

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 919 251**

21 Número de solicitud: 202130047

51 Int. Cl.:

C01B 33/26 (2006.01)

C01B 33/38 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

22.01.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.07.2022

Fecha de concesión:

13.04.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

20.04.2023

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (100.0%)
CAMPUS ARROSADÍA
31006 Pamplona (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**GIL BRAVO, Antonio;
KORILI, Sophia A. y
CARDONA RODRÍGUEZ, Yaneth**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Arcillas pilareadas con propiedades texturales mejoradas, preparación de las mismas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso**

57 Resumen:

La invención proporciona un procedimiento de preparación de arcillas pilareadas y sus derivados a partir del aluminio extraído de escorias salinas procedentes del reciclaje del aluminio. Mediante ataque químico con disoluciones ácidas o básicas de estos residuos, es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente en caliente y sin más etapas de tratamiento para la síntesis de arcillas pilareadas. El pH de estas disoluciones se rectifica con bases o ácidos para alcanzar el valor óptimo en el que se produce el agente intercalante. Sobre estas disoluciones de intercalación se añade la arcilla que, una vez separadas de la suspensión, se calcina para obtener los sólidos pilareados. Los materiales así obtenidos presentan una estructura pilareada y valores de superficies específicas y volúmenes de poros, que los hacen adecuados como adsorbentes, especialmente para contaminantes considerados como emergentes, especialmente 2,6-diclorofenol.

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 2 919 251 B2

DESCRIPCIÓN

Arcillas pilareadas con propiedades texturales mejoradas, preparación de las mismas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuentra dentro del campo de la química industrial. En concreto, se refiere a la obtención de arcillas pilareadas y sus derivados, a partir de residuos de aluminio, por ejemplo, escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Reciclaje de aluminio y generación de escorias salinas:

20

25

30

La conveniencia o no de tratar los residuos que se generan en el reciclado de aluminio y de cómo se lleva a cabo, ha generado un amplio debate en la comunidad científica e industrial. Durante el proceso de reciclaje del aluminio se generan varios tipos de residuos [1]. Las escorias salinas se producen cuando se emplean sales para cubrir el material fundido procedente principalmente de las chatarras de aluminio de baja calidad y de las escorias ricas en aluminio [2]. La composición promedio de las escorias salinas puede resumirse como: aluminio metal 3-9%; óxidos diversos 20-50%, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 y MgO , fracción denominada como productos no metálicos; fundentes 50-75%, normalmente NaCl y KCl ; y otros compuestos en menor proporción; entre ellos NaI , Al_4C_3 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S y criolita [3]. Debido a su composición y posible reacción con el agua, las escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos, código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 según “European Waste Catalogue and Hazardous Waste List” de la Agencia de Protección Ambiental [4], y se deben gestionar mediante vertido controlado o en depósitos de seguridad.

35

Una vez que el aluminio metal ha sido separado del residuo mediante cribado, el material producido es tratado con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. De esta forma se obtendría un nuevo residuo con menor contenido en sal y una disolución salina

de donde se debería recuperar la sal. La composición de este nuevo residuo limita las posibles aplicaciones y hace que se opte por su gestión en vertido controlado. Es precisamente el almacenamiento en vertedero controlado la otra alternativa a la gestión de las escorias salinas una vez que se haya recuperado la fracción de aluminio metal [3]. Esta opción no es la más deseable por lo que se ha tratado de buscar alternativas al depósito en vertedero que valoricen este tipo de residuos, así como aplicaciones para los nuevos materiales. El uso y aplicaciones de residuos de aluminio dependen de la composición química de los óxidos. La fase principal detectada en este tipo de residuos es el óxido de aluminio [5]. Sin ningún tratamiento adicional, se puede utilizar para aplicaciones directas como relleno inerte para la construcción, la pavimentación de carreteras, los componentes de morteros, sales de aluminio, relleno inerte en materiales compuestos poliméricos, adsorbentes, lana mineral, etc. WO9109978, US5132246 y WO9412434 describen que el aluminio también se puede recuperar como un producto de alto valor añadido y utilizarse para sintetizar materiales tales como alúmina pura, sales e hidróxidos [6-8].

Valorización del aluminio presente en las escorias salinas:

El aluminio presente en las escorias salinas puede extraerse mediante tratamiento con disoluciones de ácidos o de bases para utilizarse posteriormente en la síntesis de otros materiales. Este ha sido el objetivo de un número muy limitado de trabajos en los que estos residuos han sido utilizados como una fuente de aluminio. Así, por ejemplo, la escoria de aluminio tratada con H_2SO_4 permite recuperar un alto porcentaje de aluminio que puede ser utilizado en la producción de $\gamma-Al_2O_3$ [9]. En este trabajo los autores proponen que el material sintetizado puede utilizarse como adsorbente o soporte catalítico, tras un tratamiento a 900 °C para estabilizar la fase de óxido sintetizado. En US6110434 [10], se describe la fracción no metálica a varios pH para separar selectivamente alúmina y magnesia. Varios autores [11-13] extraen el aluminio mediante un tratamiento de lixiviación con ácido de la fracción no metálica a baja temperatura y sintetizan alúmina con un alto grado de pureza (99,28%). El sulfato de aluminio también se puede utilizar directamente como un coagulante para el tratamiento de aguas residuales, como viene reflejado en ES2176064 y ES2277556 [14,15]. Mediante un procedimiento parecido al anteriormente descrito, Park y col. [16] lixivian un residuo con NaOH para extraer el aluminio como aluminato de sodio y precipitarlo en forma de hidróxido de aluminio. Los autores utilizan el óxido calcinado para fabricar refractarios moldeables por mezcla con áridos y cemento de alúmina. El-Katatny y col. [17] describen un proceso en el que se recupera aluminio de la escoria por precipitación con hidróxido de aluminio. El polvo obtenido se activa a 600 °C

para obtener γ - Al_2O_3 . Un procedimiento parecido es descrito por Jung y Mishra [18]. Recientemente Meshram y col. [19] proponen la síntesis de tamarugita, un sulfato de aluminio ($\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mediante la adición de disoluciones NaOH y H_2SO_4 a la escoria salina. Esta sal puede ser empleada como coagulante. Zhang y col. [20] sintetizan la espinela MgAlO_4 a partir de escorias de aluminio mediante la mezcla física con MgO , presión de 25 MPa y tratamiento térmico entre 1100 y 1500 °C durante 3 h. Los autores estudian también cómo aumenta la densidad del material obtenido por la adición de Eu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 y CeO_2 . Los resultados obtenidos son explicados por la formación de óxidos del tipo YAlO_3 , $\text{Al}_2\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}$. Mediante un procedimiento parecido otros autores sintetizan una espinela de $(\text{Mg},\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_4$ y que también es utilizada como un material refractario [21]. Murayama y col. [22] y Kim y col. [23] sintetizan tamices moleculares de aluminofosfato microporoso (AlPO_4 -5 y CrAlPO_4 -5). La síntesis de materiales a partir de este tipo de residuos ha sido revisada recientemente por Meshram y Singh [24].

En ES267037 B1 [25] los autores proponen un método de revalorización de los finos procedentes de la molienda de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura basada en una red tridimensional de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 que comparten sus átomos de oxígeno. Las zeolitas se han utilizado en procesos como catálisis, separación de gases, purificación de aguas, entre otros [26]. En los últimos años se han sintetizado zeolitas a partir de una gran variedad de residuos utilizados como precursores de bajo coste [27]. La invención se plantea mediante un método de síntesis hidrotermal en el que el residuo de la molienda de las escorias se adiciona a un reactor con disoluciones de NaOH y de silicato de sodio. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de hasta 200 °C y bajo presión. Las zeolitas obtenidas son tipo NaP1, analcima (ANA) y sodalita (SOD), materiales que presentaron una baja superficie específica de hasta 15,5 m^2/g . La síntesis de zeolite X (NaX), zeolita A (LTA) y sodalita (SOD) a partir de una escoria salina del reciclaje del aluminio ha sido desarrollado por Yoldi et al. [28]. El procedimiento utilizado necesita de dos etapas. En la primera se extrae el aluminio de la escoria mediante tratamiento con una disolución de NaOH , para posteriormente realizar un tratamiento hidrotermal con una fuente externa de silicio. Las zeolitas obtenidas presentaron superficies específicas de hasta 450 m^2/g .

En ES2673587 B2 [29] se propone la utilización del catión del aluminio, Al^{3+} , extraído de escorias salinas para la síntesis de las llamadas arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula $[\text{Me}(\text{II})_{1-x}\text{Me}(\text{III})_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (donde $\text{M}(\text{II})$ es un catión divalente (Me^{2+}), $\text{M}(\text{III})$ es un catión trivalente (Me^{3+}), A es un

anión de carga n , y x es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio iónico). Estos compuestos son hidróxidos dobles laminares que incorporan aniones y agua en el espacio laminar. El documento muestra la obtención de hidrotalcitas de cationes divalentes tales como Co^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} , a partir del aluminio catiónico (Al^{3+}) extraído de escorias salinas, mediante coprecipitación modificada en un único paso, lo que se consigue gracias a que el aluminio extraído de las escorias salinas se añade gota a gota y en caliente sobre una solución que contiene tanto el agente precipitante como el catión metálico divalente y el anión interlaminar. Entre otras, el método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción.

Arcillas pilareadas y su síntesis:

Una de las familias de materiales que con mayor intensidad y profundidad han sido estudiados en los últimos 50 años han sido las arcillas intercaladas, materiales que ofrecen como ventajas comerciales ser baratos, estables y sencillos de preparar. Los minerales de arcilla están presentes en la corteza terrestre como principales componentes de rocas. Están constituidos principalmente por silicatos de aluminio/magnesio hidratados, con una estructura cristalina laminar o fibrosa, en los que pueden existir también otros elementos como Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , entre otros. Estos materiales están constituidos por tetraedros de SiO_4 unidos entre sí para formar capas continuas tetraédricas, al mismo tiempo los grupos octaédricos de AlO_6 ó MgO_6 forman capas continuas octaédricas. Cuando se unen dos capas tetraédricas con una octaédrica intermedia, se obtiene una lámina 2:1. A esta familia de arcillas pertenecen las esmectitas, en las que se incluyen los minerales arcillosos montmorillonita, beidellita, saponita, hectorita, entre otros. Entre las láminas 2:1 de la estructura idealizada se encuentran cationes hidratados interlaminares que compensan la carga laminar.

La estructura idealizada de una esmectita consiste en una sucesión de láminas 2:1, formadas cada una de ellas por dos capas tetraédricas y una capa central octaédrica unidas entre sí por oxígenos comunes a las capas. Las láminas crecen en un plano y están apiladas, con algún orden o sin él, a lo largo del eje perpendicular a dicho plano. Entre las láminas 2:1 se encuentran cationes interlaminares hidratados que compensan la carga. Las esmectitas han sido las arcillas más utilizadas para la preparación de arcillas intercaladas estables y, entre ellas, la montmorillonita, cuya fórmula teórica es:



donde M^+ es el catión intercambiable y x es la carga de la lámina ($0,6 < x < 1,2$).

5 La síntesis de las arcillas intercaladas ha proporcionado nuevas oportunidades en las aplicaciones de los sólidos basados en arcillas [30]. Estos materiales, desarrollados inicialmente en los años 1970 como una alternativa a las zeolitas en el hidrocrqueo catalítico, son sintetizados mediante intercambio de los cationes metálicos que compensan la carga negativa interlaminar por polihidroxidaciones metálicos. Cuando las arcillas
10 intercaladas son tratadas térmicamente, los policationes insertados producen óxidos rígidos estables, que permiten separar de manera estable las láminas de arcilla y actúan como pilares intercalados entre una y otra lámina que estabilizan la estructura. Por ello, las arcillas así generadas reciben el nombre de arcillas pilareadas y se alude a ellas a menudo mediante la abreviatura PILC, de la terminología inglesa *Pillared InterLayered Clay*.

15

Las arcillas pilareadas se caracterizan por poseer una interesante estructura microporosa formada por los espacios que se encuentran entre las láminas de la arcilla y entre las estructuras rígidas de los óxidos metálicos intercalados. Las distancias que definen estos espacios, así como de algunas de las propiedades fisicoquímicas de los sólidos pilareados,
20 relacionadas con la textura de los mismos, se controlan ajustando variables de su proceso de síntesis, lo que da lugar a variaciones en su capacidad de adsorción y de almacenamiento.

La flexibilidad en la variación del tamaño de los poros es una de las principales ventajas de
25 las arcillas pilareadas, comparadas con otros materiales tales como las zeolitas o los materiales basados en carbono. Su estructura puede sufrir otras modificaciones, encaminadas a aumentar su capacidad de adsorción.

En la síntesis de arcillas pilareadas se han empleado una gran variedad de policationes.
30 Entre los reactivos intercalantes a base de aluminio, uno de los más utilizados como disolución intercalante es una disolución base/ AlCl_3 hidrolizada, preparado a relaciones molares OH/Al entre 1,0 y 2,5. La especie intercalante con la que se relaciona la expansión de la distancia interlaminar es el polihidroxidación de aluminio conocido como ión de Keggin, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Durante la calcinación, el precursor intercalante se convierte en
35 pilares rígidos de alúmina y se liberan protones, que migran a la capa octaédrica de las láminas y se vuelven inaccesibles para el intercambio de cationes.

La montmorillonita es una de los minerales de arcilla que más se han utilizado para la obtención de arcillas pilareadas y, en particular, intercalándola con un polihidroxidación de aluminio y calcinándola. La capacidad de adsorción por parte de este tipo de materiales es conocida, aunque se ha intentado modificar incluyendo en la arcilla pilareada otros compuestos adicionales.

En US4757040 se describe la intercalación de una rectorita con una disolución de clorohidróxido de aluminio sintetizado a partir de AlCl_3 y NaOH con una relación molar 1:1 y envejecido durante 6 días a temperatura ambiente. La relación de síntesis que utilizan los autores es de 3,29 $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{arcilla}}$, 0,5 h de reacción y un pH comprendido entre 4 y 6. Tras filtración y lavado, el sólido obtenido es tratado durante 2h a 650 °C. El espaciado basal está comprendido entre 0,6 y 1,0 nm con un valor de superficie específica de 174 m^2/g . En la misma línea se pueden citar US3887454, US4176090 y US4216188,

En US5214012 se describe un procedimiento para obtener una esmectita intercalada agregando un hidróxido catiónico oligomérico a la suspensión acuosa que contiene la arcilla. El espaciado basal puede ser controlado ajustando la cantidad de catión oligomérico añadido. Aunque indican que la esmectita puede ser cualquier mineral de arcilla y no indican que deba ser laminar con capacidad de intercambio iónico, en los ejemplos de la patente los desarrollan con una hectorita. El oligómero de Al a utilizar en la intercalación lo preparan a partir de $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$. Así, en el primer ejemplo de la patente, además de la hectorita y del precursor de Al, adicionan en la suspensión acuosa PVA (polivinil alcohol) que permitirá expandirse a la arcilla y se produzca la intercalación. Tras calcinación a 500 °C, el espaciado basal que obtienen puede llegar a ser de hasta 2,44 nm, pero no indican si se debe sólo a la presencia del oligómero de Al o si tiene un papel fundamental la presencia de PVA. De igual forma, no indican la accesibilidad, a partir de la superficie específica, de estos materiales. En US5087598, los autores proponen un procedimiento simplificado al presentado anteriormente en el que no incluyen PVA como agente de ayuda a la intercalación. Como fuente del polication de Al proponen una disolución de aluminio clorohidróxido comercial, obteniendo materiales con una superficie específica de hasta 267 m^2/g y un espaciado basal de 0,84 nm.

US5360775 se refiere a una arcilla laminar con propiedades de intercambio iónico que se mezcla con una disolución que contiene un hidroxopolicación metálico, un hidróxido o partículas finas cargadas y que se pueden intercambiar con la superficie de la arcilla. La

arcilla se trata térmicamente para generar una arcilla porosa intercalada. En el caso del catión de intercambio de aluminio, se obtiene a partir de la reacción de la sal comercial $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NaOH . El espaciado basal que se genera es de 0,85 nm con una superficie específica de 250 m^2/g .

5

US5486499 se refiere a la síntesis de un adsorbente adecuado para su uso en la purificación de aceites comestibles como el aceite de soja que comprende el tratamiento de un mineral de arcilla laminar con una disolución de un material como un catión de aluminio adecuado para generar un pilar en el mineral de arcilla. El proceso se caracteriza por la eliminación de al menos algo de aluminio estructural del mineral de arcilla mediante un tratamiento ácido antes del contacto con el material de intercalación. La arcilla que emplean los autores es una esmectita suministrada por *Laporte Industries Limited* y respecto al agente intercalante es una disolución clorohidratada de aluminio envejecida preferentemente a 40 °C y con un pH de 6.

15

Un polication comercial de aluminio con una estructura química aproximada de $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, comercializado con el nombre Chlorhydrol® por parte de *Reheis Chemical Company* ha sido utilizado en varias patentes. Así por ejemplo en US4637991. El polication así comercializado se utiliza directamente para la intercalación de la arcilla para obtener superficies específicas entre 97 y 235 m^2/g . Estos materiales se han utilizado para separar mezclas de O_2/N_2 , H_2/N_2 , CH_4 , C_2H_6 , entre otras mezclas de hidrocarburos. Otro producto comercial que se ha empleado en la intercalación de arcillas son partículas de Al_2O_3 , producto comercial protegido por US6342153 B1 donde se incluye una rectorita como material a intercalar, alcanzando una superficie específica de 137 m^2/g . Este material es utilizado como catalizador de pirolisis catalítica de hidrocarburos.

25

En la línea de ES2350435 B2 y ES2673587 B2, es interesante disponer de procesos que faciliten la valorización de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio y que den lugar a productos de interés industrial, como es el caso de las arcillas pilareadas que implica darle valor como materia prima a un residuo industrial y utilizar un material natural para producir otros con valor añadido. Preferiblemente, el proceso diseñado debería ser lo más sencillo posible, reduciendo así las etapas de preparación del agente de intercalación y el volumen de agua requerido, pero consiguiendo un producto que presente unas elevadas propiedades texturales, para facilitar su aplicación industrial, particularmente como adsorbente. La aportación de procedimientos nuevos y alternativos para obtener los precursores de intercalación podría también proporcionar nuevas vías de

35

síntesis que explorar sobre las que realizar modificaciones con vistas a obtener mejoras en los materiales intercalados y pilareados.

La presente invención proporciona una solución al empleo únicamente de fuentes comerciales para la síntesis del agente de intercalación de las arcillas laminares. Se proponen varias rutas para lograr la intercalación y, por tanto, el material pilareado que permite obtener un material de utilidad como adsorbente.

Referencias bibliográficas

1. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppatz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminum Handbook, Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Recycling and Ecology. Ed. Aluminum-Verlag Marketing and Kommunikation GMBH, (2003).
2. J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, Journal of Light Metals, 2, (2002), 89-93.
3. A. Gil, Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, (2005), 8852-8857.
4. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.
5. J.N. Hryn, E.J. Daniels, T.B. Gurganus, K.M. Tomaswick, Products from salt cake residue oxide, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, P.B. Queneau and R.D. Peterson, Eds. The Minerals, Metals & Materials Society, 905-916 (1995).
6. G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
7. C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
8. L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
9. B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of γ -alumina from waste aluminium dross, Minerals Engineering, 20, (2007), 252-258.
10. J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).

11. E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminium hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*, 261, (2013), 316-324.
12. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured α -alumina powder production: Kinetic study. *Journal of Environmental Management*, 212, (2018), 278-291.
13. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. *Journal of Cleaner Production*, 179, (2018), 93-102.
14. C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
15. C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556 (2008).
16. H. Park, H. Lee, J. Kim, A processing for recycling of the domestic aluminum dross, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatments and Clean technology*, Vol. II. REWAS, San Sebastian, Spain, p. 995.
17. E.A. El-Katatny, S.A. Halany, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, *Powder Technology*, 132, (2003), 137-144.
18. M. Jung, B. Mishra, Recovery of gibbsite from secondary aluminum production dust by caustic leaching, *Minerals Engineering*, 127, (2018), 122-124.
19. A. Meshram, A. Jain, D. Gautam, K.K. Singh, Synthesis and characterization of tamarugite from aluminium dross: Part I, *Journal of Environmental Management*, 232, (2019), 978-984.
20. Y. Zhang, Z. Guo, Z. Han, X. Xiao, Effect of rare earth oxides doping on MgAl_2O_4 spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, (2018), 2597-2603.
21. T. Hashishin, Y. Kadera, T. Yamamoto, M. Ohyanagi. Synthesis of $(\text{Mg},\text{Si})\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel from aluminum dross. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, (2004), 496-499.
22. N. Murayama, N. Okajima, S. Yamaoka, H. Yamamoto, J. Shibata. Hydrothermal synthesis of AlPO_4 -5 type zeolitic materials by using aluminum dross as a raw material. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, (2006), 459-462.

23. J. Kim, K. Biswas, K.-W. Jhon, S.-Y. Jeong, W.-S. Ahn, Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and CrAPO-5 using aluminium dross. *Journal of Hazardous Materials*, 169, (2009), 919-925.
24. A. Meshram, S.K. Singh. Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: a review. *Resources, Conservation & Recycling*, 130, (2018), 95-108.
- 5 25. A. López Delgado, I. Padilla Rodríguez, R. Sánchez Hernández, O. Rodríguez Largo, S. López Andrés, Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio. ES 2,617,037 B1 (2018).
26. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), *Handbook of Zeolite, Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. (2003).
- 10 27. M. Yoldi, E.G. Fuentes-Ordoñez, S.A. Korili, A. Gil, Zeolite synthesis from industrial wastes, *Microporous Mesoporous Materials*, 287, (2019), 183-191.
28. M. Yoldi, E.G. Fuentes-Ordoñez, S.A. Korili, A. Gil, Zeolite synthesis from aluminum saline slag waste, *Powder Technology*, 366, (2020), 175-184.
29. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 B2 (2018).
- 15 30. A. Gil, M.A. Vicente, Progress and perspectives on pillared clays applied in energetic and environmental remediation processes, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 21, (2020), 56-63.
- 20
- Patentes
- D.R. Battiste, J.R. Harris, Pillared interlayered clays. US 4,637,991 (1987).
- C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
- 25 G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
- M.E. Davis, M.E. Whittle, W. Jones, R. Mokaya. Pillared clays. United States Patent: 5,486,499 (1996).
- A. Gil, S.A. Korili. Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos. ES 2,350,435 B2 (2011).
- 30

- A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 B2 (2018).
- J. Guan, E. Min, Z. Yu, Class of pillared interlayered clay molecular sieve products with
5 regularly interstratified mineral structure. US 4,757,040 (1988).
- J. Guan, X. Wang, Z. Yu, Z. Chen, Q. Liu, Y. Liao, Pillared clay catalysts for heavy oil catalytic pyrolysis process and the preparation method thereof. US 6,342,153 B1 (2002).
- D.A. Hickson, Layered clay minerals and processes for using. US 3,887,454 (1975).
- 10 C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003).
- C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556
15 (2008).
- A. López Delgado, I. Padilla Rodríguez, R. Sánchez Hernández, O. Rodríguez Largo, S. López Andrés, Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio. ES 2,617,037 B1 (2018).
- L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful
20 products. WO 94/12434 (1994).
- J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).
- J. Shabria, N. Lahari, Cross-linked montmorillonite molecular sieves. US Patent 4,216,188 (1980).
- 25 M. Suda, K. Ohtsuka, Porous clay intercalation compound and its production method. US Patent 5,360,775 (1994).
- K. Suzuki, T. Mori, Method for production of pillared clay. US Patent 5,087,598 (1992).
- K. Suzuki, M. Horio, H. Masuda, T. Mori, Method for production of silicate interlayer cross-linked-smectite. US Patent 5,214,012 (1993).
- 30 D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Magee Jr., Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents, US Patent 4,176,090 (1979).

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en un proceso de preparación de arcillas pilareadas donde el reactivo intercalante polihidroxycatiónico de aluminio se obtiene a partir del aluminio
 5 extraído de una escoria salina. El método propuesto parte de una disolución acuosa que contiene aluminio que procede del tratamiento químico, con disoluciones ácidas o básicas, de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio.

El proceso de la invención es un proceso de intercambio iónico en el que se prepara por
 10 separado una disolución que contiene el agente intercalante. A esta disolución, preferiblemente, se le añade la arcilla, aunque también la disolución puede ser añadida sobre la arcilla. Este método tiene la ventaja de que puede valorizar tanto el aluminio que ha sido extraído con disoluciones ácidas como básicas y permite obtener adsorbentes microprosos con unas propiedades mejoradas a las que presentan los materiales obtenidos
 15 mediante la intercalación con polihidroxycationes de aluminio sintetizados con sales comerciales, y a su aplicación como adsorbente de contaminantes orgánicos. El método general de preparación de arcillas pilareadas de la presente invención abarca varias alternativas para la obtención del precursor intercalante y de cómo poner en contacto esta disolución con la arcilla. Estas alternativas se deben precisamente a las condiciones
 20 particulares de extracción del aluminio que condicionan el contacto entre la disolución intercalante y la arcilla.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de arcillas pilareadas, donde el agente intercalante polihidroxycatiónico de
 25 aluminio se obtiene a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, que comprende etapas de:

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de una escoria salina por medio de las subetapas de

- 30 i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica,
 ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina,
 iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución;

b) obtener el agente intercalante por medio de las subetapas de

iv) rectificar el pH de la disolución acuosa que contiene Al^{3+} hasta el pH de intercalación entre 3,5 y 5, donde el valor de la relación molar OH/Al está comprendido entre 0,5 y 2,5,

v) calentar la disolución rectificada a una temperatura entre 25 y 90 °C, entre 0,5 y 2 h;

c) obtener el material intercalado al añadir la arcilla sobre la disolución anterior, para obtener una suspensión con una relación de entre 2 -20 mmol Al/g arcilla y dejar reaccionar la mezcla hasta un máximo de 22 h;

d) eliminar el exceso de polihidroxidación de aluminio no intercalado por medio de las subetapas de

vi) lavado con agua, y

vii) separación de la suspensión.

Preferiblemente, el método comprende las siguientes etapas adicionales:

vi) separar el sólido formado en d) del sobredanante mediante filtración, centrifugación, diálisis u otra técnica;

vii) someter el sólido obtenido en e) a tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 25 y 500 °C.

Se prefiere muy especialmente que la arcilla sea montmorillonita sódica.

Siguiendo este método, en la etapa b) se obtiene la disolución del agente intercalante, una vez se ha extraído el Al^{3+} de la escoria salina, rectificando el valor de pH por adición de HCl, en el caso del Al^{3+} extraído en medio básico, y NaOH, en el caso del Al^{3+} extraído en medio ácido. La relación molar OH/Al estará comprendido entre 0,5 y 2,5. La disolución es sometida, preferiblemente, a un tratamiento térmico, al que habitualmente se le denomina maduración o envejecimiento, a una temperatura entre 25 y 90 °C para que se forme el agente intercalante $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de las arcillas pilareadas obtenidas por el método de la presente invención como adsorbentes de contaminantes orgánicos emergentes como puede ser 2,6-diclorofenol.

En estas arcillas pilareadas, la superficie específica está comprendida entre 10 y 284 m²/g y el volumen total de poros está comprendido entre 0,0001 y 0,210 cm³/g. Preferiblemente, la superficie específica es superior a 45 m²/g,

5 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: Difractograma de rayos X (reflexión basal (001)) de la montmorillonita natural y la montmorillonita natural intercalada con policationes sintetizados a partir del Al³⁺ que se extrae de una escoria salina con una disolución de HCl ó NaOH 2 mol/litro en condiciones de reflujo y se rectifica el pH con NaOH (Método3(ácido)-2-10) o con HCl (Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,87). A título comparativo, se incluye el difractograma obtenido para la monmorillonita natural intercalada con policationes sintetizados mediante el procedimiento tradicional en el que el agente intercalante se sintetiza a partir de sal AlCl₃·6H₂O (Simulada3(ácido)-2-10).

Fig. 2: Capacidad de adsorción (q_t) de la montmorillonita y las arcillas pilareadas sintetizadas con el tiempo, para la eliminación de 2,6-diclorofenol de disoluciones acuosas. Arcillas pilareadas: Método3(ácido)-2-10, Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,87 y Simulada3(ácido)-2-10 tratadas durante 4 h a 500 °C. Condiciones de adsorción: 50 mg de adsorbente, 250 cm³ de disolución acuosa y 25, 50 y 75 µmol/dm³ de adsorbato orgánico. Siendo $q_t = V(C_o - C_t)/M$. (q_t , capacidad de adsorción en µmol/g; V , volumen de disolución en dm³; $C_{o,t}$, concentración de adsorbato en µmol/dm³ y M peso de adsorbente en g).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se basa la fabricación de arcillas pilareadas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio, a las arcillas pilareadas obtenidas por dicho procedimiento y al uso de las mismas como adsorbentes.

El proceso de síntesis se lleva a cabo empleando la disolución que contiene Al³⁺ aplicando nuevos procedimientos para la obtención de los precursores de intercalación de la arcilla. Estos nuevos procedimientos, concretamente, son dos métodos alternativos de extracción del Al³⁺ de la escoria salina, bien mediante tratamiento con HCl o con NaOH, con resultados aproximadamente similares: son los procedimientos que se denominan en el presente documento método ácido, y método básico. A continuación, el pH de las disoluciones de extracción obtenidas se rectifica por adición de NaOH o HCl, para alcanzar la relación molar OH/Al deseada, con preferencia en el valor de 2,0, y se realiza un tratamiento térmico de

la disolución a temperatura comprendida entre 25 y 90 °C, en la que se obtienen los precursores de intercalación. En el estado de la técnica se emplean precursores de Al comerciales comúnmente $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disoluciones de clorohidróxido de aluminio y $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para la obtención del agente intercalante por lo que el método que se presenta es una ventaja técnica importante respecto de los métodos comúnmente conocidos dado que recupera el Al presente en un residuo industrial. Además, las arcillas pilareadas objeto de la presente invención presentan superficies específicas generalmente comprendidas entre 10 y 284 m^2/g , es decir, notablemente superiores en algunos casos a las obtenidas por muchos de los métodos conocidos en el estado de la técnica y, en cualquier caso, adecuadas para su uso como adsorbentes.

Las arcillas pilareadas sintetizados pueden ser utilizados como adsorbentes, por ejemplo en la eliminación de contaminantes emergentes presentes en corrientes de aguas contaminadas como 2,6-diclorofenol.

La presente invención comprende nuevos métodos de síntesis de arcillas pilareadas que permiten emplear la disolución acuosa procedente de la extracción de Al^{3+} de una escoria salina. Para ello, el material de partida (la escoria salina) es tratado con disoluciones de ácidos o de bases para extraer aluminio, teniendo en cuenta como variables el tiempo y la temperatura de tratamiento. Las condiciones en las que se lleva a cabo esta etapa de contacto con la escoria o de extracción del aluminio pueden ser cualesquiera, siempre y cuando den lugar a la extracción de aluminio. La temperatura del proceso de contacto generalmente es la temperatura ambiente, pero puede estar en el intervalo comprendido entre 20 °C y la temperatura de reflujo, que será de aproximadamente 90 °C, a una presión de 101,33 kPa (1 atm). La presión a la que se lleva a cabo esta etapa puede ser la presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo a presiones superiores. El tiempo de contacto depende en gran medida de la temperatura de reacción, pero generalmente está en el intervalo de 0,5 a 2 h. Preferiblemente, esta etapa a) de extracción se lleva a cabo en un recipiente con agitación aunque, opcionalmente y/o con posterioridad a un primer paso de agitación, puede llevarse a cabo en condiciones de reflujo.

En la presente invención se emplea el aluminio extraído de escorias salinas siguiendo el método descrito en ES2350435 B2, empleando la disolución obtenida como sobrenadante en el proceso de activación del residuo (la escoria salina). Pero en la presente invención, dicha disolución con el aluminio extraído se utiliza para la síntesis de productos distintos, no mencionados en dicha patente española y que presentan una estructura diferente y

peculiar, y diferente a la estructura de las arcillas aniónicas o hidrotalcitas: arcillas catiónicas pilareadas. Y la utilización directa de la disolución que contiene el Al^{3+} extraído de la escoria salina, en combinación con la adición a dicha disolución de otra de NaOH (o HCl) gota a gota para que se forme la estructura del agente de Al intercalante. Una vez
5 formado el agente intercalante, se adiciona la arcilla, facilitando el intercambio iónico del agente intercalante y los cationes superficiales que contiene la arcilla laminar. Los métodos utilizados son compatibles con la extracción de Al^{3+} por medios ácido y básico, lo que permite obtener el agente intercalante y generar las arcillas pilareadas, tal y como aparecen en los Ejemplos 1 y 2, además, presentan valores de superficie específica que las hacen
10 adecuados para uso como adsorbentes.

Se prefiere que la escoria salina sea una escoria procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio, con especial preferencia por las escorias procedentes de un horno rotatorio de eje fijo, y muy especialmente cuando presentan un tamaño igual o inferior a 1
15 mm. Pero el procedimiento de la presente invención también puede aplicarse a escorias procedentes de otros procesos relacionados con el aluminio, quedando incluidas esas otras alternativas dentro del alcance de la invención. En ningún caso se realizan etapas de lavado previas de la escoria salina antes del tratamiento con ácidos o con bases para extraer aluminio, reduciéndose el número de etapas previas de tratamiento.

En cuanto a la relación entre los reactivos, se considera preferible que la relación entre la cantidad de escoria salina y el volumen de disolución acuosa ácida o básica con la que se pone en contacto en la etapa a) está comprendida entre 50 y 70 g de escoria por L de disolución ácida o básica. Más específicamente, poner en contacto, por ejemplo, 2 g de
25 escoria salina con 0,2 litros de disolución acuosa, ácida o básica, como en los Ejemplos de la presente solicitud.

Se prefiere que el pH de la disolución de extracción sea inferior a 2 o superior a 10, aunque depende de la concentración del ácido o de la base. En concreto, la concentración de los
30 ácidos y bases utilizados en este trabajo variaron entre 0,1 y 2 mol/litro, observándose que se obtiene mayor cantidad de aluminio extraído cuando se emplean concentraciones de 2 mol/litro.

Respecto a la concentración de la disolución acuosa ácida o alcalina, se prefieren
35 concentraciones de 2 mol/litro o inferiores. Así, en dicha disolución acuosa pueden estar presentes uno o más compuestos ácidos o uno o más compuestos básicos a

concentraciones comprendidas, preferiblemente, entre 0,1 y 2 mol/litro. Los ácidos pueden ser origen orgánico o mineral, tales como los ácidos nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) o clorhídrico (HCl). Entre los posibles compuestos de carácter básico que pueden añadirse para conseguir disoluciones alcalinas destaca el hidróxido sódico (NaOH), pero también
5 pueden utilizarse otros, como el bicarbonato sódico (NaHCO_3), el cual, da lugar a pH alcalinos más próximos a la neutralidad, de alrededor de 8.

En cuanto a la temperatura de extracción, puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo (aproximadamente 60°C), pero es preferible esta
10 última dado que la cantidad de aluminio extraída es mayor. Preferiblemente, la presión es la atmosférica o superior.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto que se haya considerado adecuado, preferiblemente entre 0,1 a 2h, se procede a la separación de la escoria salina de la
15 disolución con la que se han extraído el aluminio en forma de cationes Al^{3+} . Para llevar a cabo la etapa de separación de la escoria salina, puede utilizarse cualquier técnica de separación, tal como filtración, centrifugación, decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución y otros similares. En la presente invención, se prefiere la utilización de filtración.

20 Las subetapas que acaban de describirse, que dan lugar a la obtención de la disolución que contiene Al^{3+} a partir de escorias salinas, están comprendidas en el procedimiento descrito en ES2673587 B2, aunque en el mismo no se mencionaba que el uso de dicha disolución pudiera tener algún interés o alguna ventaja para la preparación de otras
25 estructuras sólidas de las que forma parte el catión Al^{3+} distintas de las arcillas aniónicas, no mencionándose en dicha patente una posible aplicación para la preparación de compuestos con una estructura como la que presentan las arcillas pilareadas, que son el objeto de la presente invención. Las etapas que se detallan a continuación ya están específicamente destinadas a la síntesis del agente intercalante y diseñadas para ello para
30 su obtención, así como de las arcillas pilareadas.

El aluminio en forma catiónica presente en la disolución acuosa resultante de la etapa a) del método de la presente invención se utiliza para la síntesis de arcillas pilareadas. Dicha
síntesis se efectúa según esta invención, a partir del procedimiento que se describe en b)
35 donde se ajusta la relación molar OH/Al en función de si el Al se ha extraído con un ácido, específicamente HCl , o una base, preferiblemente NaOH , todo lo cual no había sido

descrito hasta ahora en ninguno de los métodos del estado de la técnica destinados a la preparación de arcillas pilareadas. El método de preparación de arcillas pilareadas de la presente invención es el objeto principal de la invención, como se ha explicado más arriba. La disolución que contiene Al^{3+} se somete a una rectificación del valor de pH y un calentamiento a temperaturas entre 25 y 90 °C que permite la formación de la estructura del ión de Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ para obtener un precursor del agente intercalante, lo cual puede conseguirse, según el método de la presente invención, mediante al menos dos procedimientos distintos, a los que se ha denominado ácido y básico, en función del medio de extracción de Al^{3+} de la escoria salina seguido. Dependiendo del procedimiento concreto de obtención del precursor, la síntesis del agente intercalante puede así mismo obtenerse mediante varios procedimientos. Así, en el caso de la extracción ácida, esta disolución puede enfriarse, calentarse o evaporarse antes de añadir NaOH para rectificar el pH y ajustar el valor de OH/Al al valor requerido. En el caso de la extracción básica se realizó el mismo procedimiento de rectificar el pH y ajustar los valores de OH/Al y Al/arcilla. A continuación se adicionará la arcilla para que se lleve a cabo la reacción de intercambio iónico.

La preparación del precursor de intercalación mediante el procedimiento ácido que forma parte del método de la presente invención, requiere la preparación de dos disoluciones. En la primera, como ya se ha mencionado, se parte de una disolución acuosa que contiene Al^{3+} que procede del ataque, con disolución ácida, de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio. Esta disolución se somete a un paso adicional intermedio de preparación de tratamiento térmico que puede suponer la evaporación total del agua de la disolución. Adicionalmente se añade gota a gota, y preferiblemente bajo agitación, una disolución de NaOH de una concentración preferiblemente de 2 mol/litro, hasta alcanzar la relación molar OH/Al deseada, en el intervalo entre 0,5 y 2,5. Esta segunda disolución puede volverse a calentar entre 25 y 90 °C.

El tiempo de maduración/envejecimiento de las disoluciones de Al^{3+} puede variar, aunque se considera adecuado que esté comprendido entre al menos hasta que se termine de añadir la disolución de NaOH y hasta un máximo de 4 h, prefiriéndose que esté entre 1 y 2, como en el Ejemplo 1 de la presente solicitud, en el que se emplea el procedimiento de ácido. La reacción se lleva a cabo bajo agitación, siendo recomendable que la velocidad de agitación se encuentre en el intervalo entre 100 y 700 r.p.m.

A continuación se adiciona la arcilla sólida en una relación Al/arcilla en el intervalo entre 2 y 20 mmol_{Al}/g_{arcilla}, prefiriéndose el valor de 10, como en el Ejemplo 1 de la presente solicitud. El tiempo de contacto disolución/arcilla puede variar, aunque se considera adecuado que esté comprendido entre al menos hasta que se termine de añadir la arcilla y hasta un máximo de 24 h, prefiriéndose que esté entre 4 y 22 h, como en el Ejemplo 1 de la presente solicitud, en el que se emplea el procedimiento de ácido. La reacción se lleva a cabo bajo agitación, siendo recomendable que la velocidad de agitación se encuentre en el intervalo entre 100 y 700 r.p.m.

Preferiblemente, la arcilla intercalada se separa de la suspensión antes de ser sometida al tratamiento térmico de calcinación, mediante una técnica que se selecciona, por ejemplo, del grupo de filtración (como en el Ejemplo 1), centrifugación, decantación o evaporación directa del disolvente. Para poder eliminar el exceso de polihidroxidación de aluminio no intercalado, es necesario incluir varias etapas de lavado con agua y separación de la suspensión, como en el paso anterior. También se prefiere que se someta a un tratamiento térmico de secado, opcionalmente (pero también preferiblemente) tras haber sido separado del medio líquido (sobrenadante) en el que se ha formado, tratamiento de secado que puede producirse en una estufa a presión atmosférica, o a vacío. Cuando el secado se produce en estufa, se prefiere que dure entre 4 y 24 h, y más preferiblemente, que se produzca a 100 °C durante 12 h.

El método de la presente invención de preparación de arcillas pilareadas a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, en el que la disolución de intercalación se obtiene mediante los procedimientos que se acaban de describir, puede así definirse también como un método que comprende las etapas de:

- ai) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica;
- a ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina en agitación;
- a iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene el Al³⁺ en disolución;
- b) rectificar el pH y calentar la disolución acuosa que tiene Al³⁺ hasta el pH de intercalación;c) dejar reaccionar la arcilla con la disolución de intercalación hasta un máximo de 22 h.
- d) lavado y separación de la suspensión.

El método de obtención de las arcillas pilareadas comprende las etapas adicionales de:

e) separar el sólido formado en d) del sobrenadante;

f) someter el sólido obtenido en e) a tratamiento térmico inicial (que puede ser en estufa o a vacío) y posteriormente someter el sólido obtenido a tratamiento térmico final, a temperatura comprendida preferentemente entre 200 y 500 °C, preferiblemente 500 °C.

5

Merece destacar que ninguno de los métodos de preparación de arcillas pilareadas del estado de la técnica incluye, propone o sugiere la síntesis del agente intercalante a partir de un residuo industrial como es el caso del presente procedimiento, por lo que el método de la invención en el que se utiliza Al^{3+} extraído de una escoria salina constituye una

10 alternativa nueva e inventiva a los procedimientos habituales.

En los Ejemplos que se presentan a continuación, se describe la síntesis de arcillas pilareadas a partir de agentes intercalantes obtenidos mediante extracción ácida y básica. Los experimentos realizados muestran que su superficie específica varía entre 10 y 284

15 m^2/g , en los en los que hay intercalación de la montmorillonita casos entre 142 y 284 m^2/g , y su volumen total de poros está comprendido entre 0,001 y 0,250 cm^3/g , siendo más concretamente 0,210 cm^3/g uno de los valores superiores obtenidos. Este grado de porosidad los hace adecuados para ser empleados en procesos de adsorción. Las arcillas pilareadas obtenidas por los métodos de la presente invención pueden considerarse

20 nuevos e inventivos, por las particularidades de su estructura, por lo que son también un aspecto de la presente invención, particularmente aquellos cuya preparación se describe en los Ejemplos del presente documento.

Los ensayos que se muestran en la sección de Ejemplos, Ejemplo 3, son casos

25 representativos de la aplicabilidad de los métodos de la invención. Los métodos se consideran aplicables y adecuados para sintetizar adsorbentes que puedan retener contaminantes orgánicos, especialmente aquellos considerados como prioritarios o emergentes presentes en efluentes líquidos acuosos. Los ensayos realizados en el Ejemplo 3 con las arcillas pilareadas seleccionadas y ya incluidas en los Ejemplos 1 y 2

30 demuestran que pueden ser utilizadas como adsorbentes útiles en la eliminación de 2,6-diclorofenol, aunque también se pueden emplear otros contaminantes. Los resultados demuestran que las arcillas pilareadas sintetizadas a partir del aluminio extraído de las escorias salinas pueden ser utilizados como adsorbentes y que esta capacidad es superior a la que presenta la montmorillonita de partida, así como la arcilla pilareada que puede

35 obtenerse a partir de un precursor de intercalación comercial.

Ejemplos

Ejemplo 1. Obtención de arcillas pilareadas, método ácido.

5 En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo y de un tamaño inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

La arcilla utilizada es una montmorillonita sódica comercial, procedente de la región de
10 Tsukinuno, Japón, proporcionada por *The Clay Science Society of Japan*, para ser intercalada por las disoluciones sintetizadas en este Ejemplo.

La extracción química se llevó a cabo empleando una disolución acuosa de HCl (65 %) de 2 mol/litro. El tiempo de reacción fue de 2 h. Brevemente, 50 g de escoria salina se ponen
15 en contacto con 750 cm³ de disolución de HCl. La velocidad de agitación de las suspensiones fue de 600 r.p.m. Transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se filtra para separar la escoria de la disolución. La cantidad de aluminio extraída se analizó mediante ICP-radial y está comprendida entre 6,75 y 8,96 g_{Al}/dm³ (véase patente ES2673587 B2).

20 El pH de la disolución de Al³⁺, 10 cm³, se rectificó mediante la adición de NaOH de concentración 0,09 mol/litro hasta una relación molar OH/Al = 2,0 y un pH = 4,0. La disolución de extracción se calentó previamente entre 25 y 90 °C (Método 1(ácido)) a la rectificación del pH, una vez rectificado (Método 2(ácido)) o se llevó hasta evaporación y
25 posteriormente se rectificó (Método 3(ácido)), agitándose a 700 r.p.m. durante 1 h. A continuación se añadió una cantidad de arcilla a las disoluciones anteriormente preparadas, con una relación Al/arcilla entre 2 y 10 mmol_{Al}/g_{arcilla}, agitándose a 700 r.p.m durante 22 h. El volumen de la suspensión final varió entre 60 y 85 cm³.

30 Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se centrifugaron para separar el sólido de la disolución. El proceso se repitió varias veces, sustituyendo cada vez la disolución de intercalación por agua desionizada con el objetivo de lavar la arcilla intercalada de disolución de intercalación. Para secar el producto, se procedió a un calentamiento en estufa a 100 °C a presión atmosférica durante 12 h. Finalmente los
35 sólidos se trataron en un horno eléctrico programable durante 4 h a 500 °C. Las muestras se denominaron como "MétodoX(ácido)-OH/Al-Al/arcilla-T_{calentamiento disolución Al}".

Los espaciados basales de los sólidos obtenidos se determinaron mediante difracción de rayos X. Las propiedades texturales, superficie específica y volumen total de poros, de los sólidos obtenidos se determinaron mediante adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo volumétrico estático comercial. Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g.

Los resultados referentes a los espaciados basales y las propiedades texturales obtenidos para las arcillas pilareadas a partir de la extracción de aluminio con HCl de concentración 2 mol/litro se muestran a continuación en la Tabla 1. Se incluye información sobre la muestra *Simulada* obtenida a partir de las mismas condiciones de síntesis, pero con $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ comercial como fuente de Al^{3+} en lugar de Al^{3+} extraído de la escoria salina. Esta disolución de Al^{3+} se prepara inicialmente en una disolución de HCl de concentración 2 mol/litro, para posteriormente seguir el mismo procedimiento que las disoluciones de extracción.

Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Un ejemplo representativo se presenta en la **Fig. 1**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2θ), como es habitual en los difractogramas de rayos X. Estos resultados confirman que el espaciado basal de la montmorillonita, que caracteriza la distancia entre dos láminas, se incrementa desde 1,0 nm hasta 1,85 nm en el caso de las arcillas intercaladas. Este aumento en el espaciado basal demuestra la intercalación de la arcilla. En el caso de los resultados texturales incluidos en la **Tabla 1**, el método presentado en esta invención permite obtener arcillas pilareadas con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes. Estas propiedades se incluyen en el Ejemplo 3 de esta invención.

Tabla 1. Espaciado basal y propiedades texturales derivadas de la adsorción de N₂ a –196 °C. Métodos extracción ácida.

Muestra	d(001) ^a (nm)	S ^b (m ² /g ^d)	Vp _{Total} ^c (cm ³ /g ^d)
Método1(ácido)-2-10-25°C	1,37	45	0,066
Método1(ácido)-2-5-25°C	1,22	40	0,099
Método1(ácido)-2-2-25°C	1,14	28	0,051
Método1(ácido)-2-10-60°C	1,73	142	0,098
Método1(ácido)-2-5-60°C	1,44	51	0,082
Método1(ácido)-2-2-60°C	1,17	42	0,067
Método1(ácido)-2-10-90°C	1,80	197	0,174
Método1(ácido)-2-5-90°C	1,69	70	0,073
Método1(ácido)-2-2-90°C	1,24	44	0,101
Método2(ácido)-2-10-25°C	1,39	61	0,072
Método2(ácido)-2-10-60°C	1,80	218	0,163
Método2(ácido)-2-10-90°C	1,83	199	0,182
Método3(ácido)-2-10	1,85	284	0,210
Simulada3(ácido)-2-10	1,82	207	0,158
Montmorillonita	1,0	10	0,048

^a Espaciado basal;

^b Superficie específica;

^c Volumen de poros total;

^d gramos de muestra desgasificada

Ejemplo 2. Obtención de arcillas pilareadas, método básico.

En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo y de un tamaño inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

- 5 La arcilla utilizada es una montmorillonita sódica comercial, procedente de la región de Tsukinuno, Japón, proporcionada por *The Clay Science Society of Japan*, para ser intercalada por las disoluciones sintetizadas en este Ejemplo.

La extracción química se llevó a cabo empleando una disolución acuosa de NaOH de 2
 10 mol/litro. El tiempo de reacción fue de 2 h. Brevemente, 50 g de escoria salina se ponen en contacto con 750 cm³ de disolución de NaOH. La velocidad de agitación de las suspensiones fue de 600 r.p.m. Transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se filtra para separar la escoria de la disolución. La cantidad de aluminio extraída se analizó mediante ICP-radial y está comprendida entre 6,75 y 8,96 g_{Al}/dm³ (véase patente
 15 ES2673587 B2).

El pH de la disolución de Al³⁺, 30 cm³, se rectificó mediante la adición de HCl de concentración 0,5 mol/litro hasta en relaciones OH/Al molares entre 0,5 y 2,0, así como relaciones Al/arcilla entre 5 y 20 mmol_{Al}/g_{arcilla} (Método 1(básico)). Para un valor fijo de
 20 OH/Al = 2 y Al/arcilla = 10 mmol_{Al}/g_{arcilla}, el pH de la disolución de intercalación se modificó entre 3,50 y 4,50 (Método 2(básico)), e incluso para una razón Al/arcilla = 15 mmol_{Al}/g_{arcilla} (Método 3(básico)). Esta disolución se calentó previamente entre 25 y 90 °C. En todos los casos, las disoluciones se agitaron a 700 r.p.m. durante 1 h. A continuación se añadió una cantidad de arcilla a las disoluciones anteriormente preparadas, según la relación Al/arcilla,
 25 agitándose a 700 r.p.m durante 22 h. El volumen de la suspensión final varió entre 60 y 85 cm³.

Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se centrifugaron para separar el sólido de la disolución. El proceso se repitió varias veces, sustituyendo cada vez la
 30 disolución de intercalación por agua desionizada con el objetivo de lavar la arcilla intercalada de disolución de intercalación. Para secar el producto, se procedió a un calentamiento en estufa a 100 °C a presión atmosférica durante 12 h. Finalmente los sólidos se trataron en un horno eléctrico programable durante 4 h a 500 °C. Las muestras se denominaron como "MétodoX(básico)-OH/Al-Al/arcilla-T_{calentamiento disolución Al}".

35

Los espaciados basales de los sólidos obtenidos se determinaron mediante difracción de rayos X. Las propiedades texturales, superficie específica y volumen total de poros, de los sólidos obtenidos se determinaron mediante adsorción de N_2 a -196°C en un equipo volumétrico estático comercial. Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g.

Los resultados referentes a los espaciados basales y las propiedades texturales obtenidos para las arcillas pilareadas a partir de la extracción de aluminio con NaOH de concentración 2 mol/litro se muestran a continuación en la **Tabla 2**.

Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Un ejemplo representativo se presenta en la **Fig. 2**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2θ), como es habitual en los difractogramas de rayos X. Estos resultados confirman que el espaciado basal de la arcilla intercalada con una disolución de Al extraído con una disolución de NaOH, el valor del espaciado basal que se obtiene es de 1,71 nm. En el caso de los resultados texturales incluidos en la **Tabla 2**, el método presentado en esta invención permite obtener arcillas pilareadas con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes. Estas propiedades se incluyen en el Ejemplo 3 de esta invención.

Tabla 2. Espaciado basal y propiedades texturales derivadas de la adsorción de N_2 a -196°C . Métodos extracción básica.

Muestra	$d(001)^a$ (nm)	S^b (m^2/g^d)	$V_{p\text{Total}}^c$ (cm^3/g^d)
Método1(básico)-0,5-10-25°C	1,43	--	
Método1(básico)-1,0-10-25°C	1,42	--	
Método1(básico)-1,5-10-25°C	1,42	--	
Método1(básico)-2,0-10-25°C	1,45	10	0,028
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,50	1,39	-	

Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,70	1,39	--	
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,75	1,57	--	
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,80	1,58	13	0,032
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,85	1,61	17	0,031
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,87	1,63	17	0,031
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,90	1,56	13	0,028
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=3,95	1,50		
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=4,00	1,46		
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=4,30	1,46		
Método2(básico)-2-10-25°C/pH=4,50	1,44		
Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,80	1,61		
Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,85	1,69	78	0,15
Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,87	1,71	100	0,12
Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,90	1,57	83	0,08
Simulada3(básico)-2-15-25°C/pH=3,87	1,77	141	0,11
Montmorillonita	1,0	10	0,048

^a Espaciado basal;

^b Superficie específica;

^c Volumen de poros total;

^d gramos de muestra desgasificada

5

Ejemplo 3. Capacidad de adsorción de moléculas orgánicas.

A continuación se procedió a evaluar la capacidad de retención de moléculas orgánicas (2,6-diclorofenol) de las arcillas pilareadas obtenidas descritas en los Ejemplos 1 y 2. Los estudios se realizaron en régimen discontinuo, con 50 mg de adsorbente en cada experimento y una concentración inicial de 25, 50 y 75 $\mu\text{mol/dm}^3$. Los adsorbentes seleccionados fueron los que presentaban mayores propiedades texturales y denominados

como Método3(ácido)-2-10 y Método3(básico)-2-15-25°C/pH=3,87. Para comparar la capacidad de adsorción de estos materiales también se incluyeron la montmorillonita de partida y la muestra Simulado3(ácido)-2-10. El experimento pretende estudiar el efecto del tiempo en la capacidad de adsorción de las arcillas y determinar a partir de qué momento la adsorción se mantienen constante y ha alcanzado el equilibrio. Para obtener esta evolución, cada cierto tiempo se tomaba una muestra de la disolución, separándose el adsorbente presente mediante filtración. La cantidad de adsorbato presente en la disolución se determina mediante análisis UV-visible ($\lambda = 279 \text{ nm}$).

La cantidad de molécula orgánica retenida por las arcillas se representa como: $q_t = V(C_o - C_t)/M$, siendo q_t , capacidad de adsorción en $\mu\text{mol/g}$; V , volumen de disolución en dm^3 ; C_o , concentración de adsorbato inicial y a un tiempo t en $\mu\text{mol/dm}^3$ y M peso de adsorbente en g. La evolución con el tiempo de las cantidades adsorbidas de los cuatro adsorbatos estudiados se incluye en la **Fig. 2**.

Si se comparan los resultados obtenidos se observa que la cantidad adsorbida aumenta a medida que transcurre el tiempo de adsorción. Se pueden observar dos máximos de adsorción, a unos 50 min y a 900 min de tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, que pueden corresponder con el llenado inicial de la estructura interlaminar y el llenado de toda la superficie exterior. Las arcillas pilareadas con el aluminio extraído de la escoria son los adsorbentes que retienen mayor capacidad de molécula orgánica, si se compara tanto con la montmorillonita como con la arcilla pilareada empleando precursores comerciales. Si se compara con la montmorillonita, los nuevos adsorbentes retienen entre un 72 a un 197% más de contaminante, y si se compara con la arcilla pilareada sintetizada a partir de precursores comerciales entre un 28 a un 33% más de capacidad adsorbente. Por tanto, la pilarización de la arcilla con una disolución de aluminio extraído de la escoria salina aumenta considerablemente la capacidad de adsorción.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de arcillas catiónicas pilareadas, donde el agente intercalante polihidroxicatiónico de aluminio procede de escorias salinas de procesos de reciclaje del aluminio, que comprende las etapas de:

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de la escoria salina por medio de las subetapas de

i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica,

ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina en agitación,

iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución,

b) obtener el agente intercalante por medio de las subetapas de

iv) rectificar el pH de la disolución que contiene Al^{3+} hasta el pH de intercalación entre 3,5 y 5, donde el valor de la relación molar OH/Al está comprendido entre 0,5 y 2,5,

v) calentar la disolución rectificada a una temperatura entre 25 y 90 °C, entre 0,5 y 2 h;

c) obtener el material intercalado al añadir la arcilla sobre la disolución anterior para obtener una suspensión con una relación de entre 2 - 20 mmol Al/g arcilla, y dejar reaccionar en agitación durante 4 a 22 h;

d) eliminar el exceso de polihidroxitación de aluminio no intercalado por medio de las subetapas de

vi) lavado con agua, y

vii) separación de la suspensión.

2. El método según la reivindicación 1, que comprende las etapas adicionales:

e) separar el sólido formado en d) del sobrenadante mediante filtración, centrifugación, diálisis u otra técnica;

f) someter el sólido obtenido en e) a tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C.

3. El método según la reivindicación 1, en el que la escoria salina de la etapa a) procede de un proceso de segunda fusión del aluminio.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
 - 5 - la relación entre la cantidad de escoria salina y el volumen de disolución acuosa ácida o básica con la que se pone en contacto en la etapa a) está comprendida entre 50 y 70 g de escoria por L de disolución ácida o básica;
 - la escoria salina y la disolución acuosa se ponen en contacto en la etapa i) y se dejan en la etapa ii) a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 60 °C, y a presión atmosférica o superior;
 - 10 - el tiempo de contacto entre la escoria y la disolución acuosa en la etapa ii) está en el intervalo de 0,1 a 2 h.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa se la etapa i) tiene un pH inferior a 2 o superior a 10.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa de la etapa i) se prepara añadiendo uno o más compuestos ácidos, preferiblemente HCl, o uno o más compuestos básicos, preferiblemente NaOH, a concentraciones comprendidas entre 0,1 y 2 mol/litro.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa iii) de separación de la escoria salina de la disolución acuosa de extracción se lleva a cabo mediante filtración, centrifugación o decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución acuosa.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la preparación de una arcilla esmectita pilareada que comprende las siguientes etapas de:
 - a') poner en contacto una esmectita con una disolución acuosa intercalante que contiene un polihidroxidación de aluminio preparado mediante la etapa b) según la reivindicación 1, de manera que la relación entre la concentración de Al^{3+} contenido en la disolución intercalante y los gramos de arcilla que se ponen en contacto con ella está comprendida en el rango de 2 a 20 $\text{mmol}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{arcilla}}$;
 - b') separar la arcilla intercalada obtenida en la etapa anterior de la disolución acuosa mediante filtración, centrifugación, diálisis u otra técnica;

c') calentar la arcilla intercalada obtenida en la etapa anterior en condiciones que permita estabilizar la estructura porosa generada mediante procesos de deshidroxilación que permitan la formación de Al_2O_3 .

5 9. El método según la reivindicación 8, en el que la esmectita es montmorillonita sódica.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la temperatura de contacto entre la esmectita y la disolución de intercalación se lleva a cabo a una
10 temperatura comprendida entre 25 y 90 °C y el tiempo de contacto oscila entre 4 y 22 h.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la etapa de contacto se lleva a cabo en un recipiente con agitación.

15 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la etapa b') de separación de la esmectita de la disolución de intercalación se lleva a cabo mediante filtración, centrifugación o decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de esmectita y disolución de intercalación.

20 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la arcilla obtenida en la etapa b') se calcina a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C, a presión atmosférica.

14. Una arcilla pilareada obtenida según el procedimiento de cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 13, y caracterizada por tener una superficie específica de entre 10 y 284 m²/g y un volumen total de poros comprendido entre 0,001 y 0,250 cm³/g.

15. Uso de una arcilla pilareada según la reivindicación 14, para la adsorción de contaminantes orgánicos presentes en corrientes líquidas.

30

16. Uso según la reivindicación 15, para la adsorción de 2,6-diclofenol.

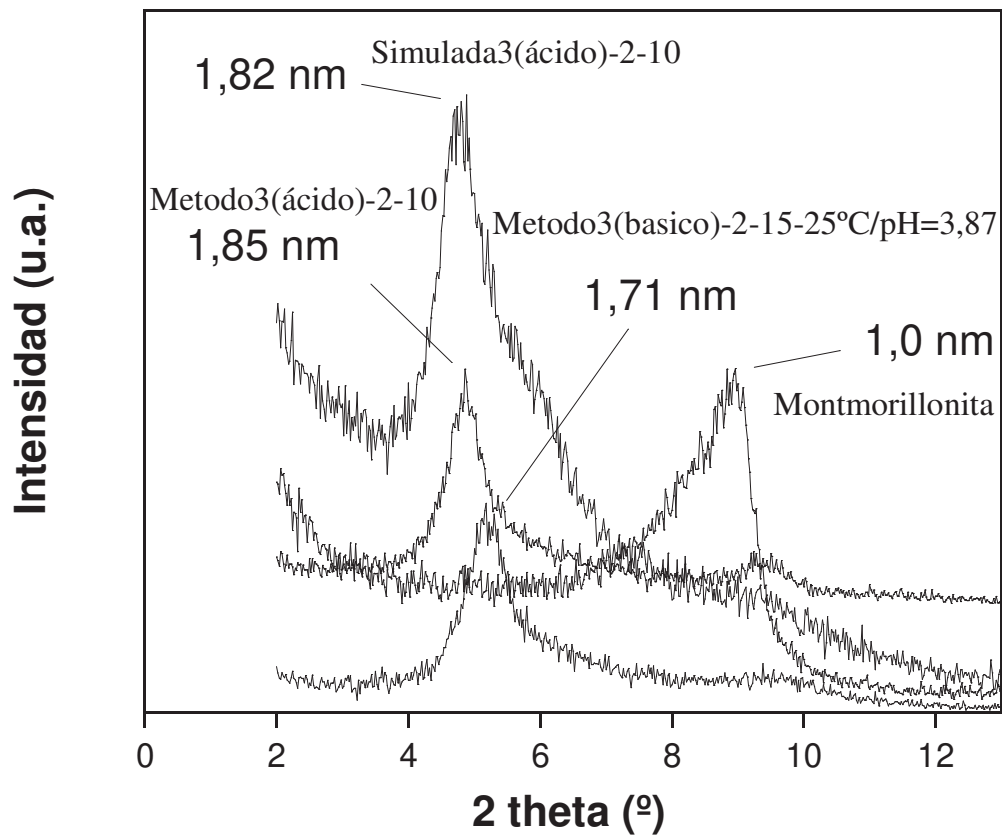


Fig. 1

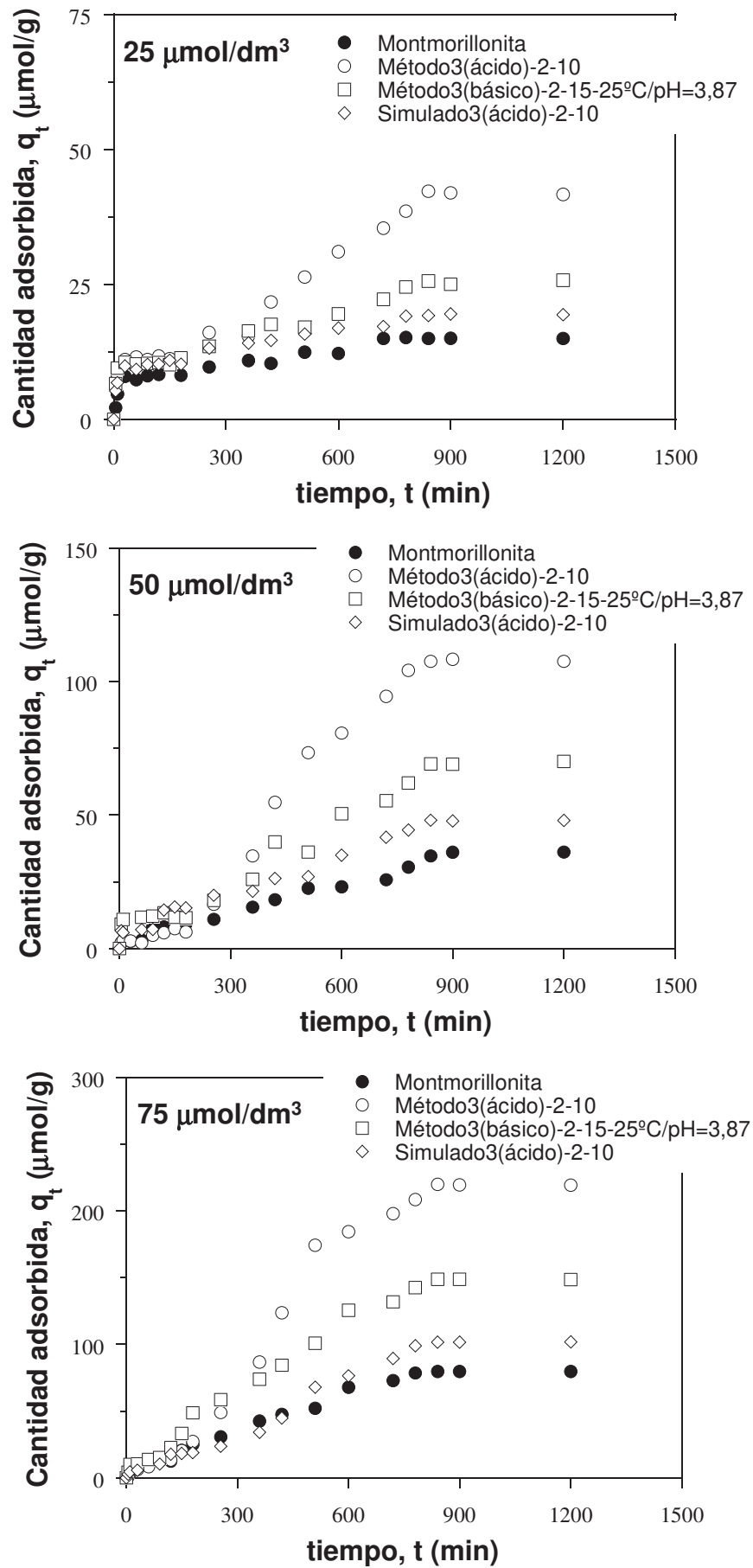


Fig. 2