

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 669**

21 Número de solicitud: 202130406

51 Int. Cl.:

C03C 11/00 (2006.01)

C03B 19/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

06.05.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.11.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

08.02.2023

Fecha de concesión:

02.11.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.11.2023

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ROMERO PÉREZ, Maximina;
LÓPEZ DELGADO, Aurora;
PADILLA RODRÍGUEZ, Isabel y
ROBLA VILLALBA, José Ignacio**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ÁRIDOS LIGEROS VÍTREOS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de áridos ligeros vítreos. El procedimiento de la presente invención se refiere a la obtención de áridos ligeros vítreos a partir de mezclas de residuos de vidrio y residuos de carbonatos de origen mineral y/o animal, y con posterior tratamiento de expansión mediante choque térmico.

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 2 927 669 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de áridos ligeros vítreos

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de áridos ligeros vítreos a partir de mezclas de residuos de vidrio y residuos de carbonatos de origen mineral o animal, con tratamientos de expansión mediante choque térmico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los áridos ligeros son áridos con una densidad de partícula no superior a 2.000 kg/m^3 o una densidad aparente no superior a 1.200 kg/m^3 . Estos valores de densidad son debidos a una estructura porosa, con una distribución de poro uniforme de células finas y cerradas y una superficie externa firme y densamente sinterizada. Debido a sus
- 15 características tecnológicas, los áridos ligeros son utilizados en cantidades considerables en todos los ámbitos de la Construcción. El empleo de áridos en el sector de la construcción representa el 88% del consumo total, y en este sector, los áridos son materiales imprescindibles en la fabricación de hormigones y morteros, prefabricados (bloques, vigas, bordillos, aceras, etc.), construcción de carreteras (capas de rodadura,
- 20 aglomerados asfálticos, bases y sub-bases), balasto para ferrocarril, escolleras (puertos, diques y presas), cimentaciones y rellenos (puentes, aeropuertos, calles, túneles, edificaciones y conducciones de agua), etc. Aunque tradicionalmente el sector de la construcción ha empleado áridos densos, en la actualidad existe una demanda creciente de áridos ligeros que, debido a sus características estructurales, son cada vez
- 25 más utilizados en la fabricación de hormigones, prefabricados ligeros y barreras aislantes (térmicas y acústicas) (D. Sanz-Pont et al. Materials and structure, 2015, 49 (9), 3647.)

- El proceso de extracción de áridos naturales afecta de manera inevitable al
- 30 medioambiente, ya que la mayor parte del proceso se realiza en canteras o graveras a cielo abierto. Estas explotaciones conllevan serias alteraciones medioambientales ya que van transformando gradualmente el paisaje y provocan la degradación de los recursos naturales.

- 35 La obtención de áridos ligeros conlleva además de un gran consumo de recursos naturales, la utilización de procesos de alta temperatura, por lo que el aporte de la

energía necesaria es el factor de mayor coste económico en el proceso. Además, si esta energía se obtiene a partir de combustibles fósiles, el coste medioambiental asociado es también muy elevado. Por ello, la búsqueda de procesos alternativos de fabricación que empleen un menor consumo energético y/o que utilicen energías renovables es de gran importancia.

Por ello, es necesario desarrollar nuevos procedimientos de obtención de áridos ligeros con un menor impacto medioambiental.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento de preparación de áridos ligeros vítreos artificiales a partir de una mezcla de residuos, entre los que se encuentran el casco de vidrio y residuos de carbonatos. Los residuos carbonatados actúan como agentes espumantes (en adelante espumantes) y proceden de residuos tanto de origen mineral (como los residuos originados en la extracción, fabricación y comercialización de magnesita y sus derivados) como animal (por ejemplo, la cáscara de huevo y la concha de bivalvos, como por ejemplo el mejillón). La utilización de residuos de diferentes industrias implica una intervención ventajosa hacia la economía circular mediante la reutilización y reducción de residuos.

La composición mineralógica del espumante y el tamaño de partícula del vidrio base son los dos parámetros de procesado que ejercen mayor influencia en el grado de expansión, y que hace posible obtener áridos artificiales vítreos, de características similares a áridos ligeros comerciales, a partir de tratamientos de expansión mediante choque térmico, en el intervalo de temperatura 800°C-900°C y con tiempos de permanencia no superiores a 15 min, y por tanto sin necesidad de rampas de calentamiento y enfriamiento, lo cual implica una notable reducción de los tiempos de tratamiento y facilita el control del proceso térmico, obteniéndose áridos con buenas características en cuanto a densidad y resistencia a la compresión.

Los áridos obtenidos, al ser materiales muy ligeros, se podrían utilizar en múltiples aplicaciones, tales como: aislante térmico y acústico; material hidrófugo; material de cimentación para construcciones ligeras, losas para edificios industriales, construcción vial, reducción de carga lateral en muros de sótanos y pilares de puentes; superficies no practicables (como por ejemplo cubiertas urbanas e industriales); o en paisajismo (por

ejemplo, en paredes verticales o diseño de jardines).

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de áridos ligeros vítreos a partir de residuos industriales caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) acondicionar residuos de vidrio mediante molienda, tamizado a un tamaño inferior a 1 mm y homogenización,
- b) mezclar el residuo de vidrio acondicionado en la etapa (a) con al menos un residuo carbonatado seleccionado de entre residuos carbonatados de origen mineral y residuos carbonatados de origen animal, con una proporción de los residuos de carbonatos de hasta el 15% en peso con respecto a la mezcla, preferiblemente de entre 2,5-10 % en peso, más preferiblemente de entre 5-10 % en peso de la mezcla,
- c) conformar la mezcla obtenida en (b), y
- d) expandir el producto conformado obtenido en (c) mediante choque térmico a una temperatura de entre 800 °C y 900 °C, preferiblemente durante un periodo de tiempo menor de 15 min.

La etapa (a) del procedimiento de la invención, se refiere al acondicionamiento de los residuos de vidrio, preferiblemente vidrio recuperado procedente de la fabricación de envases, donde vidrio puede ser de cualquier color, por ejemplo, sin limitarse a vidrio blanco, verde, marrón, etc. o cualquiera de sus mezclas. Este vidrio acondicionado sería la base de los áridos ligeros vítreos de la presente invención. El acondicionamiento se lleva a cabo mediante molienda, tamizado a un tamaño inferior a 1 mm, preferiblemente con una fracción mayoritaria de tamaño de partícula inferior a 63 µm, y homogenización. Con un tamizado a un tamaño de partícula menor a 1 mm, se alcanzaron valores de expansión máxima similares a los conseguidos con la fracción menor a 63 µm, por lo que aunque se podría tamizar a tamaños inferiores, el efecto sería similar y a menor tamaño de partícula mayor coste y tiempo de molienda.

La etapa (b) del procedimiento de la invención se refiere a mezclar el residuo de vidrio acondicionado en la etapa (a) con un residuo carbonatado como espumante, seleccionado de:

- residuos carbonatados de origen animal, preferiblemente son residuos procedentes de la industria alimentaria que comprenden carbonato cálcico (CaCO_3), como por ejemplo cáscara de huevo y conchas de bivalvos,

- residuos carbonatados de origen mineral, preferiblemente residuos procedentes de la fabricación de magnesitas que comprenden magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y cuarzo (SiO_2), o
- una combinación de los mismos,

5 para obtener una mezcla con una proporción de los residuos de carbonatos de hasta el 15% en peso, preferiblemente de entre 2,5-10 % en peso, más preferiblemente de entre 5-10 % en peso de la mezcla, y aún más preferiblemente de 5% en peso de la mezcla.

10 El término “residuo carbonatado” en la presente invención se refiere a un residuo de origen mineral o animal que contiene esencialmente carbonatos en su composición. En esta invención este residuo actúa como espumante, eficaz para promover la expansión, dando lugar al material vítreo obtenido por el procedimiento de la presente invención con propiedades de densidad ($0,55\text{-}0,80\text{ g/cm}^3$) y resistencia mecánica ($0,65\text{-}1,10\text{ MPa}$) apropiadas para su aplicación como árido ligero.

15 En una realización preferida de la etapa (b) el residuo carbonatado es de origen animal y más preferiblemente son residuos procedentes de la industria alimentara que comprenden carbonato cálcico y aún más preferiblemente se selecciona de entre cáscara de huevo y conchas de bivalvos.

20 Las conchas de bivalvos se pueden seleccionar de entre conchas de mejillón, de almeja, de ostra, de vieira, de navaja, de berberecho, etc... Más preferiblemente, son conchas de mejillón.

25 Estos residuos carbonatados de origen animal inducen una mayor expansión y originan áridos vítreos con menor densidad que los obtenidos con residuos carbonatados de origen mineral.

30 Cuando el residuo carbonatado es de origen mineral, si fuera necesario, se puede acondicionar previamente a su mezclado en la etapa (b) mediante deshidratación, molienda y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

35 Cuando el residuo carbonatado es de origen animal, si fuera necesario, se puede acondicionar previamente a su mezclado en la etapa (b) mediante deshidratación, fragmentación, molienda y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 1 mm,

preferiblemente inferior a 300µm.

Al igual que los residuos de vidrio, los residuos carbonatados se podrían tamizar a un tamaño inferior.

5

La etapa (c) del procedimiento de la invención se refiere al conformado del producto obtenido en la etapa (c). Esta etapa del procedimiento define la forma y tamaño del árido ligero final y dependerá de la aplicación final.

10 En una realización preferida de la etapa (c) el conformado puede ser manual o mecánico y se lleva a cabo mediante prensado o peletizado.

Además, el procedimiento de obtención de la presente invención comprende una etapa (d) de tratamiento térmico mediante choque térmico, sin necesidad de rampas de calentamiento y enfriamiento, lo cual implica un ahorro energético y una notable reducción de los tiempos de procesado sin prescindir del control del proceso. Como se demuestra en los ejemplos, el calentamiento por choque térmico se muestra como el procedimiento más efectivo para la obtención de un árido ligero vítreo, ya que la velocidad de calentamiento no ejerce un efecto significativo sobre los valores de expansión y la máxima expansión se produce en el intervalo de temperatura 800°-900°C. Adicionalmente, un tiempo de permanencia de 15 min es suficiente para conseguir una expansión superior al 40%.

Mediante el procedimiento de la presente invención se obtienen áridos artificiales vítreos de características similares a áridos ligeros comerciales, como sus propiedades de densidad (0,55-0,80 g/cm³) y resistencia (0,65-1,10 MPa), que los hace idóneos como alternativa en cualquiera de las aplicaciones en las que sea necesario su uso.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

35

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1 Difractogramas de rayos-X de los diferentes residuos utilizados en la preparación de los áridos ligeros vítreos.

5

Fig. 2 Curvas de ATD/TG de los diferentes residuos utilizados en la preparación de los áridos ligeros vítreos.

Fig. 3. Aspecto de los áridos ligeros vítreos preparados a partir de pastillas prensadas tras los ensayos de expansión con diferentes parámetros de procesado.

10

Fig. 4. Evolución de la expansión lineal con la temperatura en probetas prensadas formuladas con diferentes espumantes(5% en peso) y tratadas térmicamente durante 15 min.

15

Fig. 5. Evolución de la expansión lineal con la temperatura en probetas prensadas de la composición GC-5ES formuladas a partir fracciones de casco de vidrio con diferente tamaño de partícula y tratadas térmicamente durante 15 min.

Fig. 6. Evolución de la expansión lineal con la velocidad de calentamiento en probetas prensadas de la composición GC-5ES tratadas térmicamente a 900°C durante 15 min.

20

Fig. 7. Aspecto de los áridos ligeros vítreos preparados a partir de probetas peletizadas esféricas tras los ensayos de expansión con diferentes parámetros de procesado.

25

Fig. 8. Evolución de la expansión lineal en probetas esféricas amasadas manualmente en función de a) temperatura y porcentaje de espumante añadido; b) temperatura y tiempo de expansión.

Fig. 9. Localización de todas las composiciones de áridos vítreos preparados a partir de probetas peletizadas esféricas, en función de sus valores de densidad y resistencia a compresión.

30

EJEMPLOS

Síntesis de áridos ligeros vítreos

- 5 Se prepararon áridos ligeros vítreos artificiales a partir de mezclas de casco de vidrio blanco y residuos de carbonatos, tanto de origen mineral (residuos originados en la extracción, fabricación y comercialización de magnesita y sus derivados) como animal (cáscara de huevo y concha de mejillón).

10 1. Materiales y métodos

El vidrio base utilizado para la síntesis de árido ligero vítreo fue un casco de vidrio blanco (GC) suministrado por VERALLIA S.A (Zaragoza, España), empresa fabricante de envases de vidrio. Como espumantes, se evaluó la eficacia de carbonatos, tanto de
 15 origen mineral como animal. Como espumante mineral se utilizaron tres residuos originados en la extracción, fabricación y comercialización de magnesita y sus derivados. Estos residuos, denominados carbonato F (CF), estéril de flotación (EF) y carbonato PC8 (PC8) fueron suministrados por Magnesitas de Navarra (Zubiri, España). Como carbonato de origen animal se utilizó cáscara de huevo (ES) y concha de mejillón
 20 (MS), ambos residuos de la industria alimentaria.

Previamente a su uso, el casco de vidrio necesitó una etapa de acondicionamiento consistente en molienda en un molino oscilante de discos vibratorios (SIEBTECHNIK TEMA TS 100 model), tamizado hasta un tamaño inferior de 1 mm y homogeneización
 25 en un mezclador (SPEX 8000 Mixer/Mill). El residuo EF se sometió a secado en estufa a 120°C durante al menos 24 h, molienda en un molino planetario (RETSCH PM 100) y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 1 mm. Los residuos ES y MS fueron secados en estufa a 120°C hasta peso constante, fragmentados de manera mecánica, molidos en un molino de cuchillas y tamizados a un tamaño de partícula inferior a 297
 30 µm. Los espumantes CF y PC8 no necesitaron acondicionamiento y se utilizaron según se recibieron.

Las materias primas se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas. La composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos-X (FRX) en un
 35 espectrómetro de dispersión por longitud de onda (Bruker, S8 Tiger). Para la realización

de las medidas se prepararon pastillas prensadas de 10 g de materia prima sin aditivos. La pérdida por ignición (LOI) se calculó calentando las muestras a 1000°C durante 1 h en un crisol de Pt. La naturaleza amorfa o cristalina de las materias primas se determinó mediante difracción de rayos-X (DRX) (Bruker D8 Advance) utilizando radiación CuK_{α} .

- 5 Los difractogramas se registraron en el intervalo $2\theta = 2-65^\circ$ con una velocidad de exploración de 0,07 s por paso. El tratamiento de datos se realizó con el programa EVA Difrac Plus 13.0 y la identificación de fases cristalinas con la base de datos Powder Diffraction Datafile (PDF). El comportamiento térmico de las materias primas se evaluó mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) (Setaram Labsys)
- 10 utilizando crisoles de platino, atmósfera controlada (flujo de aire sintético) y alúmina calcinada como material de referencia.

En la fabricación de los áridos ligeros vítreos, se evaluó el efecto de diferentes parámetros de procesado, tal y como se resume a continuación:

- 15 - Tamaño de partícula del vidrio base: $<63\mu\text{m}$, $63-100\mu\text{m}$, $100-250\mu\text{m}$, $250-500\mu\text{m}$ y $<1\text{mm}$.
- Porcentaje de espumante: 2,5; 5; 7,5; 10 y 15% en peso
- Tipo de conformado: Se evaluó el conformado de probetas mediante prensado y conformado manual mediante peletizado. Para la preparación de pastillas
- 20 prensadas, se conformaron probetas cilíndricas (2 cm diámetro y aproximadamente 1,5 cm de altura) a partir de 2 g de mezcla homogeneizada de materias primas (casco de vidrio y espumante) ligeramente humedecidas ($\sim 3\%$ de agua). El conformado se realizó mediante prensado uniaxial a 30 MPa durante 30 segundos, en una prensa hidráulica semiautomática NANETTI
- 25 modelo Mignon-S. Para el conformado manual, se prepararon 30g de mezclas de materias primas y se amasaron con agua (23 % en peso). A partir de cada mezcla se moldearon probetas esféricas (~ 1 cm de diámetro y 0,75 g de peso). Previamente al proceso de espumado, las probetas se secaron en estufa a 105°C durante 24 horas
- 30 - Velocidad de calentamiento: 10, 20, 30, 40 y 50°C/min. Además, se evaluó el efecto de calentamiento mediante choque térmico, consistente en introducir las muestras en el horno precalentado a la temperatura de tratamiento.
- Temperatura de cocción: 700, 800, 900 y 1000°C
- Tiempo de tratamiento: 5, 10, 15, 20, 30 y 45 min

Para la evaluación del efecto de cada una de las variables de procesado, se fijaron el resto de parámetros tal y como se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de procesado utilizados en los diferentes ensayos de expansión.

5

Variable	Conformado	Tamaño de partícula del vidrio base	Espumante (wt.%)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura de expansión (°C)	Tiempo de expansión (min)
Temperatura de expansión	Prensado	< 1mm	5	Choque térmico	Variable	15
Tamaño de partícula del vidrio base	Prensado	Variable	5	Choque térmico	700, 800, 900, 1000	15
Velocidad de calentamiento	Prensado	< 1mm	5	Variable	900	15
Tiempo de expansión	Prensado	< 1mm	5	10, 20, 30, 40, 50	900	Variable
Temperatura de expansión	Manual	< 63µm	2,5; 5; 7,5; 10 y 15	Choque térmico	Variable	15
Porcentaje de espumante	Manual	< 63µm	Variable	Choque térmico	800, 900, 1000	15
Tiempo de expansión	Manual	< 63µm	10 (*)	Choque térmico	800, 850, 900	Variable

(*) Los diferentes espumantes se introdujeron en un 10% en peso, excepto CM que se introdujo en un 5 y 7,5% en peso.

Tras el proceso, las probetas se caracterizaron mediante la determinación de la expansión lineal (EL) experimentada durante el tratamiento térmico y la medida de la densidad aparente (D_{ap}) y resistencia a compresión (σ_c) de las probetas expandidas. Para cada tratamiento, las anteriores características se determinaron en 10 probetas, presentándose los valores medios de las medidas. La expansión lineal, expresada en porcentaje, se ha determinado según la ecuación:

15

$$EL = \left(\frac{\varnothing_g}{\varnothing_e} \times 100 \right) - 100$$

Donde $\varnothing_g$ y $\varnothing_e$ son los diámetros de la probeta seca en crudo y tras el proceso de expansión, respectivamente.

5

La densidad aparente de las probetas se determinó mediante un método directo a partir del peso de las mismas y de la medida de sus dimensiones con un calibre digital de $\pm 0,01$ mm de error.

- 10 La porosidad total y el diámetro medio de poro de los áridos ligeros vítreos artificiales se determinó mediante tomografía computerizada de rayos-X (NikonXTH 160).

- La resistencia a compresión se determinó de acuerdo a la norma EN 658-2:2002 en una máquina de ensayos SERVOSIS de 1000N. Los ensayos se realizaron aplicando la carga mediante placas de compresión conectadas a la célula de carga y en la cabeza transversal móvil y utilizando una velocidad de deformación que permitiera el fallo de las probetas en un tiempo inferior a 1 min.

2. Resultados

20

2.1. Caracterización de materias primas

- La Tabla 2 y las Figuras 1 y 2 presentan, respectivamente, la composición química, los difractogramas de rayos-X y las curvas de ATD/TG de las materias primas utilizadas como vidrio base y espumante. El casco de vidrio presenta una composición típica de vidrio sodo-cálcico formulado básicamente a partir de óxido de silicio (vitrificante), carbonato de sodio (fundente) y carbonato de calcio (estabilizante). Es un material completamente amorfo, tal y como lo indica su difractograma de rayos-X (Fig.1) en el que únicamente se observa un halo difuso en el intervalo $2\theta=10-40^\circ$ indicativo de ausencia de orden atómico a largo alcance. En cuanto a su comportamiento térmico, su curva de ATD presenta la temperatura de transición vítrea, T_g , a aproximadamente 610°C (Fig.2). A partir de esta temperatura, su densidad, dureza y rigidez disminuye y el vidrio se encuentra en un estado plástico viscoso, adecuado para atrapar los gases procedentes de la descomposición térmica de los espumantes y formar un árido ligero

vítreo.

Los residuos de carbonatos de origen mineral (CF, EF y PC8) están compuestos por mezclas de magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y cuarzo (SiO_2) (Fig.1). Sus curvas de ATD presentan, a partir de 500°C , diferentes picos endotérmicos debidos a la descomposición de las fases cristalinas carbonatadas (Fig.2). Así, los picos intensos centrados alrededor de 750°C y 870°C corresponden respectivamente a la descomposición de la dolomita en dos etapas, primero se produce la descarbonatación parcial del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ para formar MgO y CaCO_3 y posteriormente la descarbonatación de este último. Un pico de menor intensidad centrado alrededor de 800°C corresponde a la descarbonatación de la magnesita presente en las muestras iniciales. La composición química de estas materias primas es coherente con su composición mineralógica, con óxidos de magnesio, calcio y silicio como componentes mayoritarios y alúmina y óxido de hierro como minoritarios.

Los residuos de carbonatos de origen animal (ES y MS) están compuestos principalmente por carbonato cálcico (CaCO_3) (Fig.1). El difractograma de rayos-X del residuo de cáscara de huevo indica la presencia de calcita como única fase cristalina, mientras que el residuo de concha de mejillón está compuesto por una mezcla de los polimorfos calcita y aragonito. Sus curvas de ATD muestran una bajada endotérmica a partir de $700\text{-}750^\circ\text{C}$ que da lugar a un pico centrado alrededor de 935°C que corresponde a la descomposición del CaCO_3 (Fig.2). Previamente a la descomposición del carbonato cálcico, estas materias primas muestran una pérdida de peso de aproximadamente un 10% debido a la descomposición de la fracción orgánica contenida en estos residuos. En cuanto a su composición química, como era de esperar ambos residuos están compuestos de óxido de calcio como componente mayoritario.

Tabla 2. Análisis químico (% en peso) de las materias primas determinado por FRX

Óxido	Casco de vidrio (GC)	Carbonato F (CF)	Estéril de flotación (EF)	Carbonato PC8 (PC8)	Cáscara de huevo (ES)	Cáscara de mejillón (MS)
SiO_2	72,17	14,70	9,52	3,63	0,13	0,19
Al_2O_3	1,84	3,41	1,18	0,83	---	---
CaO	15,04	17,44	32,27	11,85	97,24	97,68

MgO	0,30	61,93	54,96	61,40	0,40	0,10
Na ₂ O	9,81	1,62	1,49	3,10	---	0,30
K ₂ O	0,66	0,90	0,59	1,74	0,67	0,70
SO ₃	0,17	---	---	10,08	0,98	0,45
Fe ₂ O ₃	0,00	7,11	5,48	5,28	---	---
Cl	---	---	---	1,07	0,27	0,28
SrO	---	---	---	---	---	0,20
P ₂ O ₅	---	---	---	0,61	0,21	---
MnO	---	---	---	0,15	---	---
V ₂ O ₅	---	---	---	0,14	---	---
LOI	2,02	50,67	49,59	12,89	47,00	46,10

2.2. Pastillas conformadas mediante prensado

La Figura 3 muestra el aspecto de los productos obtenidos tras los ensayos de expansión con diferentes parámetros de procesado (espumante, tamaño de partícula del vidrio base, velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia). Se observa que los espumantes ES, MS y EF son los que producen una mayor expansión; que la expansión es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula del vidrio base; y que velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia no tienen un efecto significativo sobre la expansión de las probetas. A continuación, se detalla el efecto de los parámetros de procesado evaluados sobre el grado de espumado.

La Figura 4 muestra la evolución de la expansión lineal con la temperatura en probetas prensadas formuladas con diferentes espumantes (5% en peso) y tratadas térmicamente durante 15 min. Como referencia, en la Fig. 4 se presenta también la curva correspondiente al vidrio base sin adición de espumante. El vidrio base experimenta una contracción (aprox. 20%) al aumentar la temperatura, como resultado de un proceso de sinterización en el que la porosidad abierta disminuye a la vez que las partículas de vidrio se reordenan por un mecanismo de flujo viscoso. En las probetas con adición de espumante, la sinterización de las partículas de vidrio comienza de forma análoga (a 700°C todas las muestras experimentan una contracción lineal de aprox. 5%), pero en este caso el progreso del proceso de sinterización es frenado por la descomposición de los espumantes y consiguiente liberación de gas CO₂ que promueve la expansión de las probetas. La Fig.4 indica que todos los espumantes estudiados son eficaces para inducir

la expansión en la fabricación de áridos ligeros vítreos, siendo los residuos ES, MS y EF los más efectivos. Con estos espumantes se consigue una expansión lineal máxima, $EL_{max} = 45-60\%$, en el intervalo de temperatura $800-900^{\circ}\text{C}$. A mayor temperatura la fuerza de sinterización predomina sobre la fuerza de expansión y como resultado, la expansión lineal disminuye en todos los casos hasta un valor de aprox. 25%. Por otro lado, los espumantes CF y PC8 dan lugar a un menor grado de expansión lineal ($EL_{max} = 20\%$) y en este caso las fuerzas de sinterización y expansión se equilibran, de modo que una vez alcanzada la máxima expansión, ésta se mantiene al aumentar la temperatura.

10

La diferencia de comportamiento observada en la capacidad de expansión de los diferentes residuos utilizados como espumantes está relacionada con la temperatura de inicio de descomposición de los carbonatos. En los espumantes CF y PC8 las reacciones de descarbonatación de MgCO_3 (inicio de la bajada endotérmica en la Fig. 2) comienzan a 520° y 600°C , respectivamente y se desarrollan hasta 800°C . En ambos casos, las temperaturas de inicio de descarbonatación son inferiores a la T_g del vidrio base (611°C), de modo que los gases liberados al comienzo de la reacción de descomposición pueden escapar fácilmente entre la porosidad abierta existente entre las partículas del vidrio. En el caso de los espumantes ES y MS, que dan lugar a los mayores valores de expansión, el comienzo de las reacciones de descarbonatación de CaCO_3 (780 y 750°C , respectivamente) tiene lugar a temperaturas muy superiores al valor de T_g . En este caso, los gases liberados encuentran una matriz más sinterizada, en la que la porosidad abierta se ha reducido considerablemente, quedando atrapados en la matriz y dando lugar a su expansión. En el caso del espumante EF, la descomposición de MgCO_3 comienza a 570°C , de forma análoga a CF y PC8. Sin embargo, la presencia de CaCO_3 en este residuo promueve la liberación de gases a temperatura superior a 800°C y por tanto se llega a un grado de expansión análogo al logrado con los espumantes ES y MC. En vista a estos resultados, se seleccionó la composición conteniendo un 5% en peso del espumante ES para estudiar el efecto del tamaño de partícula del vidrio base y de la velocidad de calentamiento sobre la expansión.

La Figura 5 muestra la evolución de la expansión lineal con la temperatura en función del tamaño de partícula del vidrio base en probetas prensadas formuladas con 5% en peso de espumante ES (GC-5ES) y tratadas térmicamente durante 15 min. A 700°C

35

todas las probetas experimentan una contracción de volumen, que es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula inicial del vidrio. Al disminuir el tamaño de partícula del vidrio, aumenta la compactación en verde y en consecuencia las probetas prensadas contienen menor porosidad abierta entre partículas y se favorecen las primeras etapas de la sinterización, con lo que se alcanza una mayor contracción de las probetas. De igual forma, cuando se produce la descomposición térmica de los espumantes, los gases liberados tienen menos caminos de porosidad abierta para escapar hacia la superficie de las probetas, quedándose atrapados en su interior y dando lugar a una mayor expansión. Los valores de máxima expansión se obtienen en todos los casos en el intervalo de temperatura 800-900°C, con valores medios de $EL_{max}= 40\%$ para la fracción con mayor tamaño de partícula (250-500 μm) y $EL_{max}= 60\%$ para las pastillas prensadas a partir de la fracción $< 63\mu m$. No obstante, en la Fig. 3 se observa que las probetas de composición GC-5ES, preparadas a partir de una fracción con tamaño de partícula $< 1mm$, alcanzan valores de expansión máxima similares a los conseguidos con la fracción $< 63\mu m$. Consecuentemente, el resto del estudio se realizó con casco de vidrio tamizado a $< 1 mm$.

En los ensayos anteriores, las pastillas fueron expandidas mediante choque térmico, es decir, las pastillas crudas son introducidas en el horno precalentado a la temperatura de tratamiento. Para evaluar el efecto de la velocidad de calentamiento, se llevaron a cabo diferentes ensayos de expansión en los que las pastillas crudas fueron introducidas en el horno a temperatura ambiente y se sometieron a una rampa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de 900°C. La Figura 6 muestra la evolución de la expansión lineal con la velocidad de calentamiento y tiempo de tratamiento en probetas prensadas formuladas con 5% en peso del espumante ES (GC-5ES) y tratadas térmicamente durante 15 min. Se observa que ninguno de los parámetros de procesamiento evaluados (velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia) tienen un efecto significativo sobre el valor de expansión de las probetas, alcanzándose un valor medio de expansión de 40%, ligeramente inferior al valor de 55% alcanzado en los ensayos de expansión mediante choque térmico y 15 min de permanencia.

2.3. Probetas conformadas mediante amasado manual

Los resultados que se describen a continuación se obtuvieron sobre probetas esféricas ($\sim 1 cm$ de diámetro) moldeadas manualmente. La Figura 7 muestra el aspecto de los productos obtenidos tras los ensayos de expansión con diferentes parámetros de

procesado (tipo y porcentaje de espumante, temperatura y tiempo de expansión). Se observa que los espumantes ES, MS y EF son los que producen una mayor expansión; que la mayor expansión se produce a 900°C y con la adición de espumante entre un 5-10% en peso; y que el tiempo de permanencia no tiene un efecto significativo sobre la expansión de las probetas. Es necesario destacar que los resultados indican que el método de conformado no influye en el proceso de expansión, ya que no se han observado diferencias importantes en los valores de expansión lineal con respecto a los obtenidos con probetas prensadas.

La Figura 8 muestra la evolución de la expansión lineal de estas probetas en función del porcentaje de espumante añadido, la temperatura y el tiempo de tratamiento. En las gráficas de la Fig.8 se representan conjuntamente los resultados obtenidos en el estudio de las diferentes composiciones preparadas con la adición de los diferentes espumantes, ya que se ha observado que todas ellas siguen una tendencia similar. Así, con independencia del espumante utilizado, la Fig. 8a muestra que en las probetas esféricas existe un amplio intervalo de expansión, obteniéndose el valor máximo a la temperatura de 900°C. Además, se obtienen valores de expansión superior al 50% para adición de espumante entre un 5-10% en peso. Por consiguiente, para evaluar el efecto del tiempo de expansión se seleccionaron las composiciones con incorporación de un 10% en peso de espumante y las probetas crudas se expandieron a temperaturas en el intervalo 800-900°C para diferentes tiempos de expansión. La Figura 8b presenta la evolución de la expansión lineal con la temperatura y tiempo de tratamiento. Se puede observar que la velocidad de expansión es muy alta y que tiempos de tratamiento tan cortos como 2,5 min originan una expansión en torno al 30%. El grado de expansión aumenta con el tiempo de tratamiento, aunque a partir de 15 min la variación observada en los valores de expansión no es significativa.

No obstante, para la selección de los parámetros de procesado no sólo hay que tener en cuenta la expansión experimentada por las probetas, sino que también hay que considerar las propiedades de los áridos ligeros vítreos obtenidos, en términos de densidad y resistencia mecánica. De forma análoga a lo observado en el estudio de pastillas prensadas, los diferentes espumantes dan lugar a áridos ligeros vítreos con diferentes grados de expansión y por tanto, diferente densidad. Así, los residuos de origen animal (ES y MS) inducen una mayor expansión y originan áridos con menor densidad. Por otra parte, el residuo PC8 es el espumante que promueve el menor grado

de expansión y da lugar a los mayores valores de densidad. Como se ha comentado anteriormente, el diferente comportamiento de los espumantes está relacionado con la diferente temperatura de inicio de descomposición de los carbonatos contenidos en relación al valor de la Tg del vidrio base. Las curvas de variación de resistencia a compresión presentan un perfil muy similar a las curvas de densidad, indicando que ambas propiedades están relacionadas.

La Figura 9 presenta la localización de todas las composiciones estudiadas en función de sus valores de densidad y resistencia a compresión. Las líneas discontinuas acotan el intervalo de densidad (0,3-0,8 g/cm³) y resistencia mecánica (0,7-1,5 MPa) de áridos ligeros comerciales con similar granulometría. En general, los áridos vítreos obtenidos en este estudio presentan valores de densidad en el intervalo de áridos ligeros comerciales (Fig. 9a) aunque sus valores de resistencia a compresión están mayormente por debajo del valor mínimo de 0,7 MPa. Aun así, la Fig. 9b muestra una ampliación de la región sombreada, en la que se cumplen los requisitos de densidad y resistencia mecánica. Los resultados indican que todos los espumantes investigados en este estudio dan lugar a áridos ligeros vítreos, siendo 800°C la temperatura de procesado más adecuada para que los materiales obtenidos tengan las propiedades de densidad y resistencia apropiadas para su aplicación como áridos ligeros.

Por otra parte, de modo general no se puede establecer un porcentaje óptimo de adición de espumante, ya que la capacidad de expansión dependerá de su naturaleza y sus características físico-químicas. De hecho, se ha observado que las características cristalográficas del carbonato cálcico ejercen gran influencia sobre la consistencia y resistencia mecánica de los áridos vítreos expandidos obtenidos. Así, los valores más bajos de ambas propiedades se han obtenido cuando se utiliza cáscara de mejillón como espumante. Este resultado se puede atribuir a la presencia del polimorfo aragonito en su composición mineralógica.

En la Tabla 3 se muestra la composición química obtenida por FRX de los áridos vítreos con valores de densidad y resistencia apropiados para su aplicación como áridos ligeros. En las Tablas 4 y 5 se recogen sus valores de porosidad y diámetro medio de poro.

Tabla 3. Composición química (% en peso) de los áridos ligeros vítreos artificiales

Óxido	GC-5ES 800°C/15 min	GC-5MS 800°C/15 min	GC-10CF 800°C/15 min	GC-10PC8 800°C/15 min	GC-15EF 800°C/15 min
SiO ₂	68,87	68,78	66,51	64,19	63,46
Al ₂ O ₃	0,89	0,87	0,88	0,82	0,83
CaO	15,93	16,09	13,19	12,37	13,97
MgO	0,14	0,12	6,53	9,54	8,46
Na ₂ O	11,36	11,34	10,44	10,46	10,00
K ₂ O	0,51	0,51	0,48	0,50	0,47
SO ₃	0,13	0,14	0,12	0,65	0,14
TiO ₂	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	0,17	0,30	0,43	0,43	0,42
Cr ₂ O ₃	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02
Cl	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03
ZnO	---	0,02	---	---	---
SrO	---	0,01	---	---	---
MnO	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02
CO ₂	1,88	1,67	1,27	0,91	2,15

Tabla 4. Porosidad total (%) de los áridos ligeros vítreos artificiales

GC-5ES 800°/15 min	GC-5MS 800°/15 min	GC-10CF 800°/15 min	GC-10PC8 800°/15 min	GC-15EF 800°/15 min
76,89	84,56	67,24	62,70	69,52

Tabla 5. Diámetro medio de poro (µm) de los áridos ligeros vítreos artificiales

GC-5ES 800°/15 min	GC-5MS 800°/15 min	GC-10CF 800°/15 min	GC-10PC8 800°/15 min	GC-15EF 800°/15 min
113,00	113,24	104,79	116,56	126,32

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de áridos ligeros vítreos caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) acondicionar residuos de vidrio mediante molienda, tamizado a un tamaño inferior a 1 mm y homogenización,
 - b) mezclar el residuo de vidrio acondicionado en la etapa (a) con al menos un residuo carbonatado seleccionado de entre residuos carbonatados de origen mineral y residuos carbonatados de origen animal, con una proporción de los
 - 10 residuos de carbonatos de hasta el 15% en peso de la mezcla,
 - c) conformar la mezcla obtenida en (b), y
 - d) expandir el producto conformado obtenido en (c) mediante choque térmico a una temperatura de entre 800 °C y 900 °C durante un periodo de tiempo no superior a 15 min.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde en el acondicionamiento de la etapa (a) se lleva a cabo mediante tamizado a un tamaño inferior a 63 µm.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el residuo de
- 20 vidrio es vidrio recuperado, procedente de la fabricación de envases.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los residuos carbonatados de origen mineral son residuos procedentes de la fabricación de magnesitas, que comprenden magnesita, dolomita y cuarzo.
- 25 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el residuo carbonatado de origen mineral se acondiciona previamente a su mezclado en la etapa (b) mediante deshidratación, molienda y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 1 mm.
- 30 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el residuo carbonatado de origen animal son residuos procedentes de la industria alimentaria que comprenden carbonato cálcico.
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde el residuo carbonatado se

selecciona de entre cascara de huevo y conchas de bivalvos.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, donde las conchas de bivalvos son conchas de mejillones.

5

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el residuo carbonatado de origen animal se acondiciona previamente a su mezclado en la etapa (b) mediante deshidratación, fragmentación, molienda y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

10

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el conformado de la etapa (c) es mecánico o manual.

15

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el conformado de la etapa (c) se lleva a cabo mediante prensado o peletizado.

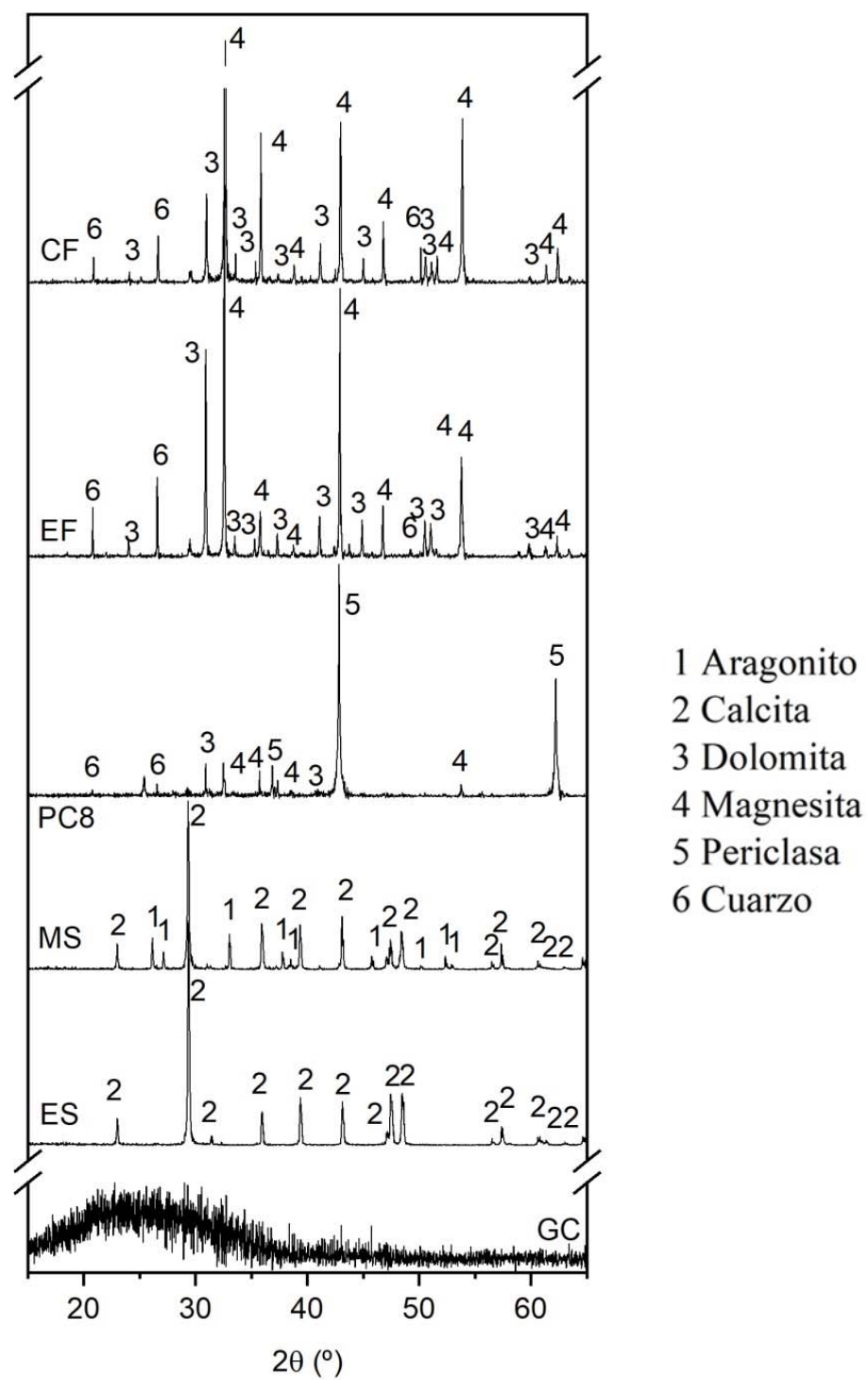


Fig. 1

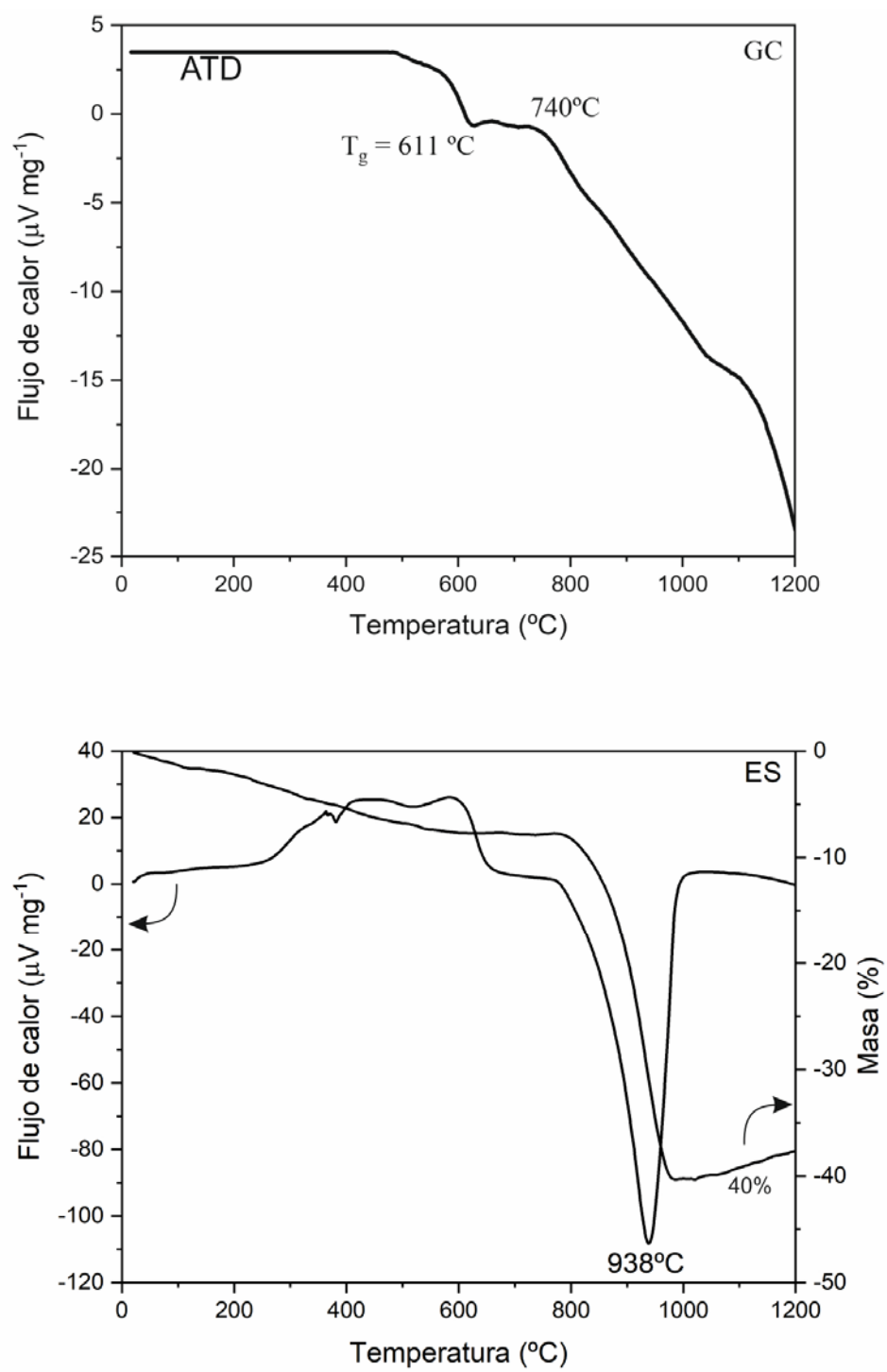


Fig. 2

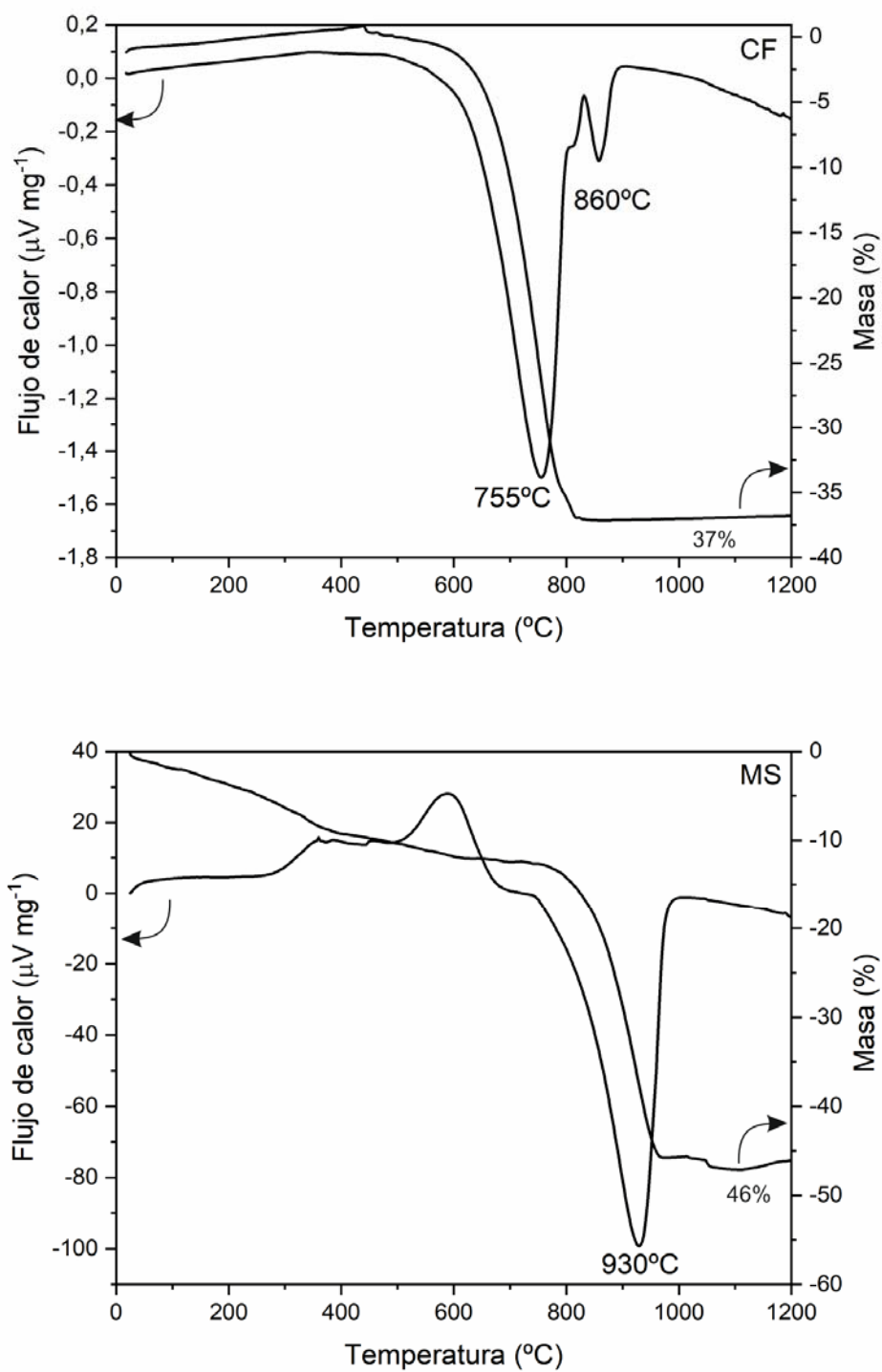


Fig. 2 (cont.)

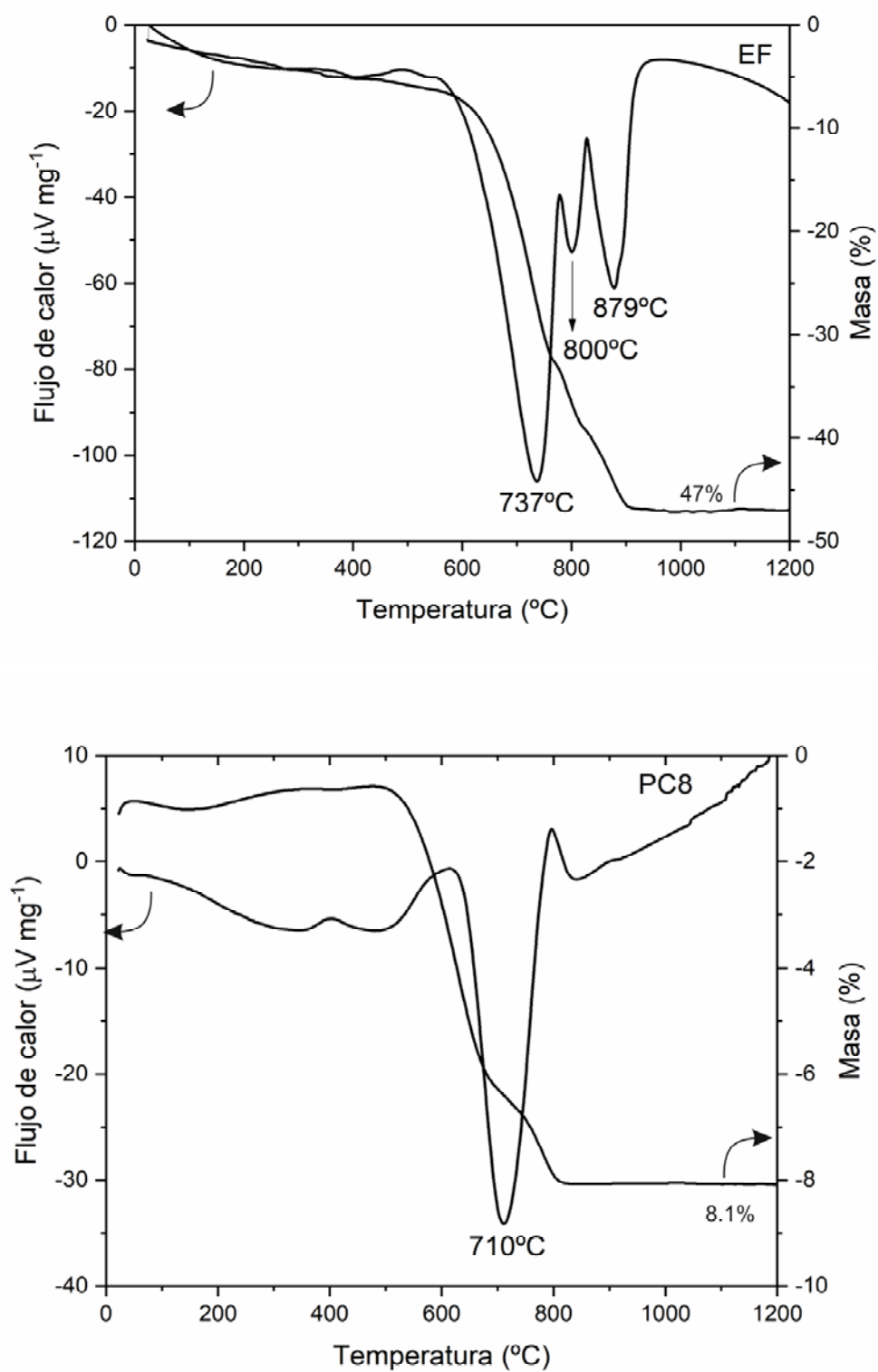


Fig. 2 (cont.)

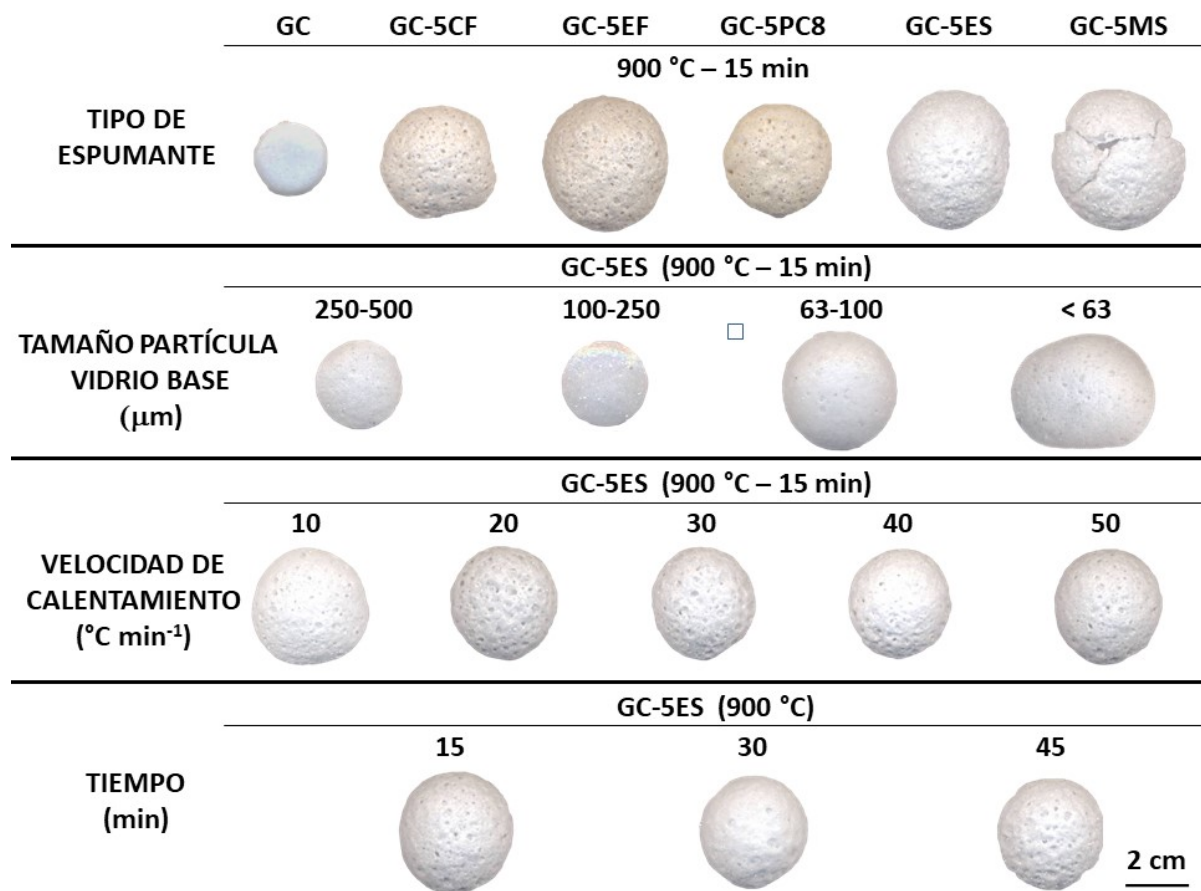
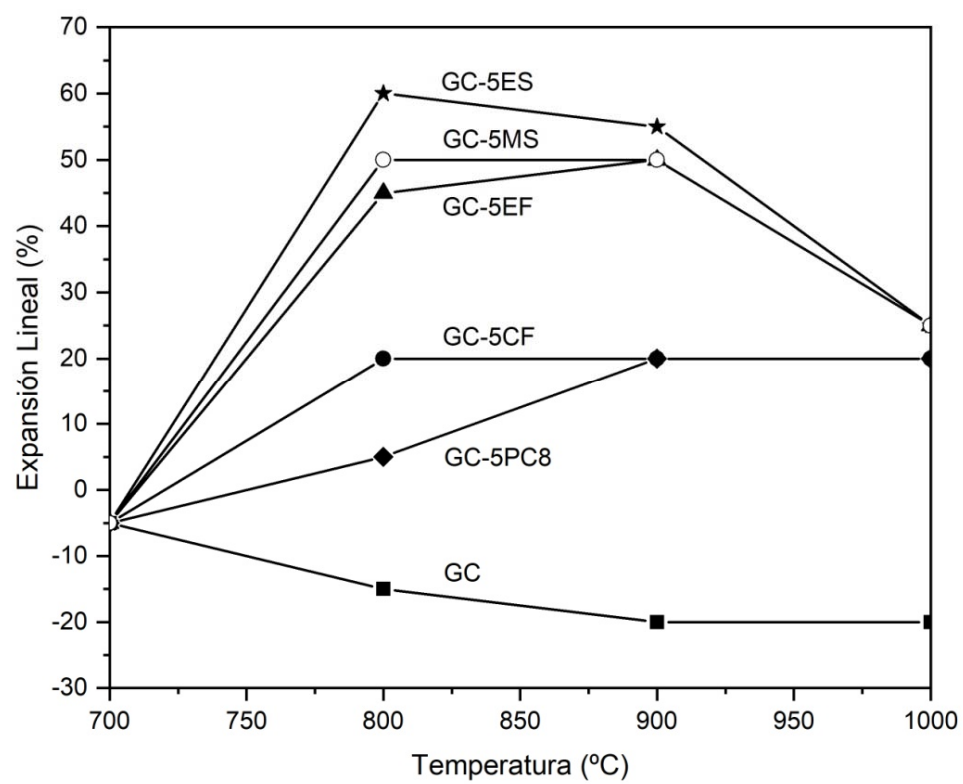
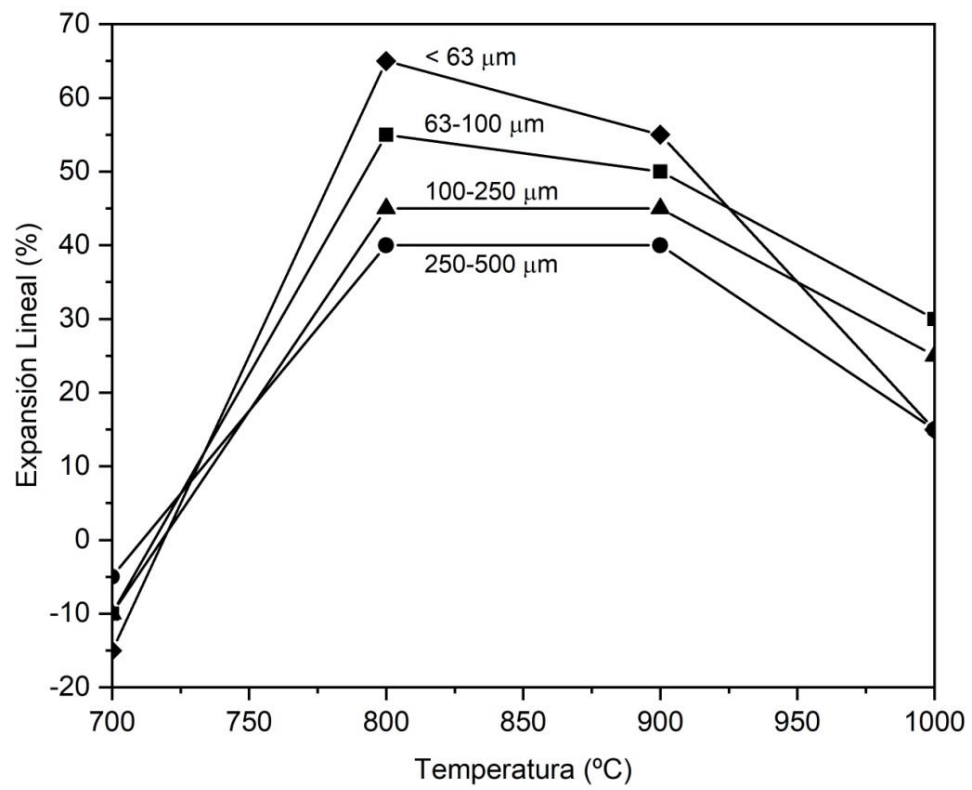
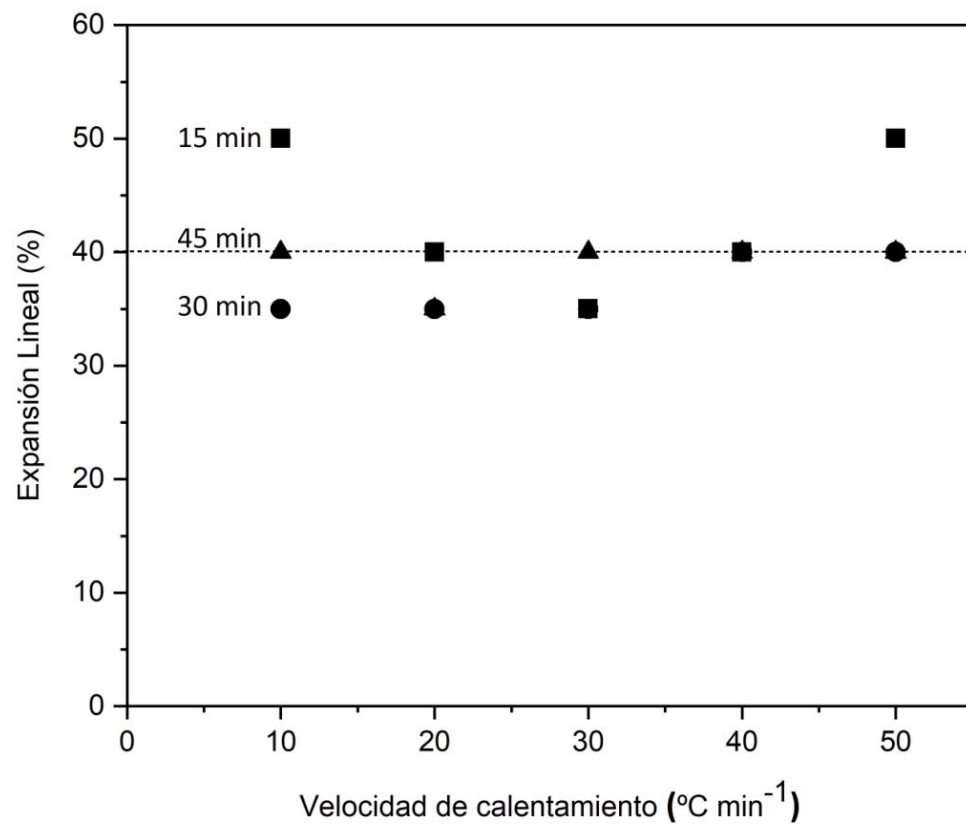


Fig. 3

**Fig. 4**

**Fig. 5**

**Fig. 6**

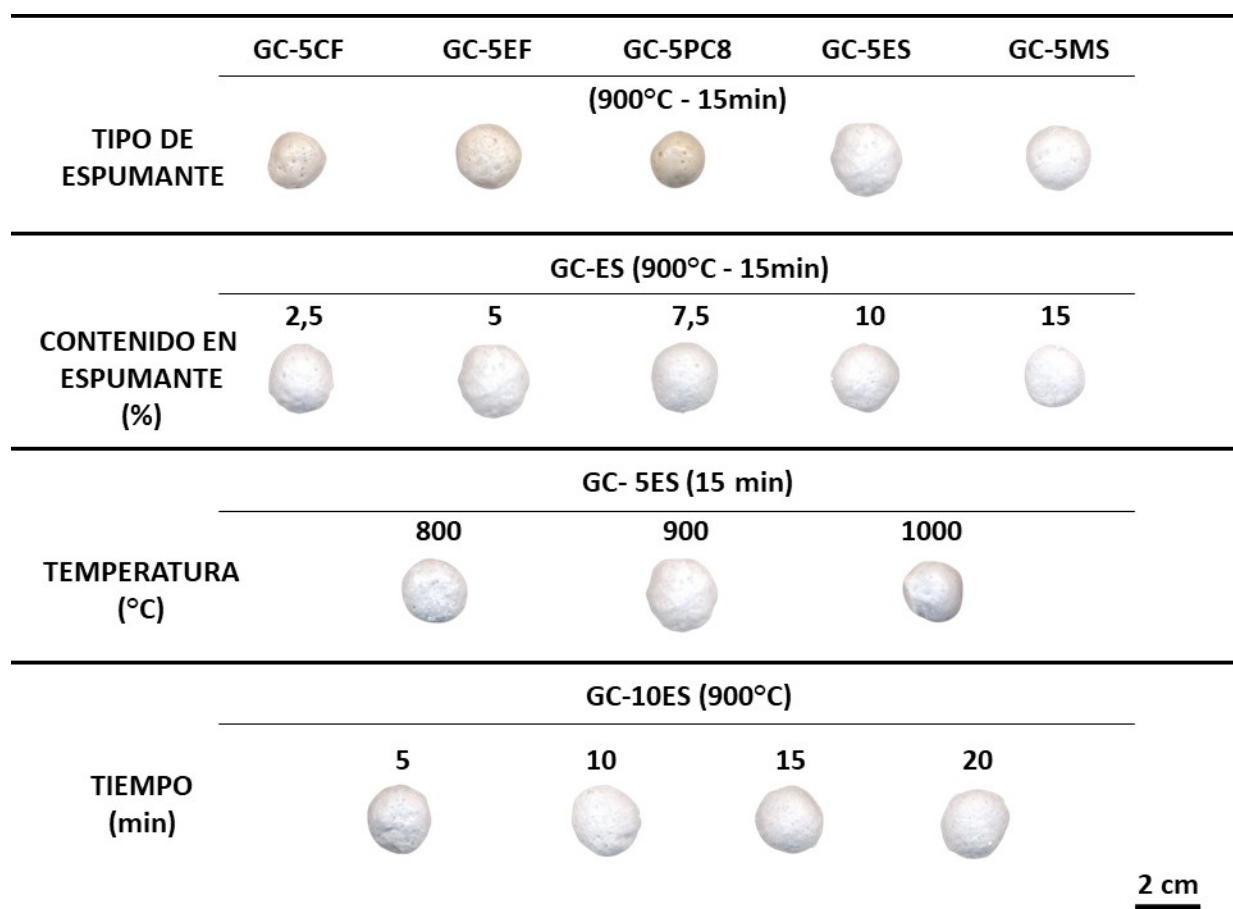
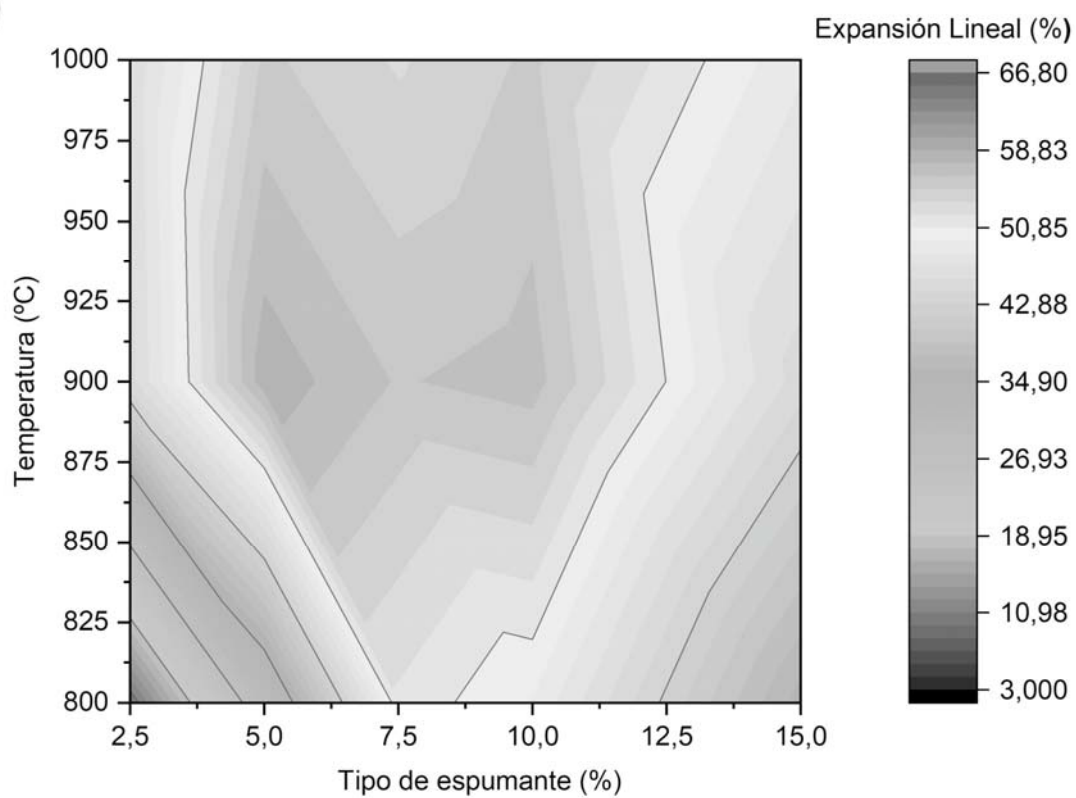


Fig. 7

(a)



(b)

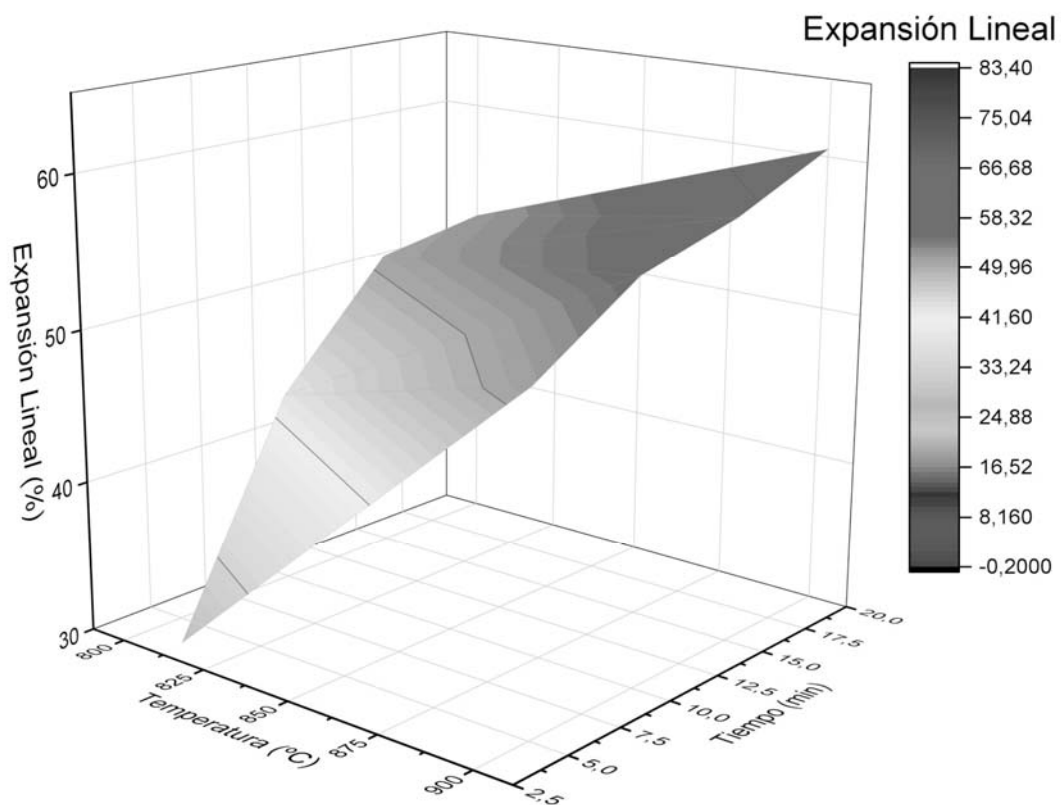


Fig. 8

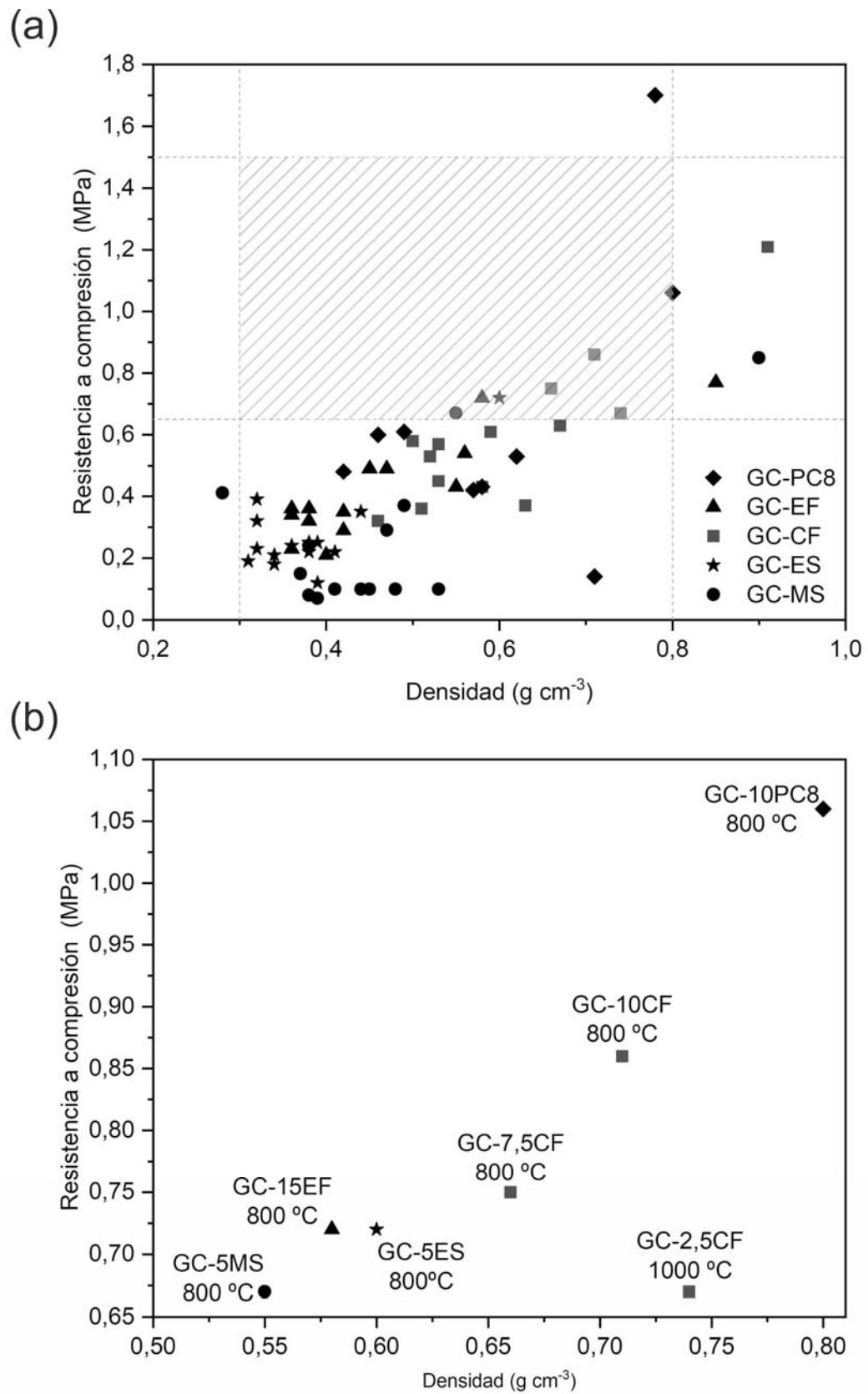


Fig. 9