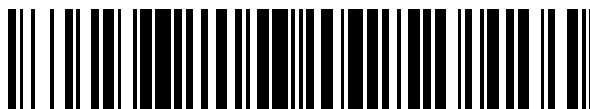


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 860 124**

51 Int. Cl.:

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2018** **PCT/FR2018/050546**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2018** **WO18162861**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2018** **E 18712982 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021** **EP 3592455**

54 Título: **Material de alta superficie específica a base de residuos de cenizas de fondo, procedimiento para la fabricación de dicho material y su uso como soporte de absorción para especies contaminantes**

30 Prioridad:

10.03.2017 FR 1751993

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

04.10.2021

73 Titular/es:

SARP INDUSTRIES (50.0%)
427 Route du Hazay Zone Portuaire
78520 Limay, FR y
COLLEGE DE FRANCE (50.0%)

72 Inventor/es:

SANCHEZ, CLÉMENT;
BOISSIERE, CÉDRIC;
NICOLE, LIONEL;
BARADARI, HIVA;
CHAUCHERIE, XAVIER y
GILARDIN, BRUNO

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 860 124 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de alta superficie específica a base de residuos de cenizas de fondo, procedimiento para la fabricación de dicho material y su uso como soporte de absorción para especies contaminantes

Sector de la técnica

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de material de alta superficie específica que permite la reutilización de cenizas de fondo, un material de alta superficie específica susceptible de ser obtenido por este procedimiento así como su uso.

Estado de la técnica

Hoy en día en Francia, la incineración es el segundo modo de eliminación de residuos domésticos. El tratamiento de los desechos por incineración es un procedimiento no solamente aplicado a los residuos domésticos sino también a los desechos industriales.

El procedimiento de incineración da lugar a la reducción del volumen y de la masa de los desechos sólidos, sin embargo, esta reducción sólo es aparente. De hecho, la incineración genera humos (5000 m³ por tonelada de desechos quemados), residuos sólidos y efluentes líquidos (tratamientos de humos, templado de cenizas de fondo, etc.).

Las escorias sólidas recogidas en la base de los hornos de incineradoras al final de la combustión de desechos se denominan cenizas de fondo de incineración de residuos domésticos (MIOM) y/o las cenizas de fondo de incineración de desechos industriales (MIDI). Las mismas están compuestas de cenizas (en forma de gránulos), de incombustibles variados (mezcla de metales féreos y no féreos, de vidrios, de sílice, de aluminio, de piedra caliza, de cal, etc.), de no quemados y de agua. Al producir cada tonelada de desechos incinerados 250 kg a 300 kg de cenizas de fondo, ello representa sólo para el territorio francés una producción anual de aproximadamente 3 millones de toneladas de cenizas de fondo.

Gracias a ciertas características físicas de las cenizas de fondo, en especial su buena capacidad portante, una gran parte se reutiliza en tecnología de carreteras, en especial en sustitución de granulados naturales. En Francia por ejemplo, más de 2 millones de toneladas de cenizas de fondo se aplican esencialmente en subcapas de carretera. Sin embargo, la composición de las cenizas de fondo, debido a la presencia de elementos contaminantes tales como metales pesados y dioxinas, es problemática desde un plano medioambiental. De hecho, el agua que proviene de la escorrentía del agua de lluvia o de la percolación puede conllevar la dispersión de los contaminantes y por tanto contaminar los suelos circundantes y las capas freáticas.

Con el fin de limitar el impacto medioambiental de las cenizas de fondo, es necesario determinar sus tasas de lixiviación así como las de los materiales que las contienen. En este sentido, la orden del 18 de noviembre de 2011, relativa al reciclado en tecnología de carreteras de cenizas de fondo de incineración de desechos no peligrosos, ha introducido restricciones suplementarias como por ejemplo el aumento del número de sustancias a tomar en cuenta, la disminución de la gran mayoría de los umbrales de contaminantes o incluso el refuerzo de la trazabilidad de estas sustancias. Estas restricciones imitan por tanto la reutilización de las cenizas de fondo en el campo de las técnicas de carreteras conduciendo por tanto a un aumento del almacenamiento en vertederos.

Otra vía de reutilización de las cenizas de fondo que se refiere a cenizas de fondo secas y quemadas se basa en los procesos de extracción química y en especial de elementos reutilizables tales como el silicio, el calcio, el hierro y el aluminio.

Esta reutilización puede contemplarse según dos ejes, la reutilización del SiO₂ en la industria del vidrio y/o en las industrias de elaboración de SiO₂ por un lado, y la reutilización de los elementos de Ca, Fe y Al en la industria metalúrgica por otro lado.

Aunque los residuos sólidos de pruebas de extracción sólido/líquido forman precursores sólidos potencialmente reutilizables, los residuos líquidos, es decir los lixiviados de lavado que contienen elementos reutilizables, deben ser tratados (por ejemplo, neutralización) para poder ser reutilizados.

El documento US 6,284,207 describe un procedimiento de lixiviación selectiva de escorias de alto horno para producir un compuesto de sílice-aluminio.

Después de numerosas búsquedas, es por tanto el mérito de la solicitante haber desarrollado un nuevo procedimiento de fabricación de material de alta superficie específica a partir de residuos líquidos obtenidos de la extracción química de cenizas de fondo que permite por tanto proponer nuevas vías de reutilización de dichos residuos líquidos.

Objeto de la invención

Un primer objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material de alta superficie específica que comprende una etapa de atomización de una composición líquida a base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un material de alta superficie específica susceptible de obtenerse por este procedimiento que presenta una superficie específica de $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ así como un tamaño de mesoporos de 2 nm a 50 nm y un volumen micro poroso comprendido entre 0 y $0,2 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Finalmente, un tercer objeto de la invención se refiere al uso de un material de alta superficie específica, tal como el obtenidos según el procedimiento de la invención tal y como se define anteriormente, como soporte de absorción de especies contaminantes.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material de alta superficie específica que comprende una etapa de atomización de una composición líquida a base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo.

En el sentido de la presente invención, el término “cenizas de fondo” se utiliza para designar tanto las cenizas de fondo de incineración de origen industrial (MIDI) como las cenizas de fondo de incineración de residuos domésticos (MIOM), salvo cuando el contexto permita identificar que se trata precisamente de unas o de las otras. Las cenizas de fondo pueden ser tratadas con el fin de tener un lixiviado acuoso enriquecido de metales.

“0017. El término “lixiviado” en el sentido de la presente invención significa del mismo modo, residuos líquidos” o incluso “lixiviado de lavado” y puede corresponderse al líquido residual que proviene de la percolación del agua a través de las cenizas de fondo.

La etapa de atomización consiste en producir a partir de un líquido partículas sólidas esféricas haciendo pasar dicho líquido por una boquilla de pulverización. Dicha boquilla de pulverización puede ser “monofluido”, “bifluido” o “trifluido” según los términos conocidos por el experto en la técnica. Dicha boquilla de pulverización presenta además un control de la presión de un gas tal como por ejemplo el aire comprimido o el nitrógeno y puede funcionar por efecto Venturi, por efecto piezoeléctrico o por efecto centrífugo. La distribución de tamaño de las gotitas obtenidas es del mismo modo de tipo lognormal.

Según la invención, la etapa de atomización, del mismo modo denominada atomización-secado (“*spray-drying* en inglés), de una composición líquida a base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo se puede hacer en una cámara en el seno de la cual se envía un gas vector calentado. El gas vector calentado puede ser un gas no explosivo, y en general para instalaciones a escala industrial, el gas vector puede ser aire comprimido, nitrógeno o una mezcla de aire/nitrógeno. Cuando se producen las gotitas, se secan por contacto con el gas calentado descrito anteriormente, lo que conduce a la evaporación progresiva del disolvente que es mayoritariamente agua, a la evaporación de especies volátiles pero del mismo modo a la cohesión de especies volátiles contenidas en los residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo.

La temperatura de salida que asegura el secado en la cámara del atomizador puede estar comprendida en una gama que va de 50°C a 800°C . Se ha de observar del mismo modo que la distribución de tiempo de permanencia de las gotitas o partículas en la cámara de atomización es del orden de algunos segundos. Por tanto, cada gotita de dicha composición líquida permite obtener una partícula elemental esférica.

En función de la instalación, las partículas elementales esféricas no agregadas de un tamaño comprendido que va de $0,3$ a $100 \mu\text{m}$ se recuperan a la salida de un vórtice o en un filtro de manga. Con preferencia, dichas partículas se recuperan a la salida de un vórtice.

La atomización presenta numerosas ventajas. Se puede realizar en continuo lo que representa una ganancia de tiempo con respecto a un método secuencial. Además, es un método poco caro que puede implementarse fácilmente a escala industrial, y se encuentra por tanto perfectamente adaptado para la atomización a gran escala de composición líquida base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo. Finalmente, el impacto en el medio ambiente es menor ya que no genera desecho más allá de los vapores de disolventes, siendo dichos vapores, según el procedimiento de la invención, en general vapores de agua.

Según un modo de realización particular, el procedimiento de la invención descrito anteriormente comprende una etapa anterior de preparación de dicha composición líquida.

La etapa de preparación de una composición líquida consiste en mezclar residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo con un agente estructurante, posiblemente un agente reticulante y posiblemente agua.

- 5 Se ha de observar que en la presente solicitud, normalmente el artículo indefinido “un/uno/una” debe considerarse como un plural genérico (significado de “al menos un/uno/una” o incluso “un/uno/una o varios”), salvo cuando el contexto muestre lo contrario (1 o “uno solo”). Así por ejemplo, cuando se menciona más arriba que la preparación de una composición líquida consiste en mezclar residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo con un agente estructurante, conviene comprender que los residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo se mezclan con uno o varios agentes estructurantes.

Según un modo de realización particular, los residuos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo se obtienen por extracción sólido/líquido de cenizas de fondo.

- 15 De hecho, la extracción sólido/líquido consiste en poner en contacto las cenizas de fondo con un líquido, produciendo por tanto la disolución de una parte de los constituyentes de dichas cenizas de fondo. La extracción sólido/líquido permite efectuar una clasificación de componentes químicos de cenizas de fondo y generar por un lado los residuos líquidos, siendo dichos residuos líquidos ricos en metales, y por otro lado, una fase sólida con un contenido muy bajo en metales. En el ámbito del procedimiento de la invención, sólo los residuos líquidos obtenidos de la extracción de cenizas de fondo se utilizan para la fabricación de un material de alta superficie específica, la fase sólida puede reutilizarse en otros campos, en particular en tecnología de carreteras.

- 25 Las condiciones de esta extracción líquido/sólido se determinan por el experto en la técnica en función de factores físicos como por ejemplo el tamaño y la forma de las partículas, la homogeneidad del material, los tiempos de exposición, los flujos de lixiviado (relación líquido/sólido y fuerza o velocidad de agitación en el caso de una lixiviación), la temperatura, los tiempos de extracción. Las condiciones pueden del mismo modo determinarse en función de factores químicos: el establecimiento de un equilibrio de solubilidad en el que interviene el control cinético de la disolución, el potencial de lixiviación de los constituyentes, el pH impuesto por el material y/o el entorno exterior, las condiciones de óxido-reducción, los procesos de sorción, de reprecipitación y de pasivación.

- 30 La extracción sólido/líquido de las cenizas de fondo se realiza de forma ventajosa con una solución ácida y/u oxidante. La solución ácida y/u oxidante utilizada para la extracción sólido/líquido se elige del grupo que comprende una solución de ácido clorhídrico (HCl), de ácido sulfúrico (H₂SO₄), de ácido fluorhídrico (HF), óxido de sodio (Na₂O), óxido de potasio (K₂O) y sus mezclas. De una manera preferible, la solución empleada para la extracción sólido/líquido es una solución de ácido clorhídrico (HCl), y de forma preferible una solución de ácido clorhídrico (HCl) concentrado de un 30 a un 40%, y en especial de aproximadamente un 37%.

- Según un modo de realización particular, dicha composición líquida a base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo se obtiene por mezcla de residuos líquidos tales como los obtenidos anteriormente con un agente estructurante.

- 45 La presencia de un agente estructurante en el seno de dicha composición líquida es particularmente interesante ya que permite por un lado estructurar las partículas a escala nanométrica y por otro lado, durante su retirada posterior, generar una porosidad en las partículas obtenidas, de manera que crea poros de tamaños nanométricos, dicho de otra manera, obtener un material mesoestructurado. Un material mesoestructurado es un material que comprende mesoporos que presentan un tamaño que va de 2 nm a 50 nm, con preferencia de 2 nm a 30 nm y con más preferencia de 2 nm a 10 nm.

- 50 El agente estructurante puede elegirse del grupo que comprende los tensioactivos, el polietilenglicol (PEG), el alcohol polivinílico (PVAL), la poliácridamida o la polivinilpirrolidona, compuestos de celulosa (por ejemplo, el éter de celulosa), las sales inorgánicas (por ejemplo, NaCl o CaCl₂), la caseína así como sus mezclas.

- 55 Cuando el agente estructurante es un tensioactivo, puede ser iónico o no iónico. Según un modo de realización particular, el agente estructurante es un tensioactivo no iónico y puede elegirse del grupo que comprende las alcanolamidas, los oligopéptidos, los derivados del azúcar, los derivados del polietileno como el éter hexadecílico de polietilenglicol (Brij®58) y sus mezclas.

- 60 El tensioactivo no iónico puede del mismo modo ser un copolímero que posee al menos dos partes de polaridades diferentes confiriéndole propiedades de macromoléculas anfífilas. Estos copolímeros pueden comprender al menos un bloque que forma parte de la lista no exhaustiva de familias de polímeros siguientes: los polímeros fluorados (por ejemplo, -[CH₂CH₂CH₂CH₂O-CO-R1]- con R1 = C₄F₉, C₈F₁₇, etc.), polímeros biológicos como los poliaminoácidos (polilisina, alginatos, etc.), dendrímeros o incluso polímeros formados por cadenas de óxido de polialquileño.

- 65 De manera general, los copolímeros de carácter anfílico conocidos por el experto en la técnica se pueden utilizar como tensioactivo, como por ejemplo los descritos en las publicaciones siguientes: S. Förster, M. Antionnetti,

Adv.Mater, 1998, 10, 195-217 ; S. Förster, T.Plantenberg, Angew. Chem. Int. Ed, 2002, 41, 688-714 ; H. Cölfen, Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 219-252.

En este caso de un copolímero anfifílico como tensioactivo, se puede utilizar un copolímero anfifílico cuyo bloque está al menos constituido de cadenas de óxido de polialquileño. Dicho copolímero de bloque es con preferencia un copolímero de bloque que tiene dos, tres o cuatro bloques, estando constituido cada bloque de una cadena de óxido de polialquileño.

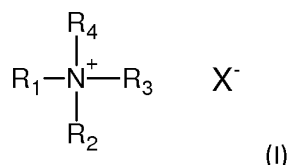
Para un copolímero de dos bloques, uno de los bloques está constituido de una cadena de óxido de polialquileño de naturaleza hidrófila y otro bloque está constituido de una cadena de óxido de polialquileño. De naturaleza hidrófoba.

Para un copolímero de tres bloques, al menos uno de los bloques está constituido de una cadena de óxido de polialquileño de naturaleza hidrófila mientras que al menos uno de los otros bloques está constituido de una cadena de óxido de polialquileño de naturaleza hidrófoba. Con preferencia, en el caso de un copolímero de tres bloques, las cadenas de óxido de polialquileño de naturaleza hidrófila son cadenas de óxido de polialquileño denominadas (PEO)_x y (PEO)_z y las cadenas de óxido de polialquileño de naturaleza hidrófoba son cadenas de óxido de polialquileño denominadas (PPO)_y, cadenas de óxido de polibutileno, o cadenas mixtas en las cuales cada cadena es una mezcla de varios monómeros de óxido de alquileño. De manera más preferida, en el caso de un copolímero de tres bloques, se utiliza un compuesto de fórmula (PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_z, en el que x está comprendido entre cinco y 300 e y está comprendido entre 33 y 300 y z está comprendido entre cinco y 300. Con preferencia, los valores de x y z son idénticos. Se utiliza de forma muy ventajosa un compuesto en el cual x = 20, y = 70 y z = 20 (Pluronic® P123) y un compuesto en el cual x = 106, y = 70 y z = 106 (Pluronic® P127). Los tensioactivos no iónicos comerciales conocidos bajo el nombre de Pluronic® (BASF), como por ejemplo Pluronic® P127 o P123, Tetronic® (BASF), Triton® (Sigma), Tergitol® (Union Carbide), Brij® (Sigma-Aldrich), como por ejemplo Brij®58 pueden utilizarse como tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos aniónicos utilizados con preferencia en el procedimiento según la invención pueden ser moléculas anfifílicas aniónicas tales como los sulfatos, como por ejemplo C_pH_{2p+1}OSO₃Na con p=12, 14, 16 o 18, o los sulfonatos, como por ejemplo C₁₆H₃₃SO₃H y C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na.

Según un modo de realización particular, el agente estructurante es un tensioactivo iónico, como por ejemplo un tensioactivo anfifílico catiónico. A título de ejemplos de tensioactivo anfifílico catiónico, se pueden en especial citar las sales de imidazolio, piridinio o fosfonio, pero también sales de amonio cuaternario, como las de la fórmula (I) siguiente.

Por tanto, se pueden elegir en especial sales de amonio cuaternarias particulares entre las que responden a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual los radicales R₁ a R₄ que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono y X representa un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o de bromo, o un sulfato.

Entre las sales de amonio cuaternarias de fórmula (I), se pueden en especial citar haluros de tetraalquilamonio, como los haluros de dialquildimetilamonio o de alquiltrimetilamonio en el que el radical alquilo tiene entre 12 y 22 átomos de carbono, en particular los haluros de beheniltrimetilamonio, de distearildimetilamonio, de cetiltrimetilamonio y de bencildimetilamonio. Con preferencia, los haluros son los bromuros.

De una manera preferible, el agente estructurante utilizado en mezcla con los residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondos según la etapa de preparación descrita anteriormente es el éter hexadecil polietilenglicol, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el Pluronic® F127, Pluronic® P123 o cualquier mezcla de estos tensioactivos.

Según un modo de realización particular, la composición a base de residuos líquidos obtenidos de la extracción química de cenizas de fondo puede del mismo modo comprender al menos un precursor de una matriz inorgánica o híbrida orgánica/inorgánica. Por tanto, la composición puede comprender al menos un precursor inorgánico y/o al menos un precursor híbrido orgánico/inorgánico. Se entiende por precursor inorgánico un precursor que da lugar en una reacción sol/gel a la creación de una matriz inorgánica. Del mismo modo, se entiende por precursor híbrido orgánico/inorgánico un precursor que da lugar en una reacción sol/gel a la creación de una matriz híbrida orgánica/inorgánica.

El precursor permite contribuir a la creación de una matriz inorgánica o híbrida orgánica/inorgánica y librarse de la variabilidad química intrínseca vinculada a los residuos líquidos obtenidos de la extracción química de cenizas de fondo. De hecho, como existe una variabilidad química entre las MIDI o las MIOM e incluso entre las MIDI y las MIOM que no provienen del mismo centro de incineración, existe también por consiguiente una variabilidad química entre residuos líquidos obtenidos de la extracción química de estas mismas cenizas de fondo.

Según un modo de realización particular, el precursor es un precursor inorgánico, en especial un precursor silíceo o aluminico, de forma preferible un precursor silíceo. Cuando el precursor es silíceo, se elige de forma ventajosa del grupo que comprende el ácido silíceo, los alcóxidos de silicio, el silicato, el sílice coloidal, el metiltrietoxisilano (MTEOS), el feniltrietoxisilano (PTEOS), el tetraetilortosilicato (TEOS), el aminopropiltrietoxisilano (APTES), el tetracloruro de silicio SiCl_4 y sus mezclas. De forma preferible, el precursor es el tetraetilortosilicato (TEOS), el SiCl_4 , el metiltrietoxisilano (MTEOS) o mezclas de los mismos.

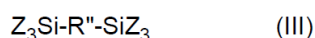
La relación molar entre el agente estructurante y el precursor permite en especial condicionar el volumen poroso de la partícula final, la conectividad de las redes porosas y la distribución de tamaño de los poros producidos. Por tanto, las cantidades molares de precursores añadidos a dicha composición se pueden ajustar de manera que se obtiene en el producto seco después de una etapa de atomización-secado, un porcentaje en volumen de agente estructurante comprendido entre un 10% y un 90% del volumen total, con preferencia entre un 25% y un 75%. Dicho de otra manera, las cantidades de precursores se añaden de manera que el material de alta superficie específica obtenido después de la etapa de atomización-secado, presenta un porcentaje de volumen de agente estructurante comprendido entre un 10 y un 90% del volumen total, con preferencia entre un 25 y un 75%. La relación molar entre el agente estructurante y el(los) precursor(es) puede estar comprendida entre 0,002 a 0,5, con preferencia de 0,02 a 0,4, con más preferencia de 0,02 a 0,3, y sobre todo particularmente de 0,02 a 0,2.

Según un modo de realización particular, cuando el agente estructurante es un tensioactivo de la familia de Brij, tal como por ejemplo el Brij® 58, y el precursor el SiCl_4 , la relación molar tensioactivo no iónico/ SiCl_4 está comprendida entre 0,03 y 0,2.

Según un modo de realización particular, cuando el agente estructurante es un tensioactivo no iónico tal como el Pluronic® F127 y el precursor el SiCl_4 , la relación molar tensioactivo no iónico/ SiCl_4 está comprendida entre 0,002, y 0,02.

Según un modo de realización particular, cuando el agente estructurante es una sal de amonio cuaternario tal como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el precursor SiCl_4 , la proporción molar de la sal de amonio cuaternario/ SiCl_4 está entre 0,08 y 0,4.

Según otro modo de realización particular, al menos un precursor híbrido orgánico-inorgánico se puede añadir a dicho precursor inorgánico según una cantidad comprendida entre un 1 y un 50% molar y de forma preferible entre un 5 y un 30% molar de los precursores introducidos. Dicho o dichos precursor(es) híbrido(s) que comprende uno o varios grupos hidrolizables pueden ser del tipo alcóxido o haluro metálico, preferentemente alcóxido metálico, de la siguiente fórmula (II) o (III):



en las cuales:

x es un número entero que va de 1 a 3;

Z representa, independientemente uno del otro, un átomo de halógeno o una agrupación -OR, y con preferencia una agrupación -OR;

R representa un grupo alquilo que comprende con preferencia 1 a 4 átomos de carbono, como el metilo, el etilo, el n-propilo, el i-propilo, el n-butilo, el s-butilo o el t-butilo, preferentemente el metilo, el etilo o el i-propilo, y con preferencia además el etilo;

R' representa, independientemente entre sí, un protón o un grupo no hidrolizable seleccionado entre los grupos alquilo, en particular C1-4, por ejemplo metilo, etilo, propilo o butilo; los grupos alqueno, en particular en C2-4 tales como el vinilo, el 1-propenilo, el 2-propenilo y el butenilo; los grupos alquino, en particular en C2-4, tales como el acetileno y propargilo; los grupos arilo, en particular en C6-10, tales como fenilo y naftilo; los grupos metacrilato o metacriloxi(alquilo en C1-10), tales como metacriloxipropilo; los grupos epoxialquilo o epoxialcoialquilo en los que el grupo alquilo es lineal, ramificado o cíclico, en C1-10, y el grupo alcoxi comprende de 1 a 10 átomos de carbono, tales como el glicidilo y el glicidilo(alquilo en C1-C10); los grupos halogenoalquilo en C2-C10 tales como el 3-cloropropilo; los grupos perhalogenoalquilo en C2-10 tales como el perfluoropropilo; los grupos mercaptoalquilo en C2-10 tales como el mercaptopropilo; los grupos aminoalquilo en C2-10 tales como el 3-aminopropilo; los grupos

(aminoalquilo en C2-10)amino(alquilo en C2-10) tales como 3-[(2-aminoetil)amino]propilo; los grupos di(alquilenos en C2-10)triamino(alquilo en C2-10) tales como 3-[dietilentriamino]propilo y los grupos imidazolilo(alquilo en C2-10);

R" representa una función no hidrolizable seleccionada entre los grupos alquilenos preferentemente en C1-12, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, hexileno, octileno, decileno y dodecileno; los grupos alquilenos con preferencia en C2-12, por ejemplo, acetileno ($-C\equiv C-$), $-C\equiv C-C\equiv C-$, y $-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C-$; los grupos N,N-di(alquilenos en C2-10)amino tales como N,N-dietilenoamino; los grupos bis[N,N-di(alquilenos en C2-10)amino] tales como bis[N-(3-propileno)-N-metilenoamino]; el mercaptoalquilenos en C2-10, como el mercaptopropileno; los grupos polisulfuro de (alquilenos en C2-10), tales como el disulfuro de propileno o el tetrasulfuro de propileno; los grupos alquilenos, en particular en C2-4, tales como el vinileno; los grupos arileno, en particular en C6-10, tales como el fenileno; los grupos di(alquilenos en C2-10)arileno en C6-10, tales como el di(etileno)fenileno; los grupos N,N'-di(alquilenos en C2-10)ureido, tales como el N,N'-dipropileneureido.

A título de ejemplos de organoalcoxisilano de fórmula (II) se pueden en especial citar el 3-aminopropiltrialcoxisilano $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$, el 3-(2-aminoetil)aminopropiltrialcoxisilano $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$; el 3-(trialcoxisilil)propildietilentriamina $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$; el 3-cloropropiltrialcoxisilano $(RO)_3Si-(CH_2)_3Cl$, el 3-mercaptopropiltrialcoxisilano $(RO)_3Si-(CH_2)_3SH$; los azoles organosililados de tipo N-(3-trialcoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, donde R tiene el mismo significado que arriba.

Como ejemplos de bis-alcoxisilano de fórmula (III), se utiliza con preferencia un bis-[trialcoxisilil]metano $(RO)_3Si-CH_2-Si(OR)_3$, un bis-[trialcoxisilil]etano $(RO)_3Si-(CH_2)_2-Si(OR)_3$, un bis-[trialcoxisilil]octano $(RO)_3Si-(CH_2)_8-Si(OR)_3$, un bis-[trialcoxisililpropil]amina $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OR)_3$, una bis-[trialcoxisililpropil]etilendiamina $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OR)_3$; un bis-[trialcoxisililpropil]disulfuro $(RO)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OR)_3$, un bis-[trialcoxisililpropil]tetrasulfuro $(RO)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OR)_3$, un bis-[trialcoxisililpropil]urea $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-CO-NH-(CH_2)_3-Si(OR)_3$; un bis[trialcoxisililetil]fenilo $(RO)_3Si-(CH_2)_2-C_6H_4-(CH_2)_2-Si(OR)_3$, donde R tiene el mismo significado que el anterior.

Según un modo de realización particular, la composición a base de residuos líquidos obtenidos de la extracción química de cenizas de fondo comprende al menos un precursor híbrido orgánico-inorgánico tal y como el descrito anteriormente.

Según un modo de realización particular, la etapa de atomización-secado se realiza por medio de una boquilla de trifluído. Según este modo de realización, la composición líquida a base de residuos líquidos obtenida de una extracción química de cenizas de fondo obtenidas por mezcla de residuos líquidos tales como las obtenidas anteriormente con un agente estructurante, puede constituir un primer fluido, mientras que un segundo fluido puede estar constituido por una solución que comprende el precursor. Además, la boquilla de pulverización de "trifluído", puede también permitir la mezcla de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo con el agente estructurante en el momento de la atomización.

Según un modo de realización particular, el procedimiento de fabricación de un material de alta superficie específica comprende, después de dicha etapa de atomización-secado (en inglés: *spray-drying*), una etapa de eliminación del agente estructurante.

Esta etapa va a permitir eliminar el agente estructurante presente en las partículas, crear una porosidad y reforzar mecánicamente la red inorgánica circundante.

Según la invención, la eliminación de agente estructurante se puede realizar por una etapa de tratamiento térmico o por una etapa de tratamiento químico y de forma preferible, la eliminación del agente estructurante se realiza por tratamiento térmico.

De forma ventajosa, la etapa de tratamiento térmico es una etapa de calcinación. La calcinación consiste en calentar a una temperatura de 200 °C a 800 °C, con preferencia a una temperatura de 200 °C a 550 °C, durante una duración de 1 h a 3 h y de manera preferida durante una duración de aproximadamente 2 h.

La calcinación presenta la ventaja, además de permitir la eliminación del agente estructurante, de transformar los metales presentes en las partículas sólidas esféricas en óxido de metales, como por ejemplo la transformación de hierro en hematita (Fe_2O_3).

Según otro modo de realización particular, el procedimiento de fabricación de un material de alta superficie específica comprende, en lugar de la etapa de calcinación, una etapa de tratamiento químico, es decir una extracción química. De hecho, el agente estructurante puede también ser retirado por una extracción química. Según la naturaleza del agente estructurante utilizado, el experto en la técnica sabrá elegir el disolvente de extracción. Por ejemplo, la extracción se puede realizar por etanol o por una mezcla hidroalcohólica que contenga al menos un 10% en volumen de etanol.

Según un modo de realización particular, el procedimiento de fabricación según la invención puede comprender además, después de dicha etapa de eliminación del agente estructurante, una etapa de lavado y de secado. Esta última etapa permite retirar las posibles sales solubles, por ejemplo las sales de NaCl o CaCl₂ (sales concentradas durante la formación de las partículas durante la fase de atomización-secado) que permiten por tanto aumentar la superficie específica final. La etapa de lavado se realiza de forma ventajosa con agua.

De forma ventajosa, el procedimiento de fabricación según la invención permite obtener un material de alta superficie específica cuya fracción en masa de materia seca obtenida de lixiviados de cenizas de fondo en el material final está comprendida entre un 10 y un 80% y con preferencia entre un 20 y un 65%.

La expresión "alta superficie específica" significa que el material fabricado según el procedimiento de la invención presenta una superficie específica BET de al menos 200 m².g⁻¹ y con preferencia una superficie específica de al menos 200 m².g⁻¹ y de no más de 900 m².g⁻¹.

El procedimiento según la invención es por tanto particularmente ventajoso ya que permite proponer una nueva vía de reutilización de cenizas de fondo y particularmente una nueva vía de reutilización de residuos líquidos obtenidos de una extracción química. Por tanto, el procedimiento según la invención permite, a partir de dichos residuos líquidos, obtener un material de alta superficie específica.

En un segundo objeto, la invención se refiere a un material a base de residuos de cenizas de fondos susceptible de obtenerse por el procedimiento de la invención, estando caracterizado dicho material por una alta superficie específica que va de 200 m².g⁻¹ a 900 m².g⁻¹ así como por un tamaño de mesoporos que va de 2 nm a 50 nm.

Los materiales de alta superficie específica según la invención se denominan mesoestructurados y pueden obtenerse por el procedimiento descrito anteriormente. Pueden estar definidos por una superficie específica de 200 m².g⁻¹ a 900 m².g⁻¹ determinada en especial por volumetría de nitrógeno. Según el tipo de agentes estructurantes utilizados y las condiciones de síntesis (temperatura durante la etapa de atomización-secado), las partículas pueden además presentar una micro porosidad cuyo volumen está comprendido entre 0 y 0,2 cm³.g⁻¹.

De hecho, la volumetría de nitrógeno correspondiente a la porción física de moléculas de nitrógeno en la porosidad del material a través de un aumento progresivo de la presión a temperatura constante informa de las características de textura particulares del material según la invención (diámetro de poros, tipo de porosidad, superficie específica, volumen poroso, distribución de tamaño de los poros). En particular, permite acceder a la superficie específica y a la distribución mesoporosa del material.

Se entiende por superficie específica, la superficie específica B.E.T (SBET en m².g⁻¹) determinada por adsorción de nitrógeno conforme a la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER-EMMETT-TELLER descrito en el periódico "*The Journal of American Society*", 1938, 60, 309. La distribución porosa representativa de una población de mesoporos centrada en una gama de 1,5 a 50 nm se determina por el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH-1). La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno según el modelo BJH así obtenido se describe en el periódico "*The Journal of American Society*", 1951, 73, 373 escrito por E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda. En la descripción siguiente, el diámetro $\square\square$ de los mesoporos de la matriz mesoestructurada corresponde al diámetro medio en la adsorción de nitrógeno definido como un diámetro en el cual el valor de la derivada del volumen adsorbido en función del tamaño de poro es máximo.

Los materiales de alta superficie específica según la invención, que se presentan en forma de partículas esféricas y no agregados, tienen un tamaño que depende de la geometría del atomizador utilizado, y en especial de la boquilla de pulverización. De una manera preferible, los materiales de alta superficie específica obtenidos presentan un tamaño que va de 0,3 μ m a 100 μ m, en especial de 1 μ m a 50 μ m con una distribución de tamaño centrada alrededor de 5 μ m.

La determinación del tamaño de los materiales de alta superficie específica se puede hacer por microscopía electrónica por transmisión (MET), por microscopía electrónica por barrido (MEB). Estas técnicas permiten la formación de una imagen del sólido estudiado, siendo los contrastes observados característicos de la organización estructural, de la textura o bien de la morfología de las partículas observadas, alcanzando la resolución de la técnica como máximo 0,2 nm. De forma alternativa, la determinación del tamaño de los materiales de alta superficie específica se puede hacer por granulometría láser.

La microscopía electrónica por transmisión (MET) puede también definir un tipo de porosidad de dichos materiales. La observación de los materiales según la invención permite por tanto identificar una porosidad de tipo vermicular, cilíndrica o bien de cavidades esféricas. Los mesoporos presentan un tamaño que va de 2 nm a 50 nm, con preferencia de 2 nm a 30 nm, y con más preferencia de 2 nm a 10 nm. Los materiales de alta superficie específica según la presente invención pueden por tanto calificarse de mesoporosos.

De forma ventajosa, el material de alta superficie específica según la invención comprende una fracción en masa de material seco obtenido de lixiviados de cenizas de fondo comprendido entre un 10 y un 80%, y con preferencia entre un 20 y un 65%.

- 5 Finalmente, un tercer objeto de la presente invención se refiere al uso de un material de alta superficie específica tal como se definió anteriormente, como soporte de absorción de especies contaminantes.

10 Los materiales de alta superficie específica de la presente invención u obtenidos según el procedimiento de la invención, están demostrando ser muy buenos adsorbentes cuando se utilizan para la adsorción de especies contaminantes en especial contenidas en los humos de chimeneas industriales. La presente invención tiene por tanto del mismo modo por objeto el uso de un material mesoestructurado según la invención como adsorbente o como tamiz molecular para la separación.

15 La invención se comprenderá mejor con la ayuda de los ejemplos siguientes que ilustran la presente solicitud y en referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

- Las figuras 1a y 1b representan respectivamente los difractogramas del material concebido antes y después de la calcinación
- La figura 2 representa las imágenes de microscopía electrónica por barrido (MET) del material obtenido después de la etapa de calcinación.

Ejemplos

25 Ejemplo 1: Obtención de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo.

El lixiviado de cenizas de fondo se obtiene a partir de 1 kg de cenizas de fondo secadas, quemadas y cribadas inferior a 100 µm a las cuales se añade bajo una campana extractora, 1,18 kg de ácido clorhídrico al 37% en masa en pequeñas fracciones con el fin de limitar la reacción exotérmica.

30 Una vez que se ha terminado la adición de ácido clorhídrico (el cambio de estado pastoso hacia líquido es muy rápido, en la obtención del estado líquido la reacción exotérmica se detiene), 2 kg de agua de la red urbana se añaden bajo agitación durante 10 minutos. Esta adición permite en especial que se pueda filtrar la preparación. La mezcla es a continuación filtrada en un embudo con papel de filtro de porosidad de 10 µm.

35 Ejemplo 2: fabricación de un material de alta superficie específica.

Varios materiales mesoestructurados de alta superficie específica han sido fabricados según el procedimiento de la invención a partir de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo y haciendo variar la naturaleza del(de los) agente(s) estructurante(s) y del precursor y la cantidad del(de los) agente(s) estructurante(s).

40 Para cada una de las aplicaciones, la atomización se realiza con un atomizador-secador Büchi® B-290 y las partículas presentan un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 µm (diámetro determinado por microscopía electrónica por barrido).

45 a) material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de TEOS y de brij®58 (composición molar: 1 de extracto seco lixiviado : 1 de TEOS : 0,12 de brij®58).

50 En un vaso de precipitados de 500 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 25 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 200 ml de agua osmotizada y 20,49 g de brij®58.

55 La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta la disolución completa del brij®58. Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución a 25°, se añaden 31,62 g de tetraetoxisilano (TEOS) a la solución gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur.

La solución se mantiene a continuación bajo agitación a 25 °C durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia.

60 La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un flujo de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm;

65 El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 400 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 450 °C).

5 El material obtenido está en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 505 m²/g.

b) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de TEOS y de brij®58 (composición molar : 1 de extracto seco lixiviado : 1 de TEOS : 0,20 de brij®58).

10 En un vaso de precipitados de 500 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 25 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 200 ml de agua osmotizada y 34,15 g de brij®58.

15 La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta la disolución completa del brij®58. Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución a 25 °C, se añaden 31,62 g de tetraetoxisilano (TEOS) a la solución gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur.

20 La solución se mantiene a continuación bajo agitación a 25 °C durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia.

La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm;

25 El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

30 Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 450 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 450 °C).

El material obtenido está en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 410 m²/g.

35 c) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de TEOS, de MTEOS y de brij®58 (composición molar : 1 de extracto seco lixiviado : 0,95 de TEOS : 0,05 de MTEOS : 0,12 de brij®58).

40 En un vaso de precipitados de 500 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 40 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua osmotizada y 24,14 g de brij®58.

45 La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta la disolución completa del brij®58. Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución a 25 °C, se añaden 29,99 g de tetraetoxisilano (TEOS) y 0,64 g de metiltrietoxisilano (MTEOS) a la solución gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur.

50 La solución se mantiene a continuación bajo agitación a 25 °C durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia. La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm;

El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h.

55 La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 350 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 350 °C).

60 El material obtenido se forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 440 m²/g.

d) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de SiCl₄ realizado y de brij®58 (composición molar : 1 de extracto seco lixiviado : 1 de SiCl₄ : 0,12 de brij®58).

65

En un vaso de precipitados de 300 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 12,5 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua osmotizada y 10,24 g de brij®58.

5 La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta la disolución completa del brij®58. En un segundo vaso de precipitados de 500 ml, se añaden 12,9 g de SiCl₄ conservado a 4 °C gota a gota a 22,15 ml de etanol absoluto conservado a 4 °C. Al ser esta reacción exotérmica y muy reactiva, esta mezcla se efectúa en un baño de hielo bajo fuerte agitación (1000 vueltas.min⁻¹).

10 Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución de lixiviado/ brij®58 a 25 °C, está se añade a la solución de SiCl₄/etanol gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur bajo agitación fuerte (1000-1200 vueltas.min⁻¹).

15 La solución obtenida se mantiene a continuación bajo agitación a 25 °C durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia antes de ser atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm.

20 El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

25 Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 450 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 450 °C). El material obtenido está en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 560 m²/g.

30 e) material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de SiCl₄, de MTEOS y de brij®58 (composición molar: 1 de extracto seco de lixiviado : 0,95 de SiCl₄ : 0,05 de MTEOS : 0,12 de brij®58).

35 En un vaso de precipitados de 200 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 12,5 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua osmotizada y 10,24 g de brij®58.

La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta una disolución completa del brij®58.

40 En un segundo vaso de precipitados de 500 ml, 12,27 g de SiCl₄ conservado a 4 °C se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a 21,04 ml de etanol absoluto conservado a 4 °C. Al ser la reacción exotérmica y muy reactiva, esta mezcla se efectúa en un baño de hielo bajo fuerte agitación (1000 vueltas.min⁻¹). Los 0,51 g de metiltrietoxisilano (MTEOS) se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a la solución SiCl₄/etanol.

45 Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución de lixiviado/brij®58 a 25 °C, la misma se añade a la solución de SiCl₄/etanol/MTEOS gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur bajo fuerte agitación (1000-1200 vueltas.min⁻¹).

50 La solución obtenida es a continuación mantenida bajo agitación a 25° durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia. La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm. El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

55 Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 350 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 350 °C). El material obtenido es en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 620 m²/g.

60 f) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de SiCl₄, de MTEOS y de brij®58 (composición molar: 1 de extracto seco de lixiviado : 0,85 de SiCl₄ : 0,15 de MTEOS : 0,12 de brij®58).

65 En un vaso de precipitados de 200 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 12,5 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua

osmotizada y 10,24 g de brij®58. La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta una disolución completa del brij®58.

En un segundo vaso de precipitados de 500 ml, 11,63 g de SiCl_4 conservado a 4 °C se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a 20,26 ml de etanol absoluto conservado a 4 °C. Al ser la reacción exotérmica y muy reactiva, esta mezcla se efectúa en un baño de hielo bajo fuerte agitación (1000 vueltas.min⁻¹). Los 1,03 g de metiltrietoxisilano (MTEOS) se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a la solución SiCl_4 /etanol.

Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución de lixiviado/brij®58 a 25 °C, la misma se añade a la solución de SiCl_4 /etanol/MTEOS gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur bajo fuerte agitación (1000-1200 vueltas.min⁻¹).

La solución obtenida es a continuación mantenida bajo agitación a 25° durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia. La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm. El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 350 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 350 °C). El material obtenido es en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 625 m²/g.

g) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de SiCl_4 , de PTEOS y de brij®58 (composición molar: 1 de extracto seco de lixiviado : 0,95 de SiCl_4 : 0,05 de PTEOS : 0,12 de brij®58).

En un vaso de precipitados de 200 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 12,5 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua osmotizada y 10,24 g de brij®58. La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta una disolución completa del brij®58.

En un segundo vaso de precipitados de 500 ml, 12,27 g de SiCl_4 conservado a 4 °C se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a 21,04 ml de etanol absoluto conservado a 4 °C. Al ser la reacción exotérmica y muy reactiva, esta mezcla se efectúa en un baño de hielo bajo fuerte agitación (1000 vueltas.min⁻¹). Los 0,91 g de feniltrietoxisilano (PTEOS) se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a la solución SiCl_4 /etanol.

Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución de lixiviado/brij®58 a 25 °C, la misma se añade a la solución de SiCl_4 /etanol/PTEOS gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur bajo fuerte agitación (1000-1200 vueltas.min⁻¹).

La solución obtenida es a continuación mantenida bajo agitación a 25° durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia. La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm. El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 350 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 350 °C). El material obtenido es en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 695 m²/g.

h) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de SiCl_4 , de APTES y de brij®58 (composición molar: 1 de extracto seco de lixiviado : 0,95 de SiCl_4 : 0,05 de APTES : 0,12 de brij®58).

En un vaso de precipitados de 200 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 12,5 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 100 ml de agua osmotizada y 10,25 g de brij®58. La solución es a continuación mantenida bajo agitación a 60 °C hasta una disolución completa del brij®58.

En un segundo vaso de precipitados de 500 ml, 12,27 g de SiCl_4 conservado a 4 °C se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a 21,04 ml de etanol absoluto conservado a 4 °C. Al ser la reacción exotérmica y muy reactiva, esta mezcla se efectúa en un baño de hielo bajo fuerte agitación (1000 vueltas.min⁻¹). Los 0,84 g de aminopropiltriethoxisilano (APTES) se añaden gota a gota (pipeta de pasteur) a la solución SiCl_4 /etanol.

5 Después de la disolución del tensioactivo y el enfriamiento de la solución de lixiviado/brij®58 a 25 °C, la misma se añade a la solución de SiCl_4 /etanol/APTES gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur bajo fuerte agitación (1000-1200 vueltas.min⁻¹).

10 La solución obtenida es a continuación mantenida bajo agitación a 25° durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia. La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm. El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

15 Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 350 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 350 °C). El material obtenido es en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 410 m²/g.

20 i) Material mesoestructurado de alta superficie específica micrónico a base de lixiviado de lavado de cenizas de fondo, de TEOS y de CTAB (composición molar: 1 de extracto seco de lixiviado : 1 de TEOS : 0,28 de CTAB).

25 En un vaso de precipitados de 500 ml, se añaden en orden y bajo agitación magnética (500 vueltas.min⁻¹) los compuestos siguientes: 25 ml de lixiviado de lavado de cenizas de fondo con HCl (37% en masa), 200 ml de agua osmotizada y 15,49 g de CTAB. La solución es a continuación mantenida bajo agitación hasta una disolución completa del CTAB.

30 Después de la disolución del tensioactivo 31,62 g de tetraetoxisilano (TEOS) se añaden a la solución gota a gota con la ayuda de una pipeta de pasteur. La solución obtenida es a continuación mantenida bajo agitación a 25° durante 1 a 2 horas hasta la obtención de una solución limpia.

35 La solución es entonces atomizada en gotitas micrométricas en un caudal de gas caliente (aire) con la ayuda de una monoboquilla que presenta una abertura de diámetro de 0,7 mm. El caudal de circulación de la solución se ha fijado en 0,36 L.h⁻¹. El caudal de aire comprimido para la atomización se ha fijado en 670 L.h⁻¹. La circulación de aire para la aspiración de gotitas atomizadas se ha fijado en 34 m³/h. La temperatura de consigna en la entrada del atomizador se ha fijado en 170-180 °C para que la temperatura de salida observada se ha de aproximadamente 90 °C.

40 Las partículas así sintetizadas y recuperadas en la bandeja de recuperación son entonces almacenadas herméticamente en un frasco de polipropileno a temperatura ambiente para a continuación ser calcinadas a 450 °C en un horno (rampa de 3 °C/min y paso de 2 h a 450 °C). El material obtenido es en forma de polvo y presenta una superficie específica BET de 485 m²/g.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de materiales de alta superficie específica que comprende una etapa de atomización de una composición líquida a base de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo, siendo las cenizas de fondo cenizas de fondo de incineración de origen industrial o cenizas de fondo de incineración de residuos domésticos.
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, que comprende una etapa anterior de preparación de dicha composición líquida, caracterizado por que la composición se prepara por mezcla de residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo y un agente estructurante elegido del grupo que comprende los tensioactivos, el polietilenglicol, el alcohol polivinílico, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona, la caseína, los compuestos celulósicos, las sales minerales y sus mezclas.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2, caracterizado por que los residuos líquidos obtenidos de una extracción química de cenizas de fondo se obtienen por extracción sólido/líquido de cenizas de fondo.
4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 3, caracterizado por que la extracción sólido/líquido se realiza con una solución ácida y/u oxidante.
5. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 4, caracterizado por que la solución ácida y/u oxidante se elige del grupo que comprende una solución ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fluorhídrico (HF), óxido de sodio (Na₂O), óxido de potasio (K₂O) y sus mezclas; preferentemente una solución de ácido clorhídrico (HCl), preferentemente una solución de ácido clorhídrico (HCl) de un 30 a un 40 % en masa, en especial de un 37% en masa.
6. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el agente estructurante se elige entre los tensioactivos, con preferencia entre los tensioactivos no iónicos, y en particular el polietilenglicol hexadeciléter.
7. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición a base de residuos líquidos obtenidos de la extracción química de cenizas de fondo comprende además un precursor de matriz inorgánica y/o un precursor de matriz híbrida orgánica/inorgánica, siendo un precursor inorgánico un precursor que da lugar en una reacción sol/gel a la creación de una matriz inorgánica, siendo un precursor híbrido orgánico/inorgánico un precursor que da lugar en una reacción sol/gel a la creación de una matriz híbrida orgánica/inorgánica.
8. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 7, caracterizado por que el precursor de matriz se elige del grupo que comprende el ácido silícico, los alcóxidos de silicio, el silicato, el sílice coloidal, el tetracloruro de silicio y sus mezclas, preferentemente tetracloruro de silicio.
9. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que comprende después de dicha etapa de atomización, una etapa de eliminación del agente estructurante.
10. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa de eliminación del agente estructurante es una etapa de calcinación.
11. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 10, caracterizado por que la calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C a 600 °C, con preferencia de 450 °C a 550 °C, y con más preferencia a aproximadamente 500 °C.
12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la etapa de calcinación se realiza durante una duración de 1 h a 3 h, con preferencia de aproximadamente 2 h.
13. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que comprende además, después de dicha etapa de calcinación, una etapa de lavado y de secado.
14. Material a base de residuos de cenizas de fondo, susceptible de ser obtenido por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 13, estando caracterizado por una alta superficie específica, determinada por adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER-EMMETT-TELLER, que va de 200 m².g⁻¹ a 900 m².g⁻¹, así como por un tamaño de mesoporo, determinado por microscopía electrónica por transmisión que va de 2 nm a 50 nm.
15. Material a base de residuos de cenizas de fondos según la reivindicación 14, caracterizado por que presenta un tamaño de partículas, determinado por microscopía electrónica por transmisión, que va de 0,3 a 100 µm, y de forma preferible de 1 a 50 µm.

16. Uso de un material a base de residuos de cenizas de fondo tal y como se define en una de las reivindicaciones 14 o 15, como soporte de absorción para especies contaminantes.