

Comportamiento Cristalino de Nanopartículas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en Condiciones de Alta Humedad Relativa

/ LUZ STELLA GÓMEZ-VILLALBA (1,*), PAULA LÓPEZ-ARCE (1), MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO (1), RAFAEL FORT (1)

(1) Instituto de Geología Económica IGE (CSIC-UCM) Calle José Antonio Nováis 2. CP 28040, Madrid (España)

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación estructural, y morfológica de una solución coloidal de nanopartículas de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) expuestas a una humedad relativa del 90% durante 7, 14, 21 y 28 días.

La formación de carbonato de calcio a partir de portlandita se ve favorecida por su estructura cristalina con redes estratificadas de empaquetamiento hexagonal.

La reacción de carbonatación a partir de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para obtener carbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) depende de la presencia de CO_2 en el ambiente y está basada en la reacción (1)



Se muestra aquí un estudio de la estabilidad de los diferentes polimorfos de carbonato de calcio formados como resultado del proceso de carbonatación. Además, dicho proceso influye en la variación del tamaño de dominio cristalino, el tamaño de partícula y la determinación del comportamiento de los parámetros de celda como resultado de la exposición durante un período de tiempo a una atmósfera altamente húmeda.

Los resultados obtenidos pueden ser aplicados en procesos de biomineralización, en estabilidad de hormigones y cementos Portland para su uso en arquitectura, en la industria del papel, industria farmacéutica o en morteros y pinturas (Ambrosi et al 2001).

La cal se ha utilizado desde tiempos históricos como producto consolidante para mejorar la cohesión en materiales altamente porosos (Ashurst & Dimes 1990). El desarrollo en los últimos años de la nanotecnología y la nanociencia y el interés que suscitan, se basa en que a escala nanométrica el comportamiento

de los materiales se ve modificado como resultado de la reducción del tamaño (Cademartiri y Ozin 2009).

La utilización de nanopartículas de hidróxido de calcio se ha convertido en una alternativa para mejorar la consolidación en rocas de patrimonio cultural (Rodríguez Navarro 2005, López-Arce 2009, Danielle et al 2010).

Sin embargo, dadas las características de los productos utilizados, se hace necesario un completo estudio del comportamiento cristalino de las nanopartículas bajo agentes externos como la humedad relativa y el tiempo de exposición, incluyendo sus transformaciones de fase y los cambios morfológicos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una solución coloidal basada en nanopartículas de hidróxido de calcio dispersas en alcohol isopropílico (calosil®) fue depositada en una cámara climática cerrada a una humedad relativa del 90%, sin flujo extra de CO_2 , a una temperatura constante de 20°C y sin presencia de aditivos.

La solución precursora fue caracterizada mediante la combinación de las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones.

La determinación de las fases cristalinas fue llevada a cabo mediante la comparación con las bases de datos JCPDS. Información cristalográfica acerca de las fases cristalinas, tales como el cálculo de los parámetros reticulares, modificaciones en su factor de estructura, al igual que la evaluación de los parámetros e índices de bondad del ajuste se obtuvieron mediante el ajuste Rietveld utilizando el programa Fullprof. La determinación del tamaño

de dominio cristalino (TDC) se realizó utilizando el método de Scherrer teniendo en cuenta los principales máximos de difracción de cada una de las fases.

Las técnicas de difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión (TEM) complementaron los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La solución de partida consiste de nanopartículas desagregadas, no orientadas con un tamaño homogéneo de partícula (104 ± 30 nm), constituidas por cristales tabulares de hábito hexagonal. Al exponer la solución a un ambiente de alta humedad (90%RH), los cristales iniciales de portlandita sufren una modificación en el tamaño y una transformación de fase como consecuencia de la exposición constante a esta humedad relativa.

Después de 7 días se produce carbonatación total de las nanopartículas, generándose cristales de calcita (150 nm).

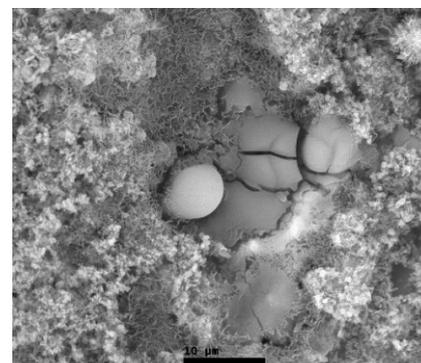


Fig 1. Imagen ESEM de la solución a 90% de humedad relativa después de 14 días de exposición.

La presencia de una atmósfera altamente húmeda, hace que la calcita desarrollada sea inestable y que además se generen otro tipo de carbonatos de calcio entre 14 y 21 días.

palabras clave: Nanopartículas, Carbonatación, Transformaciones de fase, Polimorfos de Carbonato de Calcio.

key words: Nanoparticles, Carbonation, Phase transformations, Calcium Carbonate Polymorphs.

resumen SEM 2010

* corresponding author: luzgomez@geo.ucm.es

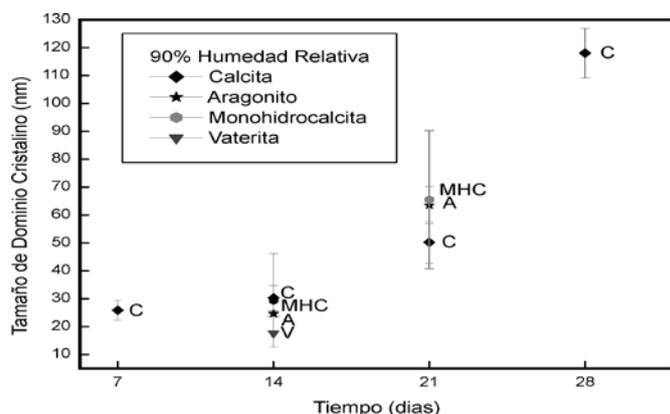


fig. 2. Evolución del TDC (nm) de los polimorfos de carbonato de calcio, Calcita (C), Aragonito (A), Vaterita (V), y Monohidrocalcita (MHC) con el tiempo de exposición (días) a 90% de humedad relativa.

Los análisis de DRX, ESEM (Fig. 1) y TEM indican que algunos carbonatos son hidratados y otros anhidros. Inicialmente, se forma carbonato de calcio amorfo y una variedad más cristalina con una molécula de agua, monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Asociados a la calcita, dentro de los polimorfos anhidros de carbonato de calcio, en baja proporción cristaliza aragonito, y en mayor cantidad vaterita. Tanto la vaterita como el aragonito son inestables durante el tiempo de exposición.

Después de 28 días, se obtienen nanopartículas no agregadas de calcita con un tamaño de $285 \pm 154 \text{ nm}$.

El tamaño de dominio cristalino (TDC) calculado a partir de los difractogramas de rayos-X, sufre modificaciones con la humedad relativa y con el tiempo de exposición. Después de 7 días, el TDC (Fig. 2) de la calcita es de 25 nm. Pasados 28 días ha alcanzado un valor de 120 nm.

Dicho incremento en el TDC también ha sido comprobado en los otros carbonatos de calcio que están presentes a lo largo del tiempo de exposición como es el caso del aragonito (A) y de la monohidrocalcita (MHC) (Fig 2).

A partir del análisis del TDC y del tamaño de partícula se ha deducido que como consecuencia de la humedad relativa y el tiempo se produce un incremento en ambos parámetros.

De igual manera, como resultado del tiempo de exposición a una atmósfera de 90% de humedad relativa, los parámetros de la celda unitaria obtenidos mediante el ajuste Rietveld, de todos los polimorfos han disminuido (Fig 3).

El ajuste Rietveld obtenido a partir de los patrones de difracción de rayos-X, a los 28 días de exposición ha confirmado su estructura cristalográfica obteniéndose los parámetros de celda $4,987(4) \text{ \AA}$, $4,987(4) \text{ \AA}$, $17,056(2) \text{ \AA}$, los

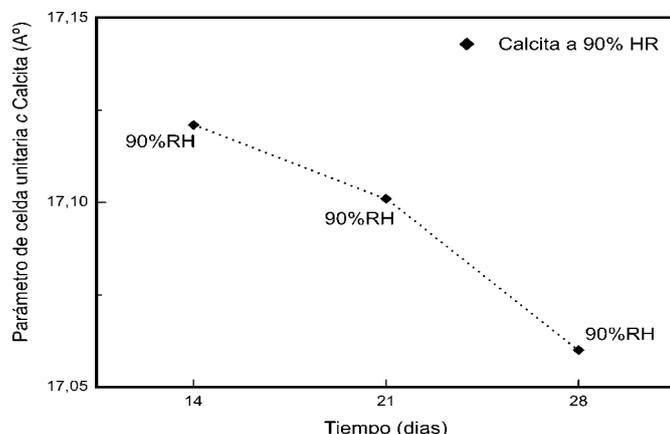


fig. 3. Evolución del parámetro de celda c (Å) de la calcita con el tiempo de exposición (días) en la solución expuesta a 90% de humedad relativa.

cuales son muy similares al patrón de referencia de Swanson y Fuyat (1953) (JCPDS 05-0586, $a=b=4,989 \text{ \AA}$, $c=17,06 \text{ \AA}$). La evidente disminución en el parámetro reticular de la calcita en función del tiempo a escala nanométrica (Fig 3) está asociada a un incremento tanto en el tamaño de dominio cristalino (Fig 2) como en el tamaño de partícula.

En este comportamiento se ven implicados varios factores como las reacciones químicas de reacomodación de los átomos a nanoescala (Cao 2004), la modificación de la energía libre de Gibbs (Cademartiri et al 2009) y la expulsión del agua residual durante la carbonatación.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al programa GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) y al programa Consolider-Ingenio 2010 (CSD2007-2008) del Ministerio de Innovación y Ciencia de España. Se agradece igualmente al grupo de investigación UCM "Alteración y Conservación de los Materiales Pétreos del Patrimonio (ref. 92-1349) y a los contratos JAE-Doc CSIC de L.S. Gómez-Villalba y P. López-Arce.

REFERENCIAS.

- Ambrosi, M., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., Baglioni, P. (2001): Colloidal particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir*, **17**, 4251-4255.
- Ashurst J. & Dimes F. (1990): The cleaning and treatment of limestone by the lime method. In *Conservation of Building and Decorative Stone*, **2** 169-184.
- Cao, G. (2004): Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, properties and applications, Imperial College press. 448p.
- Cademartiri, L., Ozin, G.A., Lehn, J.M. (2009): Concepts of nanochemistry Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim. 269p.
- Goldstein, A.N., Echer, C.M., Alivisatos, A.P. (1992): *Science*, **256**(5062), 1425-1427.
- Daniele, V. & Taglieri, G. (2010): Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness, *J. Cult. Herit.*, **11**, 102-106.
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L.S., Pinho, L., Fernández-Valle, M.E. Álvarez de Buergo M., Fort, R. (2010): Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques. *Mater. Charact.*, **61**, 168-184.
- Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Ortega-Huertas, M., Hansen, E. (2005): Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Implications in Cultural Heritage Conservation. *Langmuir*, **21**, 10948-10957.
- Swanson, H.E. & Fuyat, R.H. (1953): NBS circular 539, II 51, en *Journal of Compounds of powder diffraction standards (JCPDS)*.