carbonatación en aire. La muestra se prepara manteniendo la suspensión de nanocal durante 20' en un baño de ultrasonidos y depositando 0,2 ml de suspensión en un único cristal de silicio. Se realizan las mediciones a fin de observar la posible carbonatación de las nanopartículas en la muestra secada al aire ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 % de H.R.). Cada espectro de difracción de rayos X se procesa por medio de un software Profile Fit (Philips PROFIT v.1.0) y las fases cristalinas se atribuyen mediante tarjetas JCPDS; la relación entre el área subtendida en los picos de CaCO_3 y el área total del espectro es el rendimiento de carbonación definido.

Los ensayos de carbonatación de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se realizaron en suspensiones acuosas como tal y en suspensiones en las que el agua está reemplazada parcialmente por 2-propanol: en particular, cada suspensión se divide en 4 lotes. En cada lote se retiran diferentes volúmenes de agua y se reemplazan por volúmenes iguales de 2-propanol, obteniendo 4 muestras con porcentajes de agua (% en peso) del 100 %, 75 %, 50 % y 25 %, respectivamente. Los ensayos de carbonatación se realizaron usando la muestra WR2, obtenida usando el método A, y la muestra W0, obtenida usando el método B. Las muestras sometidas a los ensayos de carbonatación se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Suspensiones alcohólicas de nanocales con diferentes % de agua.

Método de síntesis	Suspensión	R/C	% en peso
Método A	WR2 ₁₀₀	1,5	100
	WR2 ₇₅		75
	WR2 ₅₀		50
	WR2 ₂₅		25
Método B (método comparativo)	W0 ₁₀₀	--	100
	W0 ₇₅		75
	W0 ₅₀		50
	W0 ₂₅		25

Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra las características de las suspensiones acuosas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenidas según la técnica mostrada, en el intervalo de tiempo comprendido entre 0,5 y 5 minutos de intercambio con resina. En particular, para cada suspensión se muestran la cantidad de resina usada, la disminución porcentual de cloruros (ΔCl), el valor residual de cloruros y la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido.

Tabla 2. Características de las suspensiones acuosas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producidas con el método A entre 0,5 y 5 minutos, en relación con la resina usada, el contenido residual de cloruros y con la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido después de 5 minutos de intercambio.

Suspensión	Cantidad de resina (g)	R/C	DCI a los 0,5' (%)	ΔCl a los 5' (%)	Cloruros residuales después de 5' (mg/l)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido después de 5' (g)
WR1	50	1	-77,2	-80,7	1355	2,4
WR2	75	1,5	-91,9	-95,2	335	2,8
WR3	90	1,8	-91,2	-95,8	280	2,8
WR2b	75	1,5	-99,8	-99,8	12	2,9

Finalmente, el análisis de cloruros en la suspensión WR2c permitió detectar valores análogos a los obtenidos en el caso de la suspensión WR2 dado que confirma la posibilidad de hacer cíclico el proceso de "dos etapas". Las micrografías de MET, mostradas en la Figura 1, muestran nanopartículas hexagonales y formadas regularmente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizadas con el método B (suspensión W0); las nanopartículas simples tienen tamaños medios de lado comprendidos entre 300 y 600 nm [2, 10, 11]. En la Figura 2 se muestran las microfotografías de MET relacionadas con la muestra WR2; en particular, se observan con tamaño medio de lado generalmente más pequeño que 50 nm. En las Figuras 2a-b) se muestran partículas aisladas: estas partículas formadas regularmente y perfectamente hexagonales tienen tamaños de aproximadamente 50 nm. En la Figura 2c) se muestra un grupo de partículas con tamaños comprendidos entre 80 nm y menores que 40 nm; en particular, es posible señalar que estas partículas, superpuestas de manera ordenada, son tan finas que resultan transparentes al haz incidente de electrones.

Después, a partir de la comparación de las microfotografías resulta que, con el método propuesto, se producen nanocales que tienen tamaños menores en aproximadamente un orden de magnitud con respecto a las nanocales producidas con el método de gota a gota tradicional.

- 5 En cuanto a las mediciones de carbonatación, realizadas con el análisis de XRD, la Tabla 3 muestra los resultados obtenidos, comparando los valores de *rendimiento* de las muestras WR2 y W0 con diferentes porcentajes de agua.

Tabla 3. Valores de *rendimiento* de la carbonatación de nanopartículas en las muestras WR2 y W0, al variar el porcentaje de agua en la suspensión

Suspensión obtenida con el método A	<i>rendimiento</i>	Suspensión obtenida con el método B (método comparativo)	<i>rendimiento</i>
WR2 ₁₀₀	85 %	W0 ₁₀₀	50 %
WR2 ₇₅	90 %	W0 ₇₅	80 %
WR2 ₅₀	80 %	W0 ₅₀	35 %
WR2 ₂₅	10 %	W0 ₂₅	10 %

- 10 Mediante la comparación de los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas con el método A) y B) o con los que pueden encontrarse en la bibliografía [2, 10, 11], es posible señalar, usando la resina aniónica, cómo pueden alcanzarse valores de carbonatación significativamente más altos. La reacción de carbonatación se produce entre el CO₂ gaseoso en aire y el hidróxido de calcio, por ejemplo, cuando las nanopartículas según la invención se usan en el tratamiento de materiales calcáreos. Los ensayos de carbonatación y, por lo tanto, la reactividad de las nanopartículas producidas, se introdujeron para un control indirecto sobre los tamaños de las propias nanopartículas.
- 15 Se observaron valores de rendimiento mayores que el 80 % para las nanocales producidas con el método propuesto. El valor del 10 % obtenido en las muestras caracterizadas por un porcentaje de agua (W) del 25 % está probablemente correlacionado con la evaporación rápida del disolvente (solo de aproximadamente 20' con respecto a aproximadamente 120' observada para las otras muestras) y con el valor relativamente bajo de humedad relativa (40 % de H.R.) que atenúa las diferencias de reactividad ligadas al tamaño de las partículas.

- 20 Las suspensiones de nanocal obtenidas a partir del proceso basado en el uso de resinas de intercambio iónico, en última instancia, muestran características definitivamente mejores que las que se producen mezclando lentamente una solución acuosa de NaOH en una de CaCl₂ en términos de tamaños de las partículas, morfología y reactividad.

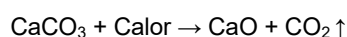
- 25 Además, el uso de la resina permite producir, en unos minutos, las mismas cantidades de nanocal, pero reduciendo considerablemente el tiempo de síntesis, incluso gracias al hecho de que no se necesitan operaciones adicionales para retirar los productos de reacción. Finalmente, la posibilidad de regenerar y volver a usar la resina para nuevos procesos de síntesis garantiza optimizar el proceso y un sencillo aumento de escala de la planta para la producción de Ca(OH)₂ nanométrico con costes reducidos.

30 Campos de aplicación

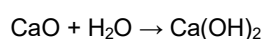
- 35 La nanocal sintetizada puede usarse en el campo de la restauración y conservación de los bienes culturales, (frescos, rellenos, pinturas murales, superficies arquitectónicas), así como en la desacidificación de papel y madera, tal como se muestra en la bibliografía mencionada. En particular, la posibilidad de producir mayores cantidades de nanopartículas de cal podría permitir la ampliación de los campos de aplicación de dicho sistema para producir cementos innovadores, producidos por mezclas de nanocal con sílice pirógena; los primeros resultados se han propuesto recientemente [16].

- 40 La nanocal podría constituir además la materia prima para producir carbonatos de nano-calcio a partir solo de soluciones de cloruro de calcio en lugar de caliza natural. Se tiene en consideración el procedimiento tradicional para producir carbonato de calcio, que comprende las siguientes operaciones:

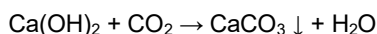
- 45 ➤ Hallazgo de materias primas y eliminación de impurezas
➤ Calcinación a 1010 °C de carbonato de calcio, con la consiguiente formación de óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO₂)



- 50 ➤ Adición de agua para formar cal hidratada



➤ interacción entre la cal hidratada formada y el CO₂ capturado, con la consiguiente formación de carbonato de calcio en la forma de partículas nanométricas



el uso de nanocal como materia prima para la formación de carbonato de calcio determina un ahorro de energía y una reducción de las emisiones de CO₂.

Las nanopartículas de Ca(OH)₂ obtenidas a partir del proceso de la invención resultan con tamaños considerablemente menores con respecto a las producidas con el proceso de gota a gota a partir de soluciones acuosas (de hecho, se pasa de partículas con tamaños medios de lado en el orden de 300-600 nm a partículas con tamaños medios de lado variables entre 80 y 40 nm). Además, las nanocales producidas con el método propuesto tienen espesores tan finos que resultan transparentes al haz incidente de electrones. Los tamaños reducidos implican una mayor reactividad tanto en relación con el proceso de carbonatación como con la interacción con otros posibles compuestos. Uso de nanocales. La cal sintetizada puede usarse en el campo de la conservación de los bienes culturales, en particular, en la restauración de frescos, rellenos, pinturas murales o la protección y consolidación de superficies de los materiales de lápida de interés arquitectónico; el uso de nanopartículas de Ca(OH)₂ puede interesar a campos tales como la desacidificación de papel y madera, tal como se muestra en la bibliografía mencionada. Además, la posibilidad de producir mayores cantidades de nanocal podría permitir la ampliación de los campos de aplicación de dicho sistema para producir cementos innovadores, producidos por mezclas de nanocal con sílice pirógena. La nanocal, finalmente, podría constituir la materia prima para la producción de carbonatos de nano-calcio, a partir solo de soluciones de cloruro de calcio en lugar de caliza natural.

Ventajas asociadas a la invención

Con el proceso de la presente invención se obtiene una reducción considerable del tiempo de síntesis, es posible trabajar a temperatura ambiente, existe un aumento en el rendimiento específico, es posible un aumento de escala sencillo al nivel de la producción industrial. Las nanopartículas obtenidas son cristalinas, formadas regularmente, hexagonales y con granulometría fina y homogénea. Las ventajas adicionales están ligadas a la simplificación en el proceso para separar y recuperar las nanocales con la consiguiente reducción de coste adicional.

Referencias

- [1] L. Dei, B. Salvadori, Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of cultural heritage* 7 (2006), págs. 110-115.
- [2] V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, The nanolimes in Cultural Heritage conservation: characterisation and analysis of the carbonatation process, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), págs. 294-301.
- [3] C. Arcolao, Trattamento all'acqua di calce, En: *Tecniche di restauro architettonico*, tomo II, P. B. Torsello, UTET, Torino, 1996, 698-699.
- [4] M. G. Vinardi, M. H. Cully, A. Brunetto, La reversibilità nel restauro. Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca, En: *XI National Congress Scienza e Beni Culturali: "La Pulitura delle Superfici dell'Architettura"*, Bressanone, 1-4 Luglio, XIX, 2003, págs. 399-405.
- [5] P. Sten, Lime Water Consolidation, ICCROM, 1981, 53-61.
- [6] J. Pianski, K. Brümmer, G. Ziegenbalg, Nano-particles for stone conservation-state of the art, characteristics and recent developments, En: *Stonecore - "Recent progress in the consolidation of calcareous materials"*; Litomyšl, República Checa, 21-22 abril 2010.
- [7] P. López-Arce, L. Gómez, L. Pinho, ME. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques, *Materials Characterization*, 61 (2010), págs. 168-184.
- [8] P. Baglioni, R. Giorgi, Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, *Soft Matter*, 2 (2006), págs. 293-303.
- [9] Z. Slížková, M. Drdáký, C. Moreau, D. Frankeová, L. Nosál, Consolidation of porous limestone with suspensions of calcium hydroxide nano-particles in alcohols, En: *Stonecore - "Recent progress in the consolidation of calcareous materials"*; Litomyšl, República Checa, 21-22 abril 2010.
- [10] V. Daniele, G. Taglieri, Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness, *Journal of cultural heritage* 11 (2010), págs. 102-106.
- [11] G. Taglieri, V. Daniele, R. Quaresima, R. Volpe, Influence of the Nanolime Suspension Concentration on the Effectiveness of Stone Conservative Treatments, *Special Topics on Materials Science and Technology: An Italian Panorama*, D. Acierno, D. Caputo, R. Cioffi, A. D'Amore Eds., Brill Publisher, Leiden - Boston 2009, ISBN 978-90-04-17224-1, 359-365.
- [12] M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, *Langmuir* 17 (2001), págs. 4251-4255.
- [13] B. Salvadori, L. Dei, Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols, *Langmuir* 17 (2001) 2371-2374.
- [14] E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, et al., A review of selected inorganic

consolidants and protective treatments for porous calcareous materials, *Rev Conserv.* 4 (2003), págs. 13-25.

[15] R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill, Nueva York (1998), págs. 2-122.

[16] V. Daniele, G. Taglieri, A. Gregori, R. Volpe, New nano-cementing materials, *Proc. of XVIII International Workshop "The New Boundaries of Structural Concrete"* ACI Italy Chapter, Ancona, Italia, septiembre 15-16, 2011

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de nanopartículas de Ca(OH)_2 que comprende las siguientes operaciones:
 - 5 a. reacción en solución acuosa de cloruro de calcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una resina aniónica en forma de OH^- y granulometría comprendida entre 540 y 640 μm en agitación durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 10 minutos, obteniendo de este modo un precipitado y una solución que contiene dicha resina;
 - 10 b. interrupción de la agitación, separación de la resina precipitada después de la interrupción de la agitación y la obtención de una suspensión de nanopartículas de Ca(OH)_2 con granulometría comprendida entre 40 y 80 nm.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la relación entre la masa de cloruro de calcio en la reacción y la capacidad total de la resina usada está comprendida entre 0,5 y 3, preferentemente entre 1 y 2, más preferentemente entre 1,3 y 1,7.
- 15 3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que en dicha reacción la concentración inicial de la solución I de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está comprendida entre 1 a 30 g/l y preferentemente entre 10 y 20 g/l.
- 20 4. El proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en dicha operación b) dicha separación se produce por vía mecánica.
5. El proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resina adicional se añade a dicha suspensión de dicha operación b).
- 25 6. El proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en dicha operación b) en dicha suspensión el agua está reemplazada hasta el 50 % por un alcohol, refiriéndose dicho porcentaje al volumen total de la suspensión.

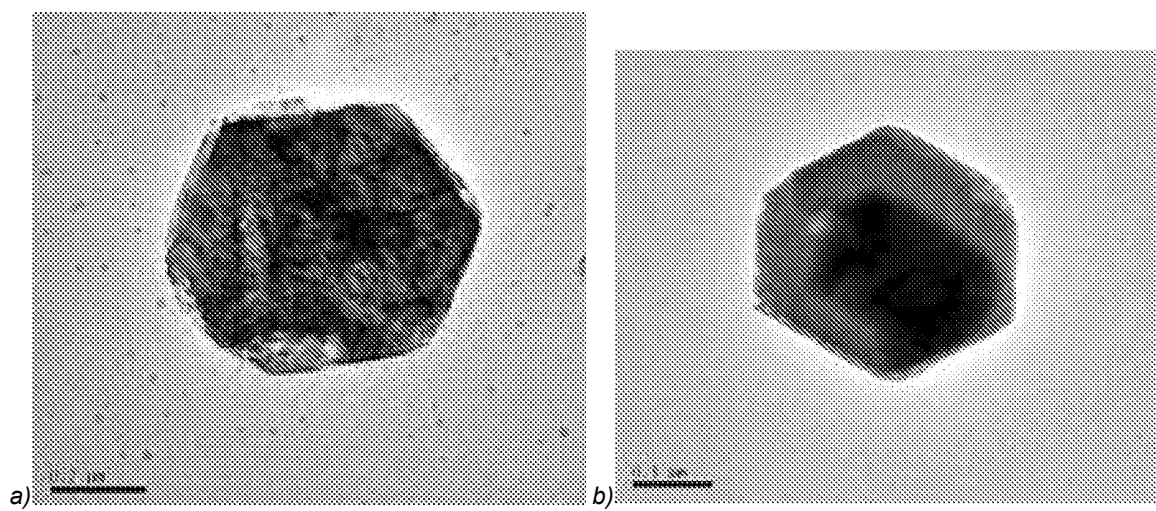


Figura 1

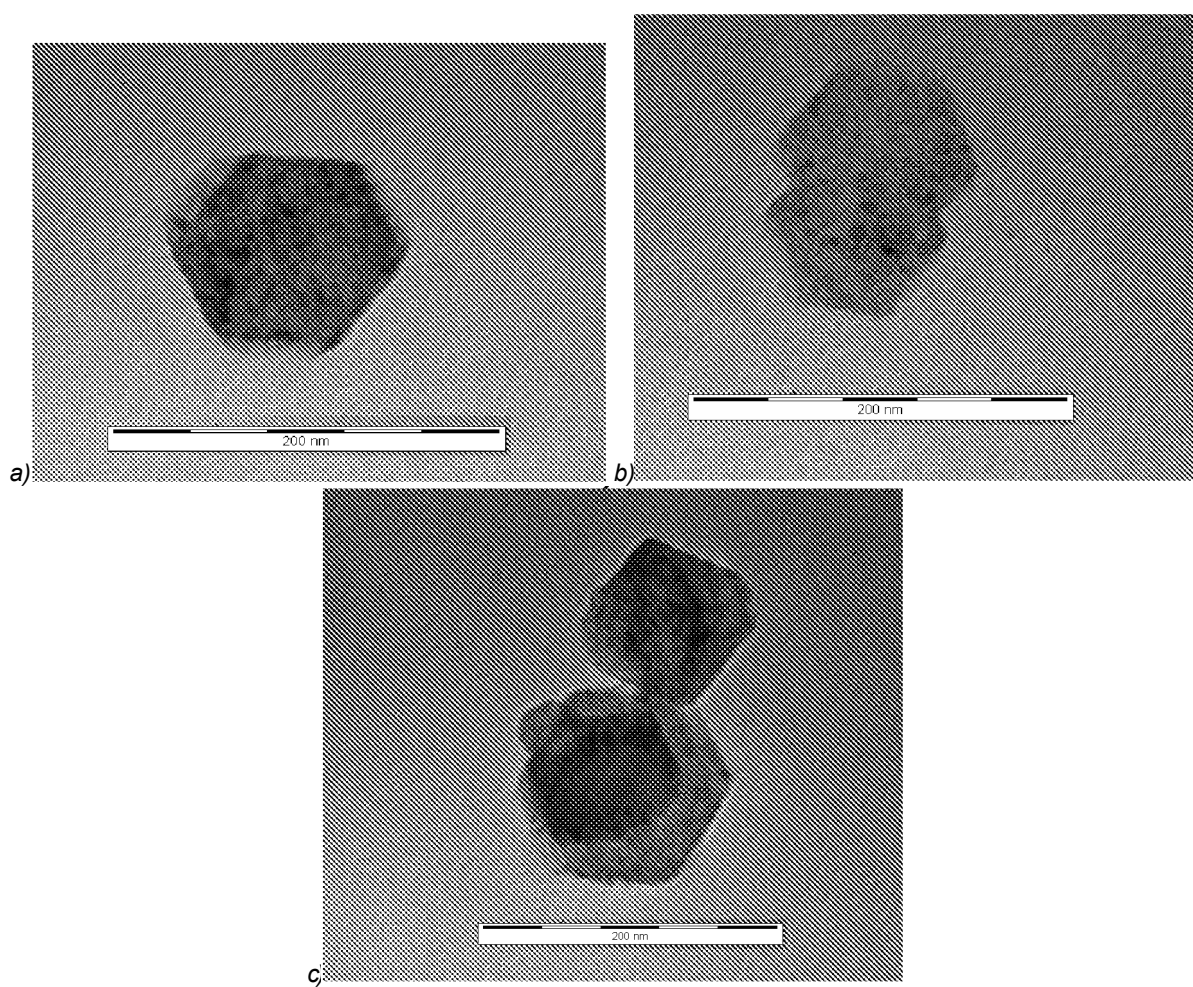


Figura 2