

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 124**

21 Número de solicitud: 201931008

51 Int. Cl.:

**C04B 28/26** (2006.01)

**C04B 14/04** (2006.01)

**C04B 18/24** (2006.01)

**C04B 18/04** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**19.11.2019**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.05.2021**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**03.02.2022**

Fecha de concesión:

**02.03.2022**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**09.03.2022**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE JAÉN (75.0%)  
Campus Las Lagunillas, S/N  
23071 Jaén (Jaén) ES y  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (25.0%)**

72 Inventor/es:

**ELICHE QUESADA, Dolores;  
RUIZ MOLINA, Sara;  
PÉREZ VILLAREJO, Luis;  
CASTRO GALIANO, Eulogio;  
SÁNCHEZ SOTO, Pedro José y  
GALLARDO LÓPEZ, Cristina**

54 Título: **Utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, material obtenido y usos del mismo**

57 Resumen:

Utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, material obtenido y usos del mismo. El objeto de la invención es un procedimiento de utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, así como los materiales obtenidos y usos de los mismos. Mediante el procedimiento de la invención se consigue la obtención de espumas rígidas que precisamente aprovechan esta característica de alta porosidad para sus aplicaciones. El empleo de polvo de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio posee ventajas importantes respecto al estado de la técnica. El subproducto al igual que las cenizas de cáscara de arroz se presentan en polvo con tamaño de partícula adecuado para la síntesis de la espuma rígida geopolimérica.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 827 124 B2

## DESCRIPCIÓN

### Procedimiento para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, material obtenido y usos del mismo

5

#### SECTOR DE LA TÉCNICA

Las espumas rígidas geopoliméricas obtenidos con esta tecnología se pueden aplicar en campos diversos, como son aeronáutico y aeroespacial, fundición y metalurgia, construcción, gestión de residuos, patrimonio cultural y muchos más. Otras aplicaciones de interés para  
10 aprovechamiento de la microestructura porosa de los materiales obtenidos son como aislantes acústicos (paneles, piezas intermedias, etc.), cementos ligeros, aplicaciones en medio ambiente y biotecnología (por ejemplo, como sustratos rígidos para cultivos), inmovilización de materiales tóxicos, adsorción de líquidos residuales (por ejemplo en Minería), y depuración de aguas residuales, en Farmacia y Cosmética (como soportes para sustancias desodorantes  
15 y ambientadores), obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos, barreras térmicas, ornamentación y decoración en diseño de interiores, con uso en encimeras, etc.

El objeto de la invención es un procedimiento de utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, así como los  
20 materiales obtenidos y usos de los mismos.

#### ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales geopoliméricos o geopolímeros son aglomerantes inorgánicos que comenzaron a conocerse en los años 70 del siglo pasado como nuevos materiales con  
25 aplicaciones muy interesantes [J. Davidovits, *Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers*, IUPAC International Symposium on Macromolecules 1976, Topic III, New Polymers of high stability, Stockholm]. En su origen, se referían a investigaciones que resultaron de la reacción del caolín calcinado (metacaolín) en medio básico, con alto pH, empleando disoluciones de elementos alcalinos o  
30 alcalinotérreos, dando lugar así a la formación de una nueva clase de polímeros de aluminosilicatos que consolidaban o fraguaban como un cemento [J. Davidovits, J. Therm. Anal. 37, 1991, 1633-1656; J. Davidovits, M. Davidovits, N. Davidovits, *Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained*, US Patent US5342595; J. Davidovits, Proc. First Int. Conf. on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ucrania, 1994, pp.  
35 131-149.; J. Davidovits, *Geopolymer. Chemistry and Applications*, 3ª edición, Institut

Geopolymer, Saint-Quentin, Francia, 2008, 585 págs.]. El prefijo “geo” para denominarlos se seleccionó para simbolizar su relación con ciertos materiales geológicos, como la piedra natural o los minerales.

- 5 En la actualidad, “geopolímeros” se considera un término general que describe una amplia variedad de materiales inorgánicos y materiales compuestos o composites, sin limitadas restricciones a su contenido en sílice y alúmina, definiéndose como “vidrios de aluminosilicato obtenidos a baja temperatura”, “hidrocerámicas”, “cementos poliméricos inorgánicos” e incluso como “cerámicas unidas por álcalis” (*alkali bonded ceramics*) [P. Benito, C. Leonelli, V. Medri, A. Vaccari, *Geopolymers: a new and smart way for a sustainable development*, Appl. Clay Sci. 73, 2013, 1]. Una definición de los materiales geopolímeros es la que los considera como esencialmente aluminosilicatos activados con disoluciones alcalinas, excluyendo cualquier otro material activado por álcalis y que deben ser clasificados aparte [J. Davidovits, Geopolymer. Chemistry and Applications, 3ª edición, Institut Geopolymer, Saint-Quentin, Francia, 2008, 585 págs.; P. Benito, C. Leonelli, V. Medri, A. Vaccari, Appl. Clay Sci. 73, 2013, 1]. Se trata de una “geosíntesis”, una reacción que integra minerales del tipo aluminosilicato por vía química: Si y Al reaccionan para formar moléculas que son química y estructuralmente comparables a las que constituyen las rocas naturales. En una disolución fuertemente alcalina los materiales reactivos del tipo aluminosilicato, como el metacaolín, se disuelven rápidamente y forman oligómeros hidroxilados del tipo  $\text{Si}(\text{OH})_4^-$  y  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  y durante la reacción de policondensación, las unidades tetraédricas se unen alternativamente para formar retículos de carácter amorfo que constituyen los geopolímeros [M.W. Grutzeck, D.D. Siemer, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1997, 2449-2458; J. Davidovits, Geopolymer. Chemistry and Applications, 3ª edición, Institut Geopolymer, Saint-Quentin, Francia, 2008, 585 págs.]. Los aluminosilicatos que los constituyen se denominan poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y/o poli(sialato-disiloxo).

En general, en el estado de la técnica las propiedades de los materiales obtenidos dependen de las condiciones de síntesis, por ejemplo la elección de las materias primas, relación molar Si y Al, disoluciones de elementos alcalinos empleados, temperatura y otras [K.J.D. MacKenzie, Ceramic Transactions, vol. 153, The American Ceramic Society, 2003, págs. 175-186.; K.J.D. Mackenzie, D.R.M. Brew, Fletcher R.A., Vagana R., J. Mater. Sci. 42, 2007, 4667-4674; E. Prud'homme et al., Appl. Clay Sci. 51, 2011, 15-22; P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 2005, 832-839; P. Duxson, S.W. Mallicoat et al., Colloids and Surfaces A, 292, 2007, 8-20]. Todas estas variaciones en la composición de los geopolímeros obtenidos pretenden mejorar sus propiedades mecánicas o térmicas [T.D. Hung et al., Adv. Mater. Res. 55-57, 2008, 477-480; E. Kamseu, A. Rizzuti, C.

Leonelli, D. Perera, J. Mater. Sci. 45, 2010, 1715-1724; J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, J. Mater. Sci. 47, 2012, 391-396]. Sin embargo, es importante destacar que toda la amplia variedad de posibles condiciones de síntesis de geopolímeros resulta en la dificultad de determinar si el material final posee un retículo de geopolímero, a pesar de la  
5 aparente total o parcial consolidación del mismo. El material geopolimérico inorgánico se podría considerar como un material amorfo (no cristalino a la difracción de rayos X) equivalente a los feldespatos, aluminosilicatos alcalinos naturales, pero obtenidos por síntesis mediante policondensación con el concurso de un tratamiento térmico y con una determinada duración del mismo, de forma similar a ciertos polímeros orgánicos obtenidos mediante  
10 policondensación.

Los geopolímeros se han ido desarrollando siguiendo principios denominados de la "Química verde" para su desarrollo sostenible, puesto que se han obtenido mediante síntesis a partir de una amplia variedad de materias primas, incluyendo subproductos minerales y productos de  
15 reciclado, reduciendo así la demanda de energía y el impacto medioambiental durante su producción. Por consiguiente, la geopolimerización o activación alcalina de materias primas de aluminosilicatos, se puede considerar como un procedimiento sostenible con el medioambiente y como técnica de consolidación, con un prometedor desarrollo en los próximos años para el tratamiento de residuos basados en aluminosilicatos, incluyendo la  
20 inmovilización de materiales tóxicos y radiactivos o incluso como soporte de catalizadores [P. Sturm, G.J.G. Gluth, H.J.H. Brouwers, H.C. Kühne, Constr. Build. Mater., 124, 2016, 961-966].

Como nuevos materiales de interés aplicado que se están considerando en las últimas décadas, los geopolímeros se contemplan como una alternativa comparable al cemento  
25 Portland en su comportamiento y han atraído una considerable atención debido a su resistencia mecánica a la compresión, baja permeabilidad, buena resistencia química y durabilidad al ataque de ácidos y sulfatos, además de un comportamiento excelente en su resistencia térmica al fuego, presentando un gran interés medioambiental como cementos geopoliméricos [T.D. Hung et al., Adv. Mater. Res. 55-57, 2008, 477-480; T.W. Cheng, J.P.  
30 Chiu, Miner. Eng. 16, 2003, 205-210; T. Bakharev, Cem. Concr. Res. 35, 2005, 658-670; J. Bell, M. Gordon, W. Kriven, Ceram. Eng. Sci. Proc. 24, 2005, 407-413; D. Khale and R. Chaudhary, J. Mater. Sci. 42, 2007, 729-746; P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Cement Concr. Res. 37, 2007, 1590-1597; J. Temuujin et al., Appl. Clay Sci. 46, 2009, 265-270; A. Autef, E. Joussein, C. Gasgnier, S. Rossignol, Ceram. Eng. Sci. Proc. 31,  
35 2012, 3-10; S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Am. Ceram. Soc. 97, 2014, 997-1008; A. Rashad, Mater. Design. 53, 2014, 1005-1025; M.B. Karakoç, I. Türkmen, M.M. Maras, F. Kantarci, R.

Demirboga, *Ceram. Int.* 42, 2016, 1254-1260; A. Gil, S.A. Korili, *Chem. Eng. J.*, 289, 2016, 74-84; P. Sturm, G.J.G. Gluth, H.J.H. Brouwers, H.C. Kühne, *Constr. Build. Mater.*, 124, 2016, 961-966].

- 5 Asimismo, se ha indicado que la obtención de geopolímeros como materiales inorgánicos activados por álcalis reduce las emisiones de gases de efecto invernadero. Estos materiales han sido considerados como clave para mitigar la huella de carbono y disminuir la producción de CO<sub>2</sub> de cementos y hormigones, pues la industria del cemento es la segunda en mayor producción anual de gases de efecto invernadero. El material geopolimérico, como sustituto
- 10 de materiales tradicionales, puede generar un más bajo impacto ambiental. Este tipo de material endurece rápidamente a temperatura ambiente, alcanzando su resistencia mecánica, química y al calor. Mientras el cemento debe sus propiedades de resistencia mecánica a la formación de silicatos de calcio hidratados, la reacción exotérmica de geopolimerización produce una estructura similar a las que se forman en los geles de aluminosilicatos y zeolitas
- 15 [J. Davidovits, *J. Therm. Anal.* 37, 1991, 1633-1656; E. Prud'homme et al., *Appl. Clay Sci.* 73, 2013, 26-34; W. Hajjaji, S. Andrejkovicová, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labrincha, F. Rocha, *Mater. Design.* 52, 2013, 648-654; F.G.M. Aredes et al., *Ceram. Int.* 41, 2015, 7302-7311].
- 20 La preparación y obtención de geopolímeros se ha conseguido a partir de distintas materias primas, entre las que se destaca en el estado de la técnica una arcilla como es el caolín, denominándose así a la materia prima bruta donde se encuentra el silicato de aluminio hidroxilado denominado caolinita en proporción elevada [M.W. Grutzeck, D.D. Siemer, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1997, 2449-2458; K.J.D. Mackenzie, D.R.M. Brew, Fletcher R.A., Vagana R.,
- 25 *J. Mater. Sci.* 42, 2007, 4667-4674; D. Khale, R. Chaudhary, *J. Mater. Sci.* 42, 2007, 729-746; P. Duxson et al., *Colloids and Surfaces A*, 292, 2007, 8-20; K. Komnitsas, D. Zaharaki, *Miner. Eng.* 20, 2007, 1261-1277; K.J.D. MacKenzie, S. Komphanchai, R. Vagana, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2008, 177-181; T.D. Hung et al., *Adv. Mater. Res.* 55-57, 2008, 477-480; J. Davidovits, *Geopolymer. Chemistry and Applications*, 3ª edición, Institut Geopolymer, Saint-
- 30 Quentin, Francia, 2008, 585 págs.; E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli, D. Perera, *J. Mater. Sci.* 45, 2010, 1715-1724; T. Qiu, J. Huang, F. Shi, *Adv. Mater. Res.* 168-170, 2011, 1827-1832; A. Autef, E. Joussein, C. Gasgnier, S. Rossignol, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 31, 2012, 3-10; E. Prud'homme et al., *Appl. Clay Sci.* 73, 2013, 26-34; W. Hajjaji et al., *Mater. Design.* 52, 2013, 648-654; P. Benito, C. Leonelli, V. Medri, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 73, 2013, 1; S.A. Bernal,
- 35 J.L. Provis, *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 2014, 997-1008; F.G.M. Aredes et al., *Ceram. Int.* 41, 2015, 7302-7311].

Se han empleado también arcillas caoliníticas y arcillas comunes que contienen otros silicatos minerales de la arcilla [E. Prud'homme et al., *Appl. Clay Sci.* 51, 2011, 15-22; S. Delair et al., *Corros. Sci.* 59, 2012, 213-221; Z. Zhang, H. Wang, X. Yao, Y. Zhu, *Cement Concr. Comp.* 34, 2012, 709-715; N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, *Appl. Clay Sci.* 88-89, 2014, 221-227], además de humo de sílice [J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, *J. Mater. Sci.* 47, 2012, 391-396], cenizas volantes [W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, *Cem. Concr. Res.* 32, 2002, 577-584; A. Rashad, *Mater. Design.* 53, 2014, 1005-1025], lodos rojos de la producción de alúmina [W. Hajjaji, S. Andrejkovicová, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labrincha, F. Rocha, *Mater. Design.* 52, 2013, 648-654], escorias de metalurgia, además de cenizas de carbón [E. Papa, V. Medri, E. Landi, B. Ballarin, F. Miccio, *Mater. Design.* 56, 2014, 409-415] y otros subproductos y residuos industriales [H. Xu, J.S.J. van Deventer, *Miner. Eng.* 15, 2002, 1131-1139; T.W. Cheng, J.P. Chiu, *Miner. Eng.* 16, 2003, 205-210; A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, *J. Non-Cryst. Solids* 366, 2013, 13-21; M.B. Karakoç, I. Türkmen, M.M. Maras, F. Kantarci, R. Demirboga, *Ceram. Int.* 42, 2016, 1254-1260].

En esencia, la caolinita (aluminosilicato de tipo 1:1 con grupos OH estructurales) que se encuentra en el caolín [E. Galán Huertos, J. Espinosa de los Monteros, *El caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos*, edita SECV, Madrid, 1974, 230 págs.], si se trata térmicamente pierde los OH estructurales y se transforma en un material amorfo (no cristalino a la difracción de rayos X), denominado metacaolinita [J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratos, J.S. Moya, S. de Aza, *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 1988, C418-C421]. La metacaolinita (a veces denominada "metacaolín") es el principal precursor en el estado de la técnica al contener Si y Al, bien sea como materia prima única o mezclada con otras en la formación de materiales geopoliméricos.

La patente ES2147656 describe una composición aglutinante inorgánica, como un sustitutivo de o un aditivo para el cemento, así como a la producción de dicha composición aglutinante y a los usos de la misma, de particular utilidad para tratar materiales residuales a fin de reciclarlos y desecharlos de manera segura e inocua ya que puede fraguar en una diversidad de ambientes, inclusive los salinos, corrosivos, ácidos, tóxicos y radiactivos.

La ES2345572, cuyos autores son J. Davidovits, R. Davidovits y M. Davidovits, describe un nuevo cemento geopolimérico, cuyo endurecimiento se efectúa a temperatura ambiente, a base de cenizas volantes silicoaluminosas recogidas después de la combustión del carbón en centrales térmicas y de gran inocuidad de uso, destinado a la construcción. Se emplean para

la síntesis silicatos solubles en agua, de sodio o potasio, mencionándose en dicha patente que las propiedades de los cementos obtenidas con el silicato de potasio son muy superiores a las obtenidas con el silicato de sodio. Con anterioridad, estos mismos autores en la Patente US5342595 propusieron un proceso para la obtención de un aluminosilicato geopolimérico y los productos así obtenidos.

La solicitud de patente EP2502890 A1 describe una composición de hormigón activada por álcalis que comprende un aglutinante, con 48-54 % en peso de escorias de alto horno, y un activador alcalino.

En la solicitud de patente EP0431503 A2 se describen composiciones hidráulicas y materiales compuestos de alta resistencia a base de polvo de escorias de alto horno, un polímero soluble en agua y una sustancia alcalina.

En la JP 2008-254939 A se describe una pasta de alta resistencia, endurecida mediante geopolímeros mezclada con caolín cocido como relleno activado y un método para la producción de la misma.

La ES2625015 describe la composición de activador de geopolímero y aglutinante, pasta y hormigón de geopolímero preparados con la misma y que puede ser curada a temperatura ambiente y que, simultáneamente, tiene la suficiente resistencia y que es menos costosa de preparar en comparación con los métodos de producción conocidos en la materia. Los minerales que se emplean para esta composición se seleccionan, entre otros, de cenizas de incineración industrial, escorias de altos hornos, lodos, tierras de desecho, material puzolánico, metacaolín y combinaciones de los mismos.

La ES2627087 trata de la fabricación de productos cerámicos a partir de geopolímeros, describiendo el conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos por activación alcalina de arcillas tratadas térmicamente, o metarcillas, y a una posterior fase de extrusión de la mezcla.

La composición de fases minerales de las materias primas y el tipo de catión alcalino también es importante en cuanto a resistencia y durabilidad en ambientes ácidos de los geopolímeros obtenidos. Así, por ejemplo, recientemente se han estudiado diversos caolines tratados con silicato de sodio o de potasio en presencia de NaOH o KOH, obteniéndose geopolímeros consolidados basados en sodio o en potasio con buenas resistencias químicas en ambiente

ácido que hace posible su uso como materiales de construcción en entornos ácidos agresivos [K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, L. Pérez-Villarejo, M.L. Martínez-Cartas, J. Non-Cryst. Solids, 463, 2017, 128-137]. Asimismo, se han preparado materiales compuestos de bajo peso específico a base de vermiculita expandida y geopolímeros nanoprecipitados que consolidan el producto final a baja temperatura y pueden ser fácilmente colocados en moldes, comparables a cementos ligeros o granulares, con aplicación como materiales aislantes térmicos con un buen balance entre resistencia mecánica y térmica [Medri et al., Mater. Design., 85, 2015, 266-274].

De acuerdo con la extensa bibliografía sobre geopolímeros, la metacaolinita es la materia prima de mayor reactividad y pureza si se compara con otras materias primas, como son cenizas volantes, lodos rojos, escorias, cenizas de carbón, arcillas caoliníticas y otras ya mencionadas anteriormente. Por tanto, la influencia de las materias primas en la formación de materiales geopoliméricos es fundamental, sobre todo en lo que atañe a la presencia de impurezas y a la relación molar Si/Al, además de las condiciones de reacción, reactivos básicos empleados, concentración de los mismos, temperatura y tiempo de tratamiento. Asimismo, el efecto de los cationes alcalinos presentes en la síntesis de geopolímeros es también un factor destacado de influencia en las reacciones químicas del proceso de síntesis, según el estado de la técnica, ya que pueden lograrse modificaciones importantes en términos de la estructura y microestructura de los materiales geopolímeros resultantes.

Entre las fuentes de aluminosilicatos pueden usarse una combinación de caolín, metacaolín, cenizas volantes de carbón, cenizas de palma, cenizas volcánicas, cenizas de cáscara de arroz, granito residual, humo de sílice, microsíllice, algunos tipos de escorias, puzolanas naturales, sílice, alúmina, ceniza de combustible pulverizada, ceniza de fondo, ceniza de bagazo de caña de azúcar, arcillas, aluminosilicatos naturales, polvo de vidrio de aluminosilicato sintético, zeolita, bentonitas y piedra pómez [N. Ranjbar, *Ultra-high strength hot-pressed geopolymetric composition e.g. low-density geopolymer contains at least one aluminosilicate source and at least one alkali activator*, US2018244572A1 2018-08-30 DW201860].

En Puksisuwana, P. et al. "Utilization of Aluminium Dross as Main Raw Material for Synthesis of Geopolymer", Journal of Metals, Materials and Minerals, 2017, Vol. 27 35-42 se refiere el empleo de escoria de aluminio como principal componente para la síntesis de un geopolímero. El procedimiento se basa en la mezcla de la escoria y ceniza de bagazo, rica en SiO<sub>2</sub>, con soluciones alcalinas de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y NaOH (ver apartado "Materials and preparation of

geopolymer”, tabla 1 y 2). Se estudia el efecto de las soluciones alcalinas y del tiempo de curado sobre la propiedad de la fuerza compresiva del material obtenido.

El uso de cenizas de cáscara de arroz como fuente de sílice para la fabricación de geopolímeros ha sido ampliamente estudiado. Las cenizas de cáscara de arroz se emplean como sustituto del metacaolín [N. Billong, J. Kinuthia, J. Oti, U.C. Melo, *Constr Build Mater* 189, 2018, 307-313; K. Kaur, J. Singh, M. Kaur, *Constr Build Mater* 169, 2018, 188-192; M.A. Villaquirán-Cacedo, R.M. de Gutiérrez, *Mater Letters* 230, 2018, 300-304; T.R. Barbosa, E.L. Foletto, G.L. Dotto, S.L. Jahn, *Ceram Inter* 44, 2018, 416-423.], o se emplean junto a otros residuos principalmente escorias granuladas de alto horno con altos contenidos en óxido de calcio (35-41 %) y sílice (34-38 %) para obtener cementos geopoliméricos [A. Mehta, A. R. Siddique, *J Clean Prod* 205, 2018, 49-57; Y.J. Patel, N. Shah, *Constr Build Mater* 171, 2018, 654-662; A.G.N.D. Darsanasiri, F. Matalkah, S. Ramli, K. Al-Jalode, A. Balachandra, P. Soroushian, *J. Build Eng* 19, 2018, 36–41], así como con residuos que aportan también aluminio como cenizas volantes de la combustión de carbón con contenidos en SiO<sub>2</sub> (30-55 wt %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10-34 %) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4-18 %) [A. Nazari, G. Khalaj, *Mater. Res.* 15(2), 2012, 242-252; A.G.N.D. Darsanasiri, F. Matalkah, S. Ramli, K. Al-Jalode, A. Balachandra, P. Soroushian, *J. Build Eng* 19, 2018, 36–41; T.-P. Huynh, C.-L. Hwang, K.-L. , *Environ Prog Sustain* 36(1), 2017, 83-92; H. Zhu, G. Liang, J. Xu, Q. Wu, M. Zhai, *Constr Build Mater* 208, 2019, 394–401; S.Detphan, P.Chindaprasirt, *Int J Min Met Mater*, 16(6), 2009, 720-726], lodos rojos con composiciones en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30-50 %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14 %-20), NaOH (2-20 %) y SiO<sub>2</sub> (1-9 %) y TiO<sub>2</sub> (4.5-10 wt %) [J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, G. Zhang, *Cement Concrete Com* 37, 2013, 108–118; E. Bonet-Martínez, L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, B. Carrasco-Hurtado, S. Bueno-Rodríguez, E. Castro-Galiano, *Mater Lett* 225, 2018, 161–166; H. Thang Nguyen, V. Thi Ha Quyen Pham, T. Phong Dang, T. Khe Dao, *Leachability of Heavy Metals in Geopolymer-based Materials Synthesized from Red Mud and Rice Husk Ash*, Proceedings of the 2nd International Conference on Applied Sciences (ICAS-2) AIP Conf. Proc. 1954, 040014-1–040014-5; N. Hoc Thang, L. Thuy Nhung, P. Vo Thi Ha Quyen, D. Thanh Phong, D. Thanh Khe, N. Van Phuc, *Development of heat resistant geopolymer-based materials from red mud and rice husk ash*, Proceedings of the 2nd International Conference on Applied Sciences (ICAS-2) AIP Conf. Proc. 1954, 040005-1–040005-6], u otros residuos como lodos de tratamiento de aguas residuales calcinados con un contenido en SiO<sub>2</sub> (34-58 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24-34 %) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6-7 %) [R. H. Geraldo, L. F.R. Fernandes, G. Camarini, *J Clean Prod* 149, 2017, 146-155; Nimwinya, W. Arjharn, S. Horpibulsuk, T. Phoo-ngernkham, A. Poowancum, *J. Clean Prod* 119, 2016, 128-134].

Por otra parte se han sintetizado geopolímeros empleando como fuente de aluminio escorias de aluminio con composiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (56-60 %)  $\text{SiO}_2$  (8-9 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,5-2 %)  $\text{Na}_2\text{O}$  (2-4 %) y  $\text{CaO}$  (3-5 %) junto con otras fuentes de sílice como escorias de fundición gris [A. Nazari, J. G. Sanjayan, *J Clean Prod* 99, 2015, 297-304]; cenizas de la combustión de biomasa [L. Pérez-Villarejo, E. Bonet-Martínez, D. Eliche-Quesada, P.J. Sánchez-Soto, J.M<sup>a</sup>. Rincón-López, E. Castro-Galiano, *Mater Lett* 229, 2018, 6–12], o cenizas de la combustión de carbón [S. Onutai, S. Jiemsirilers, S. Wada, P. Thavorniti, *Key Eng Mater*, 608, 2014, 108-113]. Se han empleado también residuos de hidróxido de aluminio con composiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (63 %),  $\text{MnO}$  (2 %) y  $\text{SiO}_2$  (0,18 %) y cenizas volantes de carbón [S. Onutai, S. Jiemsirilers, P. Thavorniti, T. Kobayashi, *Const Build Mater*, 101, 2015, 298–308].

Las espumas geopoliméricas son una alternativa a los materiales de baja conductividad térmica presentando beneficios ambientales. La producción de geopolímeros porosos implica la adición de agentes espumantes. En las espumas de geopolímero, la reacción de geopolimerización y la reacción de espumación química se producen simultáneamente. Los agentes químicos que más se han utilizado en la fabricación de espumas de geopolímero son polvos metálicos, como el aluminio [F. Reinhard, A. Waheed, N.M. Kashif, F. R. Nazir, M. Kashif, *Forming a rapid setting-inorganic foam, comprises reacting a powder comprising oxides and nitrides of aluminum and metallic aluminum with an alkali metal silicate (water glass) to form a paste, and forming a foam body by exothermic reaction*, DE102012007396B3 2013-06-13 DW201339 ; G. Kunkun, G. Rongzhong, Z. Junxi, S. Haijian, L. Zaihua, *Method for utilization of ceramic waste for preparing Liling geopolymer that is utilized as building materials, involves utilizing ceramic waste and fly ash as raw material, processing with water glass and activator, and crushing material*, CN104193203A 2014-12-10 DW201518; P. Keawpapasson, Ch. Tippayasam, S. Ruangjan, P. Thavorniti, T. Panyathanmaporn, A. Fontaine, C. Leonelli, D. Chaysuwan, *Key Eng Mater*, 608, 2014, 132-138; E. Kamseu, B. Nait-Ali, M.C. Bignozzi, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (8), 2012, 1593–1603; J.G. Sanjayan, A. Nazari, L. Chen, et al., *Constr. Build. Mater.* 79, 2015, 236–244; Š. František, Š. Rostislav, T. Zdeněk, et al., *Ceram.-Silik.* 58 (3), 2014, 188–197; A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, *Const Build Mater* 112, 2016, 1025–1031; D. Ziegler, A. Formia, J.-M. Tulliani, P. Palmero, *Materials* 9, 2016, 466], polvos de silicio [V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, et al., *Ceram. Int.* 39 (7), 2013, 7657–7668] o compuestos que contienen Si tales como humo de sílice (SF),  $\text{SiC}$ , aleación de  $\text{FeSi}$  [Š. František, Š. Rostislav, T. Zdeněk, et al., *Ceram.-Silik.* 58 (3), 2014, 188–197; M.L. Gualtieri, A. Cavallini, M. Romagnoli, *Interactive powder mixture concept for the preparation of geopolymers with fine porosity*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (10), 2016, 2641–2646; E. Prud'homme, E. Joussein, S. Rossignol, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 224 (9), 2015, 1725–

1735; E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, et al., J. Eur. Ceram. Soc. 30 (7), 2010, 1641–1648. ] o peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [L. Zhuguo, I. Osamu, *Porous geopolymer cured material is obtained by mixing and curing active filler, alkaline solution, foaming agent and admixture of foam stabilizing function with viscosifying function at preset condition* , JP2016135723A 2016-07-28 DW201652; W. Fei, H. Yingheng, N. Yi, Q. Liquin, L. Yan, *Red mud geopolymer foam block comprises activated red mud pre-geopolymer, fine aggregate, gypsum, polycarboxylate water reducing agent, admixture, conditioner, hydrowollastonite, alkali-resistant fiber, and hydrogen peroxide*, CN107572920A 2018-01-12 DW201813; V. Vaou, D. Panias, Miner. Eng. 23 (14), 2010, 1146–1151; C. Bai, P. Colombo, Ceram. Int. 43 (2), 2017, 2267–2273; Y. Ge, X. Cui, Y. Kong, et al., J. Hazard. Mater. 283, 2015, 244–251.], NaOCl [N. Böke, G.D. Birch, S.M. Nyale, et al., Constr. Build. Mater. 75, 2015189–199.], perborato de sodio [Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, T. Félix, et al., Constr. Build. Mater. 80, 2015, 18–30.], AlN y FeSO<sub>3</sub> [D. Bajare, G. Bumanis, A. Korjamins, Mater. Sci. 20 (3), 2014, 333–338; G. Bumanis, L. Vitola, D. Bajare, et al., Ceram. Int. 43 (7), 2017, 5471–5477].

15 Recientemente, se han empleado residuos como agentes espumantes innovadores. Así se ha estudiado la fabricación de espumas geopoliméricas a partir de cenizas de coco con una composición en SiO<sub>2</sub> (24,6 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,3 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,84 %), CaO (30,8 %), Na<sub>2</sub>O (0,62 %) y K<sub>2</sub>O (17 %), empleando como agente espumante escorias de aluminio con una composición  
 20 en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (72,37 %), SiO<sub>2</sub> (21,42%) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,03 %) y Na<sub>2</sub>O (0,32 %) en una cantidad del 3, 5 y 7 % en peso. Como agente de activación alcalina se emplea una solución del 5 % en peso de NaOH. Se aplicaron tres relaciones agua / cenizas de coco = 0,30; 0,35 y 0,40 en la preparación de espumas de geopolímero. Después de la mezcla, la pasta trabajable se transfirió a moldes y se curó en 99 ± 1% de humedad relativa durante 24 h. Posteriormente  
 25 los materiales geopoliméricos espumados se desmoldaron y curaron en las mismas condiciones durante 28 días. Los autores establecen que a medida que se incrementa el contenido de agente espumante se produce una disminución de la densidad aparente, la resistencia a la compresión y la conductividad térmica aumentando la porosidad total. La adición del 3-7 % de escoria de aluminio da lugar a espumas geopoliméricas con una densidad  
 30 aparente de 1200 y 500 kg/m<sup>3</sup>, una resistencia a la compresión entre 42-1,2 MPa, una conductividad térmica entre 0,18 y 0,05 W/m K y una porosidad total entre el 33-87 % [H. Soltan Hassan, H.A. Abdel-Gawwad, S.R. Vásquez García, I. Israde-Alcántara, Waste Manage 80, 2018, 235–240].

35 También se ha estudiado la fabricación de espumas geopoliméricas a partir de cenizas de fondo de la combustión de residuos sólidos con una composición en SiO<sub>2</sub> (32,75 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(8.57 %), CaO (29,06 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,02 %) y Na<sub>2</sub>O (2,87 %). El residuo además contiene una cierta cantidad de aluminio metálico que se emplea como agente espumante. En este estudio, una mezcla de solución de hidróxido de sodio y solución de silicato de sodio en una proporción 1: 2 en masa se utilizó como activador alcalino. Se estudiaron diferentes concentraciones molares de la solución de hidróxido sódico: 2 M, 4 M, 8 M and 16 M. Se estudia la influencia de la relación líquido/sólido=0,6-1,1 y el tiempo de mezclado entre 15-120 minutos. Se obtienen espumas geopoliméricas con densidades aparentes comprendidas entre 612-1036 kg/m<sup>3</sup>, resistencias a compresión entre 0,95 y 2,82 MPa y porosidad entre el 10,3-37,3 % [Z. Chen, Y. Liu, W. Zhu, En-H. Yang, Constr Build Mater 112, 2016, 1025–1031].

10

Por otra parte, se ha estudiado la adición a un material arcilloso con una composición en SiO<sub>2</sub> (50,28 %) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41,99 %), de un 20-45 % de escoria de aluminio y hierro con una composición Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29,94 %), CaO (24,76 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,88 %), SiO<sub>2</sub> (13,45 %), TiO<sub>2</sub> (3,77 %) y Na<sub>2</sub>O (1,39 %), y un 2 % de escoria de aluminio y potasio de composición Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54,55 %), Cl (19,86 %), K<sub>2</sub>O (10,83 %) y Na<sub>2</sub>O (5,74 %) como agente espumante debido a su contenido en aluminio residual obteniendo una espuma geopolimérica con una conductividad térmica de 0,169 W/mK. [I. Perná, T. Hanzlíček, J. Clean Prod 84, 2014, 657-662].

15

La presencia de otros elementos distintos del aluminio y el silicio, como hierro, calcio o magnesio, es importante en muchos aluminosilicatos residuales como cenizas volantes de carbón, lodo rojo o escorias. Dichos elementos son capaces de variar los mecanismos de geopolimerización, con cambios por lo tanto en las propiedades físico-químicas del geopolímero final. El calcio y hierro reactivo presentes durante la geopolimerización precipitan rápidamente en las fases de hidróxido u oxihidróxido que elimina los iones hidróxido de la solución activante. Estas reacciones secundarias producen cambios en los tiempos de fraguado, la caída de resistencia y la contracción que afectará el comportamiento de fraguado y las propiedades del material [P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, J Mater Sci 42, 2007, 2917-2933].

20

25

Por su interés puede destacarse el uso de geopolímeros como recubrimientos sobre sustratos metálicos con utilidad como barreras térmicas [J. Temuujin et al., Appl. Clay Sci. 46, 2009, 265-270], con una fuerza de adhesión superior a 3,5 MPa sobre acero, dependiendo de su composición química, además de su aplicación como material adhesivo refractario para metales y juntas [J. Bell, M. Gordon, W. Kriven, Ceram. Eng. Sci. Proc. 24, 2005, 407-413] y material resistente al ataque químico por ácidos [A. Autef et al., Ceram. Eng. Sci. Proc. 31, 2012, 3-10].

30

35

**BREVE EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

Constituye un primer objeto de la presente invención un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 5
- a) mezclado del polvo de filtro residual de la industria de aluminio de composición:
- entre el 20% y 30% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - entre el 20% y 25% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$
  - entre el 5% y el 10% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$
  - 10 - entre el 0,3% y el 5% en peso de  $\text{SiO}_2$
  - entre el 20% y el 25% en peso de cloruros de Na, K y complejos de Na y K
  - entre el 3,1% y el 6,8% en peso de otros óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ )
  - entre el 0,2% y el 1% en peso de Al metálico
  - entre el 2% y el 3% en peso de S procedente de sulfatos
  - 15 - entre el 2% y el 3% en peso de F procedente de fluoruros
  - entre el 18% y el 25% en peso de otros componentes volátiles, expresados como pérdida por calcinación (PPC)
- con ceniza de cascarilla de arroz de composición:
- entre el 70% y el 90% en peso de  $\text{SiO}_2$
  - 20 - menos del 3% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$
  - entre el 10% y el 20% en peso de otros componentes volátiles, expresados como pérdida por calcinación (PPC)
- durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 10 minutos.
- b) mezclado, durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos, de una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  8,5 M y otra disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en proporciones 61,9% en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , 29,2% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 8,9% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- c) activación alcalina de la mezcla obtenida en la etapa a) mediante adición, empleando un tiempo de 2 minutos, de la disolución básica de la etapa b) en proporciones sólido-líquido comprendidas entre 1,3 y 1 para conseguir una relación molar Si/Al comprendida entre 4 y 7 y una relación molar Na/Si de 0,7, y mezclado de todo el conjunto durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 20 minutos, preferentemente 10 minutos.
- 30
- d) reacción de geopolimerización y espumación química inducida por la presencia de aluminio metálico sin la presencia de otros compuestos orgánicos como poliuretanos o peróxido de hidrógeno
- 35

- e) conformado del producto obtenido en las etapas anteriores en un molde a una temperatura comprendida entre 40°C y 70°C y sin aplicación de presión con humedad comprendida entre 40% y 100% durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas.
- f) desmoldado y curado a T ambiente durante 28 días a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C.

5

Constituye un segundo objeto de la presente invención una espuma rígida geopolimérica obtenible mediante un procedimiento según se ha descrito previamente, caracterizada por un área superficial específica de entre 20 y 24 m<sup>2</sup> por gramo y un diámetro medio de los poros comprendido entre 5 y 7,5 nm. Otras características que presenta la espuma rígida polimérica son:

10

- una relación molar Si/Al de entre 4 a 7
- densidad de entre 600 a 750 kg por m<sup>3</sup>
- una porosidad aparente de entre 62 a 70 %
- una absorción de agua entre 45% a 61 %
- resistencia mecánica a la compresión de al menos 0,5 MPa y
- conductividad térmica de al menos 0,131 W/mK.

15

Por último, constituye un tercer objeto de la presente invención el uso de una espuma rígida geopolimérica según se ha descrito previamente:

20

- como filtro y sustrato aislante
- como barrera térmica y material refractario hasta 1200 °C
- como soporte de catalizadores
- como material aislante acústico
- como cemento ligero
- como material para la inmovilización de materiales tóxicos para la salud y residuos radiactivos
- como soporte para sustancias desodorantes y ambientadores

25

- como recubrimiento de sustratos metálicos
- para su empleo en la construcción como material para ornamentación y decoración con uso particular en encimeras.

30

#### **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

35

La figura 1 (Fig. 1) muestra una serie de fotografías de secciones realizadas en probetas cilíndricas, de tamaño 40 mm de diámetro y 50 mm de altura, de materiales geopoliméricos

obtenidos como espumas rígidas inorgánicas porosas, en función de la relación molar Si/Al que varía de 4 a 7 y porosidad abierta ( $P_a$ ) que varía del 63,40 % a 69,69 %.

5 La figura 2 (Fig. 2) muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido de muestras representativas de probetas cilíndricas de la Figura 1 que corresponden a materiales geopoliméricos obtenidos como espumas rígidas inorgánicas porosas en función de la relación molar a) Si/Al = 4, que presenta 69,69 % de porosidad abierta y b) Si/Al = 7, que presenta 63,40 % de porosidad abierta. La escala es de 100  $\mu\text{m}$ .

10 La figura 3 (Fig. 3) muestra los valores de resistencia mecánica (MPa) y conductividad térmica (W/mK) de los materiales geopoliméricos obtenidos como espumas rígidas inorgánicas porosas en función de la relación molar Si/Al que varía de 4 a 7.

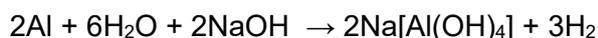
### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 El objeto de la invención es emplear, dada su composición química adecuada, un subproducto de la industria del aluminio, polvo de filtro, como fuente de aluminio y agente espumante, conjuntamente con otro subproducto, cenizas de cáscara de arroz, como fuente de silicio en la preparación de materiales porosos constituidos por geopolímero mediante tratamiento en medio altamente alcalino. Se consigue la obtención de espumas rígidas inorgánicas que  
20 precisamente aprovechan esta característica de alta porosidad para sus aplicaciones. El empleo de polvo de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio posee ventajas importantes respecto al estado de la técnica. El subproducto al igual que las cenizas de cáscara de arroz se presentan en polvo con tamaño de partícula adecuado para la síntesis de la espuma rígida geopolimérica, según las experiencias realizadas y no necesitan una  
25 reducción de su tamaño por molienda ni tampoco activación térmica, a diferencia del empleo de una única materia prima, el caolín, generalmente empleado en la síntesis de materiales geopoliméricos y que aporta Si y Al, según el estado de la técnica.

30 La activación alcalina de los dos subproductos industriales utilizados como materias primas para la formación del geopolímero se consigue empleando una disolución básica de hidróxido de sodio o potasio, de preferencia de sodio, que se mezcla con silicato de sodio en medio acuoso, a un pH comprendido entre 10 y 14, en una proporción en peso que permita, al menos, mantener una relación molar Na/Si de 0,7 y variar después la relación molar Si/Al entre 4 y 7 con el empleo de las materias primas en distintas proporciones. El contenido en sodio de las  
35 cenizas reduce el contenido de solución activante entre un 50-58 % para conseguir una relación Na/Si de 0,7. Al mismo tiempo que se produce la geopolimerización se generan

gases, los cuales forman burbujas al utilizar los polvos de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio en la mezcla de reacción, lo que se asocia y se ve favorecido debido a su composición química.

- 5 Es importante destacar el efecto de las reacciones de formación de gases en la síntesis del geopolímero a partir de los polvos de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio, que contienen Al metálico. Al poner estos polvos en contacto con hidróxido de sodio en medio acuoso, se produce la reacción siguiente:



- 10 Esto supone la formación de gas, como hidrógeno, en el medio de reacción con generación de abundantes burbujas que visiblemente constituyen una espuma. Este residuo de la industria secundaria del aluminio ejerce entonces en el medio como un agente químico generador de dicha espuma.

- 15 Con el procedimiento de la invención no se forma o, en todo caso, se minimiza la emisión de CO<sub>2</sub> al ambiente, contrariamente a otros procesos del estado de la técnica y se evita el uso de cenizas volantes, escorias y lodos rojos, generalmente subproductos industriales con composición química variable y que pueden contener otros elementos distintos de silicio y aluminio, como es calcio y el hierro.

- 20 Como ya se ha indicado, se produce la generación de espuma en la masa del producto resultante. Por tanto, no es necesario el uso de materias primas orgánicas en el proceso, caso de emplear poliuretanos, o bien peróxido de hidrógeno, además de metacaolín que se obtiene por tratamiento térmico de caolín a temperaturas del orden de 600 °C. Todo lo anterior puede incrementar el coste final del material obtenido, por lo que el procedimiento de la invención  
25 incide también en un ahorro energético.

- El producto originado en el proceso de reacción, considerado el precursor geopolimérico, se somete a un tratamiento térmico moderado, entre 40 y 70 °C de preferentemente 60 °C, a una elevada humedad relativa, 40 a 100 %, durante un tiempo de fraguado de, al menos, 24 horas  
30 para favorecer que se completen las reacciones, empleando de preferencia moldes sellados, desmoldándose a continuación. Se mantiene un tiempo de fraguado máximo de 28 días a una temperatura de entre 20 y 30 °C, preferentemente de 25 °C, obteniéndose un producto final como sólido monolítico, considerado espuma rígida inorgánica, constituida por material geopolimérico.

35

Los materiales geopoliméricos, que se presentan como espumas rígidas inorgánicas, obtenidos con el procedimiento de la invención empleando como materias primas residuos industriales, como polvos de filtro de la industria secundaria del aluminio, se caracterizan por presentar una alta porosidad y propiedades mecánicas y térmicas muy adecuadas para una serie de aplicaciones teniendo en cuenta su composición química, resistencia mecánica y microestructura porosa obtenida. Con el procedimiento de la invención se llegan a obtener materiales geopoliméricos porosos que pueden presentar una relación Si/Al variable de entre 4-7, con las características siguientes: porosidad abierta de al menos 60 %, tamaño de poros de al menos 5 nanómetros, densidad de entre 643 - 737 kg/m<sup>3</sup>, resistencia mecánica a la compresión de al menos 0,5 MPa y conductividad térmica de entre 0,131-0,157 W/mK.

Por otra parte, al formarse los geopolímeros, los materiales se pueden obtener a temperatura ambiente como piezas conformadas con las dimensiones requeridas, con estabilidad dimensional en un amplio intervalo de temperaturas, siendo posible una producción en el mismo medio y la obtención de propiedades requeridas por adición de otros materiales para su refuerzo, como pueden ser fibras, macromoléculas y otros para conseguir materiales compuestos o "composites" a base de los geopolímeros. Los productos intermedios y finales obtenidos pueden completarse con posteriores tratamientos comunes y conocidos en la industria, como puede ser incorporar pigmentos, aditivos varios, procesos de decoración, tratamiento de las superficies y otros.

Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características técnicas de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

### **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la invención y no debe ser considerado con fines limitativos de la misma. De este modo se ilustra sobre los materiales geopoliméricos que se obtienen a partir del empleo del subproducto polvos de filtro de la industria de aluminio secundario, con el procedimiento de la invención, de acuerdo con las indicaciones detalladas, presentándose como espumas rígidas geopoliméricas. Es importante destacar la secuencia a la que se lleven a cabo los tratamientos descritos que permiten así controlar el proceso para obtener los resultados finales. Ello permite establecer *a priori* las condiciones de preparación de los materiales con determinadas características texturales, microestructurales y propiedades mecánicas y térmicas para las aplicaciones particulares a las que se destinen.

En esta realización particular de la invención se utilizan como materias primas dos subproductos industriales inorgánicos que proceden uno de la producción de arroz y el otro

de la metalurgia del aluminio. Son los siguientes: cenizas de cáscara de arroz (denominada RHA) y polvos de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio (denominado DFA), que aportan silicio y aluminio, respectivamente, para la formación del geopolímero. Ambas materias primas se presentan con tamaños de partícula inferiores a 2000  $\mu\text{m}$ , determinados mediante un equipo Malvern Mastersizer 2000, siendo valores típicos de 96,2 y 12,5  $\mu\text{m}$  de tamaño medio ( $D_{50}$ ) para RHA y DFA, respectivamente, como se muestra en la Tabla 1. De hecho, la distribución de tamaño de partículas suele ser más fina en los subproductos designados como DFA, lo que también se puede comprobar por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) que permite, además, apreciar la presencia de partículas esféricas en DFA. El tamaño de partículas del tipo arena (63-2000  $\mu\text{m}$ ) suele ser superior en las cenizas de cáscara de arroz (RHA), mientras que es muy inferior en el caso del subproducto metalúrgico DFA que puede ser inferior al 10 % en peso. En todo caso, es recomendable que las cenizas de cáscara de arroz, al ser de tamaño relativo algo superior, se tamicen previamente a un tamaño inferior a 150  $\mu\text{m}$ .

Es conveniente conocer, como punto de partida inicial, datos de interés de estos subproductos industriales para llevar a cabo el proceso de síntesis del geopolímero, como son la superficie específica y densidad relativa, en particular la primera porque ejerce una acción favorable para su reactividad con respecto a silicio y aluminio en la formación de aluminosilicatos, como ha quedado expuesto en el estado de la técnica en cuanto a la obtención de oligómeros hidroxilados y favorecer las reacciones de policondensación y retículos que constituirán los geopolímeros inorgánicos. La Tabla 1 muestra que la superficie específica, determinada por permeabilímetro de Blaine, es de 1948  $\text{cm}^2/\text{g}$  con una densidad relativa de 2148  $\text{kg}/\text{m}^3$  para RHA, siendo para DFA, en este ejemplo de la invención, de una superficie específica algo superior, con un valor promedio de 2058  $\text{cm}^2/\text{g}$  y una densidad relativa de 3105  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

**Tabla 1.** Tamaño de partículas, superficie específica determinada con permeabilímetro Blaine y densidad relativa de las dos materias primas subproductos industriales empleadas en el ejemplo de la invención para el proceso de síntesis del geopolímero inorgánico: cenizas de cascarilla de arroz (RHA) y polvos de filtros de la industria secundaria del Aluminio (DFA).

| Distribución de tamaños de partícula (%)         | RHA   | DFA   |
|--|-------|-------|
| Fracción arcilla (< 2 $\mu\text{m}$ )            | 1,73  | 9,14  |
| Fracción Limo (2 – 63 $\mu\text{m}$ )            | 36,86 | 84,31 |
| Fracción Arena (63 – 2000 $\mu\text{m}$ )        | 61,41 | 6,53  |
| Superficie específica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) | 1948  | 2058  |

Densidad relativa (kg/m<sup>3</sup>)

2148

3105

Por otra parte, la composición química de estos residuos obtenida por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un equipo Philips Magix Pro PW-2440, de acuerdo con los valores de la Tabla 2, permite comprobar el carácter altamente silíceo de las cenizas de cascarilla de arroz (70-90 % en peso), además de valores inferiores al 3 % en peso de otros componentes, como son óxido de fósforo ( $P_2O_5 = 0,4-1,7$  % en peso) y de potasio ( $K_2O = 2-3$  %). Se comprueba que la materia prima subproducto de la industria secundaria del aluminio, constituido por los polvos de filtros residuales de la misma (materia prima DFA), contiene cantidades importantes de aluminio (20-30 % en peso expresado como  $Al_2O_3$ ), además de componentes alcalinos ( $Na_2O = 12-25$  % y  $K_2O = 5-10$  % en peso) con un contenido importante de cloruros (20-25 % en peso), además de proporciones muy inferiores de otros elementos, como son flúor ( $F = 2-3$  %), azufre ( $S = 2-3$  %) y elementos alcalinotérreos ( $CaO = 1-3$  % y  $MgO = 1-3$  %). De este modo, con un análisis químico previo, en el ejemplo realizado mediante FRX, se puede garantizar que el residuo subproducto de la industria secundaria del aluminio (DFA) que se utilice como materia prima para la síntesis del geopolímero es una fuente importante de aluminio y sodio para tener en cuenta en la síntesis del geopolímero, además de ser un agente espumante al contener aluminio metálico (0,2 - 1 %).

Asimismo, es de destacar los valores de pérdidas de peso por calcinación a 1000 °C que presentan ambos residuos, según los datos de la Tabla 2, en un ensayo realizado en un horno en atmósfera de aire hasta peso constante. En el caso de RHA oscila entre un 10-20 % y en el del residuo DFA es algo superior, próximo a un 20-25 %, ambos resultados en peso. No es descartable, por tanto, que existan fases minerales del tipo carbonato y materia orgánica que se eliminan por tratamiento térmico de estos residuos a 1000 °C y contribuyen a los valores observados.

**Tabla 2.** Composición química obtenida por fluorescencia de rayos X de las dos materias primas empleadas para el proceso de síntesis del geopolímero inorgánico en el ejemplo de la invención: cenizas de cascarilla de arroz (RHA) y polvos de filtros de la industria secundaria del Aluminio (DFA), siendo PPC la “pérdida por calcinación” de estas muestras a 1000 °C.

| Contenido (% en peso)          | RHA      | DFA     |
|--------------------------------|----------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 70-90    | < 5     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1-1    | 20-30   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1-0,3  | 0,1-0,8 |
| CaO                            | 0,7-3    | 1-3     |
| MgO                            | 0,05-0,7 | 2-3     |
| MnO                            | -        | -       |
| Na <sub>2</sub> O              | -        | 20-25   |
| K <sub>2</sub> O               | 2,0-3,0  | 5-10    |
| TiO <sub>2</sub>               | -        | -       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,4-2,0  | -       |
| S                              | -        | 2-3     |
| F                              | -        | 2-3     |
| Cl                             | -        | 20-25   |
| PPC                            | 10-20    | 18-25   |

5

Se comprueba por la técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvo para análisis de las fases cristalinas presentes, utilizando un equipo X’Pert Pro MPD automatizado de PANalytical provisto de detector X’Celerator y equipado con un monocromador primario de Ge (111) empleando radiación monocromática CuK $\alpha$ , que el residuo RHA contiene dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) que se identifica como el polimorfo cristobalita debido al proceso de combustión en el que se produjo la ceniza, además de apreciarse una fase amorfa a la difracción de rayos X y que formaría parte de una estructura vítrea.

10

Por otra parte, el residuo DFA contiene fases cristalinas más complejas, identificándose por DRX sales condensadas de los gases a alta temperatura (inferior a 800 °C) que se filtraron en el proceso metalúrgico secundario de la industria del aluminio, como Na y Cl, que forman cloruro de sodio o halita (NaCl), compuesto que funde a 801 °C, además de un cloruro doble de sodio y potasio (K<sub>3,2</sub>Na<sub>0,8</sub>Cl<sub>4</sub>). Se identifican, además, óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), espinela de aluminio y magnesio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), aluminio metálico, así como silicoaluminatos de tipo feldespato que contienen elementos alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, y otras

20

fases como son fluoruros dobles, elpasolita ( $K_2NaAlF_6$ ), y fases cristalinas con hierro y bario que contienen aluminio, como  $BaFe_{1.5}Al_{0.5}O_4$ .

Como ya se ha mencionado, la activación alcalina de los dos subproductos industriales, RHA y DFA, empleados como materias primas (Tabla 2) para la formación del geopolímero se consigue empleando una disolución básica de hidróxido de potasio o de sodio, de preferencia hidróxido de sodio NaOH (98 % en peso de pureza, grado reactivo, en forma de lentejas de 400-841  $\mu m$ , Panreac S.A.), a concentración 8,5 Molar preparada disolviendo dicho compuesto en agua destilada. Esta disolución se mezcla con otra disolución acuosa comercial de silicato de sodio o "vidrio soluble" (8,9 % de  $Na_2O$  y 29,2 % de  $SiO_2$  y 61,9 % en peso de agua) durante 5-10 minutos, de tal modo que la relación molar Na/Si sea de 0,7 a un pH comprendido entre 10 y 14. La alta composición en sodio de la materia prima polvos de filtro de la industria del aluminio secundario, supone un ahorro importante del (50-57 %) del activador alcalino que es la materia prima que incrementa en mayor medida los costes de producción y medioambientales. Las materias primas sólidas se adicionan en proporciones variables para mantener una relación molar Si/Al entre 4 y 7. La operación consta de varias etapas y consiste en:

- 1) Mezclado de las materias primas RHA y DFA durante un tiempo comprendido entre 2 y 10 minutos, preferentemente 5 minutos, empleando un mezclador;
- 2) Mezclado y homogeneización de las disoluciones acuosas de NaOH 8,5 Molar y silicato sódico para una relación molar considerando el aporte de los residuos sólidos, Na/Si de 0,7 alcanzando un pH de entre 10 y 14 y más preferentemente 13,2;
- 3) Adición de la disolución básica preparada a las materias primas ya mezcladas empleando un tiempo de 2 minutos;
- 4) Mezclado de todo el conjunto durante un tiempo comprendido entre 20 y 10 minutos, de preferencia 10 minutos.

El diseño de la composición del material geopolimérico que se obtiene está en función de la relación molar Si/Al y se puede variar, en el ejemplo de la invención, desde 4 a 7, considerando los valores intermedios 5 y 6 para la relación molar constante Na/Si de 0,7 como ya se ha mencionado. Esto supone un porcentaje de materia prima sólida DFA constituida por los polvos de filtros residuales de la industria secundaria del aluminio, que aporta aluminio de acuerdo con los datos de análisis químico de la Tabla 2, a valores de 25, 21, 19 y 16 % en peso en relación a la otra materia prima sólida (RHA) que solo aporta Si, para mantener de este modo una relación molar Si/Al igual a 4, 5, 6 y 7, respectivamente.

Al producirse las reacciones de geopolimerización se generan gases en mayor o menor medida, dependiendo del porcentaje relativo de residuo DFA en la masa de reacción, ya que contiene fases cristalinas que reaccionan en medio básico con la disolución acuosa de NaOH y silicato sódico, como son aluminio metálico y AlN según se ha comprobado por la técnica DRX. Se producen gases como son hidrógeno y amoníaco con formación de burbujas. Estas burbujas dan lugar a una espuma en la masa de reacción, siendo de mayor intensidad y proporción al aumentar el contenido en peso de materia prima DFA, esto es, de la relación molar Si/Al empleada. Las suspensiones obtenidas se colocan en moldes de material plástico. Se someten a un tratamiento térmico moderado, entre 40 y 70 °C de preferencia 60 °C, a una elevada humedad relativa, 40 a 100 %, de preferencia 99 %, durante un tiempo de fraguado de 24 horas, como mínimo, para favorecer que se completen las reacciones, empleando de preferencia moldes sellados con película de plástico, desmoldándose posteriormente. En el ejemplo se han utilizado moldes cilíndricos que permiten obtener probetas cilíndricas de 40 mm de diámetro y 50 mm de altura. El producto originado en el proceso es el precursor geopolimérico. Se mantiene un tiempo de fraguado máximo de 28 días a una temperatura entre 20 y 30 °C, siendo de preferencia 25 °C. Después de este tiempo se obtiene un producto final considerado espuma rígida, como sólido monolítico, constituida por el material geopolimérico.

Para verificar que el mezclado de las materias primas y las reacciones químicas dan lugar a la formación del material geopolimérico, se puede ensayar introduciendo los sólidos finalmente obtenidos como espumas rígidas geopoliméricas en agua hirviendo. Este ensayo simple permite comprobar la consistencia del material obtenido y, en consecuencia, que se ha formado un retículo rígido inalterable en estas condiciones. Para más abundamiento, la técnica DRX (Fig. 1) permite asegurar que se ha formado un gel amorfo de geopolímero por la desviación de la línea base de los difractogramas entre la zona de 20 y 35 °C, de acuerdo con la bibliografía [J. James, S. Rao, Am. Ceram. Soc. Bull. 65, 1986, 1177-1180; F.M. González-Miranda, E. Garzón, J. Reza, L. Pérez-Villarejo, S. Martínez-Martínez, P.J. Sánchez-Soto, J. Thermal Anal. Calorim. 132, 2018, 967-977], en este caso para todas las relaciones molares Si/Al = 7, 6, 5 y 4 del ejemplo de la invención. También están presentes estructuras cristalinas en el sólido obtenido, identificándose cristobalita, cloruro de sodio (NaCl, halita) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inicialmente presentes en la materia prima DFA. Este resultado indica que dichas fases no intervienen en las reacciones de geopolimerización. Asimismo, se puede comprobar por otra técnica instrumental, como es la espectroscopía infrarroja (IR) por transformada de Fourier (FT) para examinar la estructura del enlace químico de los materiales (equipo Bruker de reflectancia total atenuada ATR-FTIR espectrómetro

Tensor 27, con barrido desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a una velocidad de barrido de 5 kHz con 64 barridos) que se ha formado el geopolímero, ya que la posición de distintas bandas es característica en este sistema y confirma que las cenizas de cascarilla de arroz RHA (que aportan Si) han reaccionado con el residuo DFA (que aporta Al) para desarrollar la estructura geopolimérica en medio básico (relación molar Na/Si = 0,7) en las condiciones de reacción anteriormente mencionadas en este ejemplo.

Las isothermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno realizadas a la temperatura del nitrógeno líquido (-196,8 °C) para los materiales geopoliméricos resultantes se pueden analizar considerando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) propuesto en la bibliografía [K.S.W. Sing et al., Pure Appl Chem, 57, 1985, 603-619] y de uso habitual para determinar el área superficial específica (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) para valores de presiones relativas entre 0,065 y 0,2, así como la distribución de diámetro medio de los poros según el “modelo BJH” [E. Barret, L. Joyner, P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, 373-380]. Se ha utilizado un equipo de fisisorción para realizar estas medidas Micromeritics TriStar II Surface Area and Porosity, modelo 3020, realizando un tratamiento previo de eliminación de gases adsorbidos, al menos en las capas más superficiales, en las muestras a 150 °C durante 120 minutos en un equipo Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System. Las isothermas de adsorción-desorción corresponden al tipo IV de la clasificación de la IUPAC con ciclo de histéresis, lo que indicaría una condensación capilar en los mesoporos [K.S.W. Sing et al., Pure and Applied Chemistry, 57, 1985, 603-619] y que se aprecia más en el material que resulta con una relación molar Si/Al = 5. Además, en la distribución de tamaño de los poros, todas las espumas rígidas geopoliméricas obtenidas presentan contribuciones de tamaño de los poros en la región de los mesoporos (2, 3 y 11 nanómetros) y la presencia de macroporos del orden de 99 nanómetros de tamaño, lo que sugiere una estructura de poros bien interconectada entre sí.

La Tabla 3 muestra las principales características texturales de las espumas rígidas geopoliméricas obtenidas por el procedimiento de la invención, según el ejemplo ilustrativo para mostrar el efecto de la relación molar Si/Al en dichas características determinadas por el análisis antes mencionado de las isothermas de adsorción-desorción. El área superficial específica es mayor para la espuma inorgánica con una relación molar Si/Al = 5 y muestra el efecto beneficioso de la porosidad en la formación del geopolímero, siendo el valor de este parámetro textural inferior para el caso de una relación molar Si/Al = 6 y que indica una mayor rapidez de geopolimerización e inferior de formación de un gel. El volumen total de poros de los materiales obtenidos es mayor en comparación para una relación molar Si/Al = 5 que estaría asociado a una mayor conectividad en la estructura de los poros. No obstante el

material con Si/Al = 6 presenta un valor medio de diámetro de los poros algo elevado (7.36 nm) si se compara con el resto.

5 **Tabla 3.** Características texturales de las espumas rígidas geopoliméricas obtenidas por el procedimiento de la invención, según el ejemplo ilustrativo para mostrar el efecto de la relación molar Si/Al en dichas características determinadas por análisis de las isothermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno, realizadas a -196,8 °C, considerando el modelo BET (área superficial específica) y la distribución según BJH (diámetro medio de poros).

| Relación Molar Si/Al | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) | Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g) | Diámetro medio de poros (nanómetros) |
|----------------------|---|---|--------------------------------------|
| 4                    | 20,37   | 0,024                                       | 6,58                                 |
| 5                    | 24,32   | 0,032                                       | 6,21                                 |
| 6                    | 15,42   | 0,022                                       | 7,36                                 |
| 7                    | 20,86   | 0,019                                       | 5,79                                 |

10

**Tabla 4.** Grado de la reacción de geopolimerización, resultado en porcentaje, y propiedades físicas de los materiales geopoliméricos porosos resultantes como espumas rígidas geopoliméricas obtenidas en el ejemplo ilustrativo de la invención en función de la relación molar Si/Al. Se muestran los valores determinados de densidad, porosidad aparente (% en volumen) y absorción de agua (% en peso).

15

| Relación Molar Si/Al | Grado de reacción (%) | Densidad (kg/m <sup>3</sup> ) | Porosidad aparente (%) | Absorción de agua (%) |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 4                    | 48,5                  | 643,94 ± 10,28                | 69,69 ± 0,37           | 60,88 ± 2,43          |
| 5                    | 53,5                  | 717,82 ± 18,37                | 62,32 ± 1,22           | 38,50 ± 3,51          |
| 6                    | 54,0                  | 652,48 ± 22,40                | 65,37 ± 2,06           | 45,15 ± 5,57          |
| 7                    | 61,5                  | 708,95 ± 22,41                | 63,40 ± 1,76           | 45,62 ± 3,31          |

20 Con objeto de mostrar la variación de la densidad, porosidad aparente y absorción de agua que se puede conseguir en estos materiales, la Tabla 4 incluye los valores obtenidos en probetas de los materiales geopoliméricos obtenidos como espumas rígidas inorgánicas en función de la relación molar Si/Al que varía de 4 a 7 una vez transcurridos 28 días. Todas las probetas presentan una porosidad aparente por encima del 60 %, con absorción de agua entre

un 61 y 46 %, siendo la porosidad aparente de un 63 % para una relación molar Si/Al de 7 y un 70 % para una relación molar Si/Al de 4, aumentando la porosidad al disminuir la densidad. El carácter más esponjoso, por comparación, se obtendría con relaciones molares Si/Al de 6 y 7. Asimismo, el grado de reacción es mayor al aumentar la relación molar Si/Al como se muestra en la Tabla 4, alcanzando un valor máximo de 61,5 % con una relación molar Si/Al de 7.

Para ilustrar sobre la morfología de los poros que se obtiene en el ensayo de las probetas (Tabla 4), en la Fig. 1 se presentan fotografías de secciones de las probetas cilíndricas (40 mm de diámetro y 50 mm de altura) de estos materiales geopoliméricos obtenidos como espumas rígidas inorgánicas porosas en función de la relación molar Si/Al. La existencia de macroporos y poros cerrados es relevante en estos materiales. El examen mediante microscopía electrónica de barrido (Fig. 2) de muestras representativas de estas probetas cilíndricas, incluidas en la Fig. 1, permite apreciar en estos materiales una distribución de poros cerrados y otros interconectados, de tamaño variable, además de la formación de poros de tamaño considerable, superior a los 300  $\mu\text{m}$ . Una estructura de poros más homogénea se puede conseguir en los materiales preparados con relaciones molares mayores, como Si/Al = 6 y 7, lo que se asocia a una relación sólido/líquido en las materias primas de partida, siendo esta relación 1 para espumas con relaciones molares Si/Al = 6 y 7 y de 1,2 para relaciones molares Si/Al = 4 y 5.

Los resultados de las medidas de resistencia mecánica (en MPa) y conductividad térmica (en W/mK) de los materiales geopoliméricos obtenidos como espumas rígidas geopoliméricas porosas en función de la relación molar Si/Al se incluyen en la Fig. 3. En particular son de mayor interés los de conductividad térmica, dado que es importante conocer esos valores para su posible aplicación como materiales aislantes térmicos. Los valores de conductividad térmica varían entre 0,131 y 0,157 W/mK, siendo más bajos para relaciones molares Si/Al = 4 y 5 que son los materiales con más alta porosidad aparente (Tabla 4) y mayor volumen total de poros originados con el procedimiento de la invención. Por otra parte, las resistencias mecánicas son bajas en todos estos materiales, variando desde 0,5 MPa con relaciones molares Si/Al = 4 y 5 a 1,7 MPa con relación molar Si/Al = 7.

Todas las espumas rígidas geopoliméricas que se obtienen con el procedimiento de la invención se caracterizan por presentar una alta porosidad, con propiedades mecánicas y térmicas muy adecuadas para una serie de aplicaciones teniendo en cuenta su composición química, resistencia mecánica y microestructura porosa obtenida. Con el procedimiento de la invención se llegan a obtener espumas rígidas geopoliméricas porosas que pueden presentar

una relación molar Si/Al variable de entre 4-7, con las características siguientes: porosidad abierta de entre 62 y 70 %, tamaños de poros promedio de entre 6-5 nanómetros, densidades de entre 643 - 737 kg/m<sup>3</sup>, resistencia mecánica a la compresión de entre 0,5-1,7 MPa y conductividad térmica de entre 0,131-0,157 W/mK.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) mezclado del polvo de filtro residual de la industria de aluminio de composición:
- entre el 20% y 30% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - entre el 20% y 25% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$
  - entre el 5% y el 10% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$
  - entre el 0,3% y el 5% en peso de  $\text{SiO}_2$
- 10 - entre el 20% y el 25% en peso de cloruros de Na, K y complejos de Na y K
- entre el 3,1% y el 6,8% en peso de otros óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ )
  - entre el 0,2% y el 1% en peso de Al metálico
  - entre el 2% y el 3% en peso de S procedente de sulfatos
  - entre el 2% y el 3% en peso de F procedente de fluoruros
- 15 - entre el 18% y el 25% en peso de otros componentes volátiles, expresados como pérdida por calcinación (PPC)
- con ceniza de cascarilla de arroz de composición:
- entre el 70% y el 90% en peso de  $\text{SiO}_2$
  - menos del 3% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$
- 20 - entre el 10% y el 20% en peso de otros componentes volátiles, expresados como pérdida por calcinación (PPC)
- durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 10 minutos.
- b) mezclado, durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos, de una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  8,5 M y otra disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en
- 25 proporciones 61,9% en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , 29,2% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 8,9% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- c) activación alcalina de la mezcla obtenida en la etapa a) mediante adición, empleando un tiempo de 2 minutos, de la disolución básica de la etapa b) en proporciones sólido/líquido comprendidas entre 1,3 y 1 para conseguir una relación molar Si/Al comprendida entre 4 y 7 y una relación molar Na/Si de 0,7, y mezclado de todo el
- 30 conjunto durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 20 minutos.
- d) reacción de geopolimerización y espumación química inducida por la presencia de aluminio metálico sin la presencia de otros compuestos orgánicos como poliuretanos o peróxido de hidrógeno
- e) conformado del producto obtenido en las etapas anteriores en un molde a una
- 35 temperatura comprendida entre 40°C y 70°C y sin aplicación de presión con humedad comprendida entre 40% y 100% durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas.

f) desmoldado y curado a T ambiente durante 28 días a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C.

5 2. Espuma rígida geopolimérica obtenible mediante un procedimiento según se describe en la reivindicación 1, caracterizada por un área superficial específica de entre 20 y 24 m<sup>2</sup> por gramo y un diámetro medio de los poros comprendido entre 5 y 7,5 nm.

10 3. Espuma rígida geopolimérica según la reivindicación 2, caracterizada por una relación molar Si/Al de entre 4 a 7, densidad de entre 600 a 750 kg por m<sup>3</sup>, una porosidad aparente de entre 62 a 70 % y una absorción de agua entre 45% a 61 %.

15 4. Espuma rígida geopolimérica según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por una resistencia mecánica a la compresión de al menos 0,5 MPa y una conductividad térmica de al menos 0,131 W/mK.

5. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como filtro y sustrato aislante.

20 6. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como barrera térmica y material refractario hasta 1200 °C.

7. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como soporte de catalizadores.

25 8. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 para su empleo en la construcción.

9. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como material aislante acústico.

30 10. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como cemento ligero.

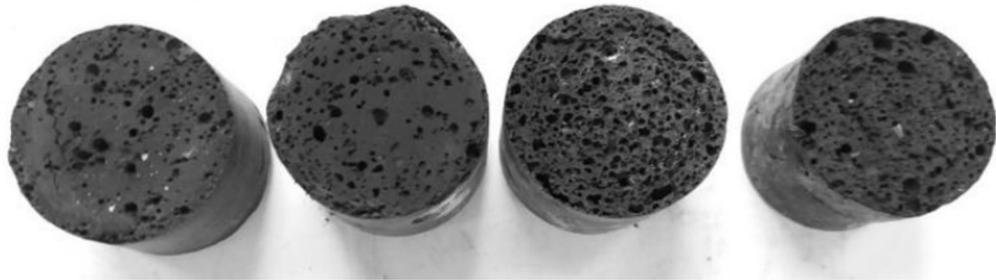
35 11. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como material para la inmovilización de materiales tóxicos para la salud y residuos radiactivos.

12. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como soporte para sustancias desodorantes y ambientadores.

13. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4  
5 como recubrimiento de sustratos metálicos.

14. Uso de una espuma rígida geopolimérica según se describe en las reivindicaciones 2 a 4 como material para ornamentación y decoración con uso particular en encimeras.

10



| Si/Al=4             | Si/Al=5             | Si/Al=6             | Si/Al=7             |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $P_a=69,69\pm 0,37$ | $P_a=62,32\pm 1,22$ | $P_a=65,37\pm 2,06$ | $P_a=63,40\pm 1,76$ |

Fig. 1

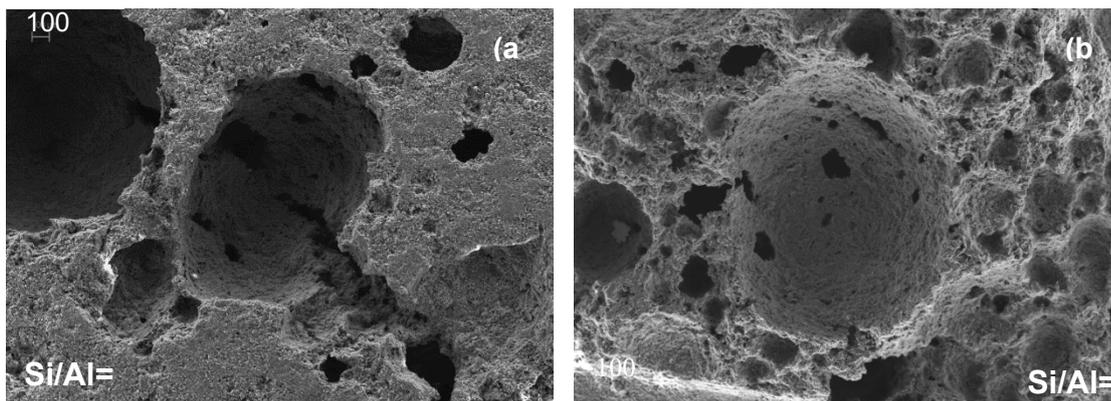


Fig. 2

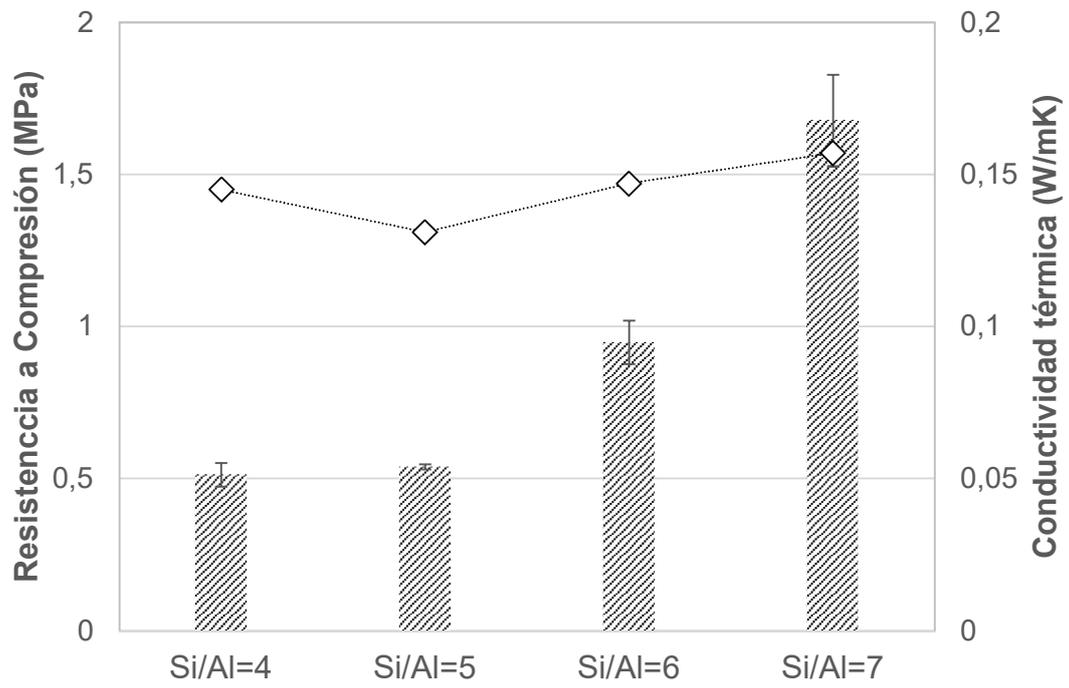


Fig. 3