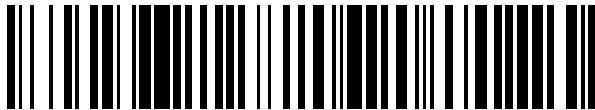


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 004 182**

(21) Número de solicitud: 202330759

(51) Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

08.09.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

11.03.2025

(71) Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50.00%)
C/ Einstein, 3
28049 MADRID (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(50.00%)**

(72) Inventor/es:

**MORENO MAROTO, José Manuel y
ALONSO AZCARATE, Jacinto**

(74) Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE MATERIAL ZEOLITIZADO O GEOPOLIMERIZADO Y MATERIAL PROducido**

(57) Resumen:

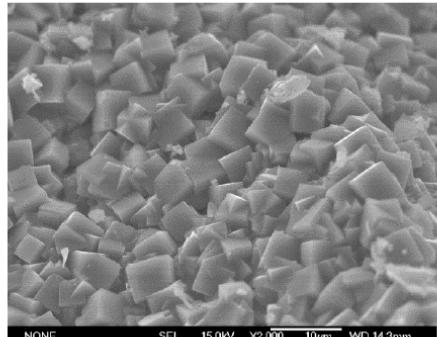
Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado y material producido.

Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado a partir de un precursor arcilloso rico en aluminosilicatos, con un tamaño de grano y/o agregado <2 mm, con las etapas de conformar piezas macroscópicas (>1 mm), realizar un tratamiento hidrotermal de las piezas en medio básico, en una solución rica en hidróxidos solubles, a una temperatura de hasta 250 °C y lavar las piezas.

El precursor puede tener materiales porógenos, que crean poros en la pieza antes del tratamiento hidrotermal.

El material así creado puede usarse en construcción, agricultura, geotecnia, ingeniería civil y ambiental.

Fig. 1



DESCRIPCIÓN

5 Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado y material producido

SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención se refiere a un material zeolitizado, es decir, a un material constituido total
10 o parcialmente por minerales aluminosilicatos microporosos del grupo de las zeolitas, y/o geopolimerizado, es decir, a un material constituido total o parcialmente por polímeros sintéticos de aluminosilicatos obtenidos por activación alcalina de precursores también ricos en aluminosilicatos. El material presenta propiedades mecánicas mejoradas obtenidas por tratamiento hidrotermal alcalino de piezas
15 macroscópicas de arcilla previamente cocida. Es aplicable en diferentes sectores, como el de la construcción, la agricultura, la geotecnia, la ingeniería civil y ambiental. La invención se refiere principalmente al método de producción o fabricación de éste.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

20 Se conoce en el estado de la técnica el uso de materiales cerámicos en construcción, medio ambiente y otros campos. Los materiales cerámicos normalmente requieren una cocción a muy alta temperatura. La pieza debe alcanzar la denominada temperatura de sinterización para obtener un cuerpo cerámico estructuralmente estable y
25 mecánicamente resistente. Dichas temperaturas suelen ser superiores a los 900°C, superando en muchos casos los 1000°C, lo cual supone un consumo energético elevado, con el concomitante coste económico y ambiental. La invención permite trabajar las piezas a temperaturas mucho más bajas, como 600°C, y obtener un comportamiento mecánico similar.

30 Igualmente son conocidas las zeolitas, que son compuestos minerales con propiedades químicas de alto interés, por ejemplo como catalizadores. En SU1678763 se divulga una forma de crear unas zeolitas a partir de materia prima.

35 Generalmente, para producir piezas ricas en zeolita, normalmente empleadas como

medios filtrantes, descontaminantes y/o catalizadores, se utiliza la síntesis inicial de la zeolita a partir de precursores que se encuentran en forma de polvo y/o líquido, de modo, que la zeolita pulverulenta obtenida se sinteriza posteriormente a elevadas temperaturas. Este proceso final de sinterización debe controlarse muy bien, ya que,

- 5 de lo contrario, se podría destruir la estructura de la zeolita y, por consiguiente, perder su funcionalidad.

Las zeolitas se caracterizan por presentar multitud de aplicaciones, destacando algunas como captura de CO₂, procesos de separación en corrientes gaseosas,

- 10 producción de biodiesel, purificación de H₂, reducción de NO_x, catálisis, etc. A pesar de ello, su aplicación en materiales de construcción no está muy extendido, siendo un elemento interesante, para por ejemplo dotar o mejorar su capacidad descontaminante.

- 15 En referencia a otros materiales de construcción, se pueden destacar los cementos activados alcalinamente, como los geopolímeros y composites geopolímero-zeolita. Estos productos requieren, generalmente, el uso de moldes y es complicado utilizar otras formas de conformado, como extrusión (propio de baldosas, ladrillos...). Por lo tanto, los productos que se pueden producir con estas características son limitados.

- 20 Del mismo modo, en el caso concreto de los geopolímeros ordinarios, se suelen emplear cantidades significativas activadores como el silicato sódico, cuya fabricación suele tener un impacto ambiental negativo, debido entre otros aspectos a las elevadas temperaturas requeridas para la fabricación de dichos activadores. Por ejemplo, en el caso del silicato sódico, uno de los activadores más comunes en geopolímeros, ésta puede alcanzar los 1400 °C.

Es también interesante el artículo de Pavlov ML, Travkina OS, Kutepov BI. “*Grained binder-free zeolites: synthesis and properties*”. Catal Ind 2012;4:11–8.

- 30 El solicitante no conoce ningún material como el desarrollado.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

- La invención consiste en un material zeolitizado y/o geopolimerizado con principal aplicación a los sectores de materiales de construcción, especialmente el sector

cerámico, agricultura, geotecnia, ingeniería civil y ambiental, así como, en la producción de zeolitas artificiales. Se refiere igualmente al procedimiento de fabricación.

- 5 Es un material con porosidad y densidad variables, buena resistencia mecánica y, generalmente, presencia de zeolita neoformada en su estructura.

El objetivo principal es obtener un material aplicable a diversos sectores en función del formato que presente:

10

1) Construcción e ingeniería civil. En este caso, el material podría ser sustitutivo de otros materiales de construcción convencionales, tales como ladrillos, tejas, baldosas, prefabricados de hormigón, áridos artificiales para hormigón y rellenos o materiales activados alcalinamente a partir de precursores en forma de polvo (geopolímeros convencionales), sin perjuicio de otros de análogas características.

15

Para ello, el material puede conformarse inicialmente de acuerdo a cualquiera de las tecnologías ya disponibles en el sector cerámico (extrusión, prensado, colado o slip casting, inyección, impresión 3D, moldeo por soplado, torno, estampado, colada a presión, laminado y conformado manual, entre otros), para después densificarse y endurecerse a temperaturas significativamente más bajas de las habitualmente empleadas en el sector cerámico, reduciendo así el coste económico y ambiental del proceso. Aun así, puede presentar resistencias mecánicas significativamente superiores a las de un material sinterizado convencional, mejorando así las propiedades tecnológicas respecto a otros análogos del sector.

20

La presencia de gel geopolimérico, y especialmente de zeolita en su estructura, facilita el cierre de poros y de defectos, y además puede conferirle funcionalidad desde un punto de vista adsorbente, descontaminante y/o catalizador, obteniendo así una nueva gama de materiales de construcción de menor coste ecológico, mejor comportamiento mecánico y posible capacidad descontaminante por el contenido en zeolita que presentan.

25

2) Agricultura y horticultura. En este caso el material puede emplearse en forma granular, por ejemplo, como árido ligero, que actúa como agente estructurante y

retenedor de agua en suelos de cultivo, así como matriz hidropónica para horticultura. Asimismo, su contenido en zeolita afectaría positivamente al intercambio iónico.

- 3) Ingeniería ambiental: En este tercer uso las piezas pueden tener diferentes formas,
5 por ejemplo granular, como árido rico en zeolita, presentando potencial para emplearse
en procesos de adsorción y descontaminación de fluidos, ya sean líquidos o gaseosos.

El procedimiento de producción del material parte de tratar térmicamente la materia prima (sinterizado o no) y luego realizar la zeolitización. Esto no sólo asegurará el
10 mantenimiento estructural de las zeolitas más sensibles a la temperatura, sino que permitirá trabajar a temperaturas más bajas a las generalmente empleadas en procesos cerámicos.

El procedimiento de fabricación permite crear un material zeolitzado y/o
15 geopolimerizado a partir de un precursor arcilloso rico en aluminosilicatos, con un tamaño de grano y/o agregado <2 mm. Para ello comprende conformar piezas macroscópicas (>1 mm), generalmente por moldeo o extrusión, secado y cocción, aunque puede ser por moldeo a suficiente presión, sin cocción. Estas piezas macroscópicas sufren un tratamiento hidrotermal en medio básico, en una solución
20 rica en hidróxidos solubles, a una temperatura de hasta 250°C. Finalmente se lavan para eliminar la solución alcalina en las piezas.

El precursor arcilloso preferiblemente tiene un tamaño de grano <0,5 mm.

25 En el caso de piezas con formato grande, uno de los retos es conseguir que la solución líquida empleada en el tratamiento hidrotermal pueda penetrar adecuadamente por toda la pieza previamente cocida. Una solución a esto es generar porosidad abierta durante la cocción inicial, la cual facilitará la penetración y geopolimerización/zeolitización subsiguiente. Por ello, en una realización preferida, el
30 precursor arcilloso posee materiales porógenos, es decir que aumentan la porosidad de la pieza ya sea en la fase de conformado, por calor, o en la fase de tratamiento hidrotermal por reacción rápida con la solución alcalina.

Por otro lado, la creación de zeolitas y/o gel geopolimérico permite cerrar los poros,
35 por lo que es posible reducir la porosidad de las piezas cerámicas producidas, lo cual

es de alto interés en algunos materiales como baldosas o azulejos.

Por su parte, el material de la invención es el producido por el procedimiento descrito y puede tener varios usos, por ejemplo, como material de construcción.

5

Otras soluciones particulares se describirán más adelante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:
- 15 Figura 1.- Muestra una imagen de un poro del material del ejemplo 2, tomada con microscopio electrónico de barrido.

Figura 2: Muestra una imagen del interior de un poro del material del ejemplo 3, tomada con microscopio electrónico de barrido.

20

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

- La invención es el procedimiento de creación de un material de construcción, entre otros usos, zeolitizado y/o geopolimerizado. Se obtiene por tratamiento hidrotermal de piezas macroscópicas (>1 mm, es decir, que no pasa por un tamiz con apertura de la malla de 1 mm) previamente cocidas a partir de un precursor arcilloso rico en aluminosilicatos, como caolín, con posibilidad de incorporar elementos generadores de poros en la mezcla de partida, como componentes térmicamente descomponibles (residuos orgánicos, carbonatos, etc.).

30

Se parte de una materia prima mineral, generalmente con un elevado contenido en filosilicatos con composición química rica en óxidos de silicio y aluminio, como caolín u otro tipo de arcilla (illita, esmectita, sepiolita, etc.). La arcilla debe presentar un tamaño fino de grano y/o agregado, <2 mm, preferentemente <0,5 mm.

35

En caso de no ser así, el material será sometido a molienda hasta alcanzar el tamaño de grano deseado. En función de las propiedades tecnológicas buscadas, la arcilla se puede mezclar además con proporciones variables de componentes térmicamente alterables (en adelante porógenos), tales como carbonatos, residuos orgánicos, u otros

- 5 de similares características. Los porógenos han de presentarse en partículas pequeñas (<5 mm), preferentemente en forma de polvo (<0,5 mm), o en forma líquida. Algunos ejemplos de estos porógenos pueden ser: partículas de caucho, micropelíticos, polvo mineral rico en carbonatos, cáscara de fruto seco molida, aceite usado u otros.

10

- Al calentar o tratar los porógenos, crean poros en el cuerpo cerámico obtenido. La proporción de estos componentes porógenos no debe en ningún caso dificultar la correcta ejecución del conformado y de la cocción de la pieza. De lo contrario, se debe reducir, evitar o sustituir el agente porógeno. Su proporción en la mezcla con arcilla 15 rara vez superará el 15% en peso del total de la mezcla de partida (arcilla + porógeno), siendo habitual emplear proporciones de porógenos entre el 1 y el 10% en peso.

- Asimismo, se pueden incorporar a la mezcla otros aditivos propios del sector cerámico (cuarzo, feldespato, pigmentos y óxidos, fritas, espumantes, dispersantes, 20 plastificantes, humectantes, estabilizadores, flocculantes, deflocculantes, etc.).

- La arcilla, en su caso homogéneamente mezclada con el agente porógeno y los demás componentes, se combina con la cantidad de agua necesaria de acuerdo a la técnica de conformado que se pretenda emplear, dentro de las habituales del sector cerámico. 25 Atendiendo a los límites de Atterberg, esta cantidad de agua oscilará en el rango de humedad correspondiente al índice de plasticidad (IP) en los casos de aplicar slip casting o extrusión, con contenido de agua más próximo al límite líquido (LL) en el caso del primero (pudiendo superarlo si fuera necesario) y más próximo al límite plástico (LP) en el caso del segundo.

30

- Si la pieza se conforma por prensado, el proceso se podrá realizar desde prácticamente en seco, hasta valores próximos al LP, preferiblemente añadiendo un contenido en agua por debajo del LP pero que permita que las partículas se cohesionen al compactar la pieza.

35

En lo referente al tamaño de la pieza conformada, sus dimensiones variarán de acuerdo con la aplicación que se le prevé, pudiendo ir desde tamaños relativamente pequeños (por ejemplo, 2 – 15 mm para áridos artificiales) a tamaños más grandes (por ejemplo, 10 – 50 cm para ladrillos, tejas, baldosas, etc., o incluso tamaños superiores para otras piezas prefabricadas).

Asimismo, la forma de la pieza podrá prepararse a conveniencia según aquel protocolo de conformado más adecuado de los indicados anteriormente. Así pues, la pieza conformada se seca. Aunque el secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, este proceso se realizará preferentemente a temperaturas entre 60 - 200 °C, más preferiblemente a aprox. 100 °C.

Una vez la pieza está seca, se le aplica un tratamiento térmico (en adelante cocción) a una temperatura que debe ser lo suficientemente elevada como para que el espécimen obtenido mantenga su integridad estructural (no se desmorone) cuando, según el siguiente paso, se someta a tratamiento hidrotermal en medio líquido.

Excepcionalmente, esta etapa de cocción podría obviarse si la pieza cumple con el requisito de estabilidad estructural en medio líquido (algo en principio sólo atribuible a piezas prensadas a alta presión, procedimiento que es conocido en la técnica y que no forma parte de la invención) y el tratamiento hidrotermal posterior confiere la resistencia mecánica deseada. La temperatura de cocción puede oscilar entre aproximadamente 200 y 2000 °C, dependiendo de las características de la mezcla, el conformado y las propiedades tecnológicas buscadas en el material final, siendo valores habituales entre 500 y 1300 °C, que además favorezcan la amorfización / activación de los aluminosilicatos (por ejemplo, formación de metacaolín a partir de caolín), y más preferentemente temperaturas <900 °C para así reducir el consumo energético con respecto a los procesos de fabricación cerámicos habituales.

Seguidamente, las piezas obtenidas según el paso anterior se someten a un tratamiento hidrotermal alcalino, para lo cual se requiere de pH básico. Para ello, la pieza se sumerge en un baño con la solución alcalina, la cual debe ser rica en hidróxidos solubles, preferentemente de metales alcalinos como sodio (NaOH) y potasio (KOH). La concentración de esta solución alcalina puede variar en función de las propiedades buscadas en el material y del resto de condiciones implicadas en el

tratamiento, debiendo ser al menos lo suficientemente alta como para favorecer una mejora en las propiedades tecnológicas buscadas (resistencia mecánica, densidad, porosidad, capacidad adsorbente, etc.). En este sentido, la molaridad de la solución puede oscilar entre 0,1 mol/l a 12 mol/l (sin perjuicio de presentar valores por encima o por debajo), siendo las concentraciones más preferentes aquellas entre 1 y 5 mol/l de hidróxido alcalino, y particularmente entre 2 y 4 mol/l, tal y como se justificará a continuación. La molaridad aplicada será, entre otros factores, dependiente de la temperatura y la presencia de más o menos poros en el espécimen de partida.

10 Concentraciones bajas de hidróxido alcalino (<2 mol/l) presentan como ventaja un bajo consumo del reactivo y una baja necesidad de lavado final de las piezas para neutralizar su pH, si bien, por el contrario pueden requerir condiciones en el tratamiento hidrotermal más exigentes: mayores temperaturas, tiempos más prolongados o relaciones líquido/sólido más elevadas, entre otros aspectos.

15 En cambio, concentraciones altas de hidróxido alcalino (>4 mol/l) tienen como aspecto negativo un consumo más alto de dicho reactivo, requiriendo de un lavado final más exhaustivo si se desea neutralizar el pH de las piezas. Como ventaja, operacionalmente pueden requerir condiciones en el tratamiento hidrotermal menos exigentes: menores temperaturas, tiempos más cortos o relaciones líquido/sólido más bajas, entre otros aspectos.

25 Las concentraciones intermedias de hidróxido alcalino, entre 2 y 4 mol/l, permiten generalmente llegar a un compromiso entre las citadas anteriormente, requiriendo cantidades intermedias de este reactivo, un lavado intermedio de las piezas finales para neutralizar pH, y condiciones de tratamiento hidrotermal más flexibles, pudiendo obtenerse resultados satisfactorios a temperaturas bajas, medias y altas, tiempos bajos, medios y altos, relaciones líquido/sólido bajas, medias y altas, entre otros aspectos, que también estarían equilibrados.

30 El volumen de solución alcalina empleada respecto a la pieza a tratar debe ser al menos lo suficientemente alto como para cubrir el espécimen que se está tratando. Más concretamente, esta relación líquido/sólido (en adelante L/S) generalmente estará entre 1 ml/g y 50 ml/g, preferentemente entre 5 y 20 ml/g.

35

Una vez la pieza está sumergida en la solución alcalina, el tratamiento hidrotermal se da a presión autógena (generada por el propio tratamiento en recipiente cerrado) a una determinada temperatura, si bien el proceso permite trabajar también a presiones inducidas más elevadas. La temperatura aplicada puede ir desde temperatura ambiente (en torno a 20°C) hasta aproximadamente 250°C, siendo habitual la aplicación de temperaturas mínimas de 60°C, volviéndose el proceso de zeolitización/geopolimerización más efectivo a partir de 100°C. El tiempo de permanencia en la solución alcalina puede ir desde minutos a varios días o semanas, dependiendo de las propiedades tecnológicas a conseguir, siendo un periodo de tiempo razonable un tratamiento entre 12 y 48 h. Transcurrido ese tiempo, se extraen las piezas de la solución alcalina, se enjuagan con agua hasta alcanzar un pH de aprox. 5-10 en la solución de lavado, preferentemente un pH 6-8. A fin de optimizar el proceso desde un punto de vista operacional, económico y ambiental, las primeras aguas de lavado, con un pH>10, preferentemente pH=14, pueden recircularse a las primeras etapas para emplearse en el tratamiento hidrotermal de otras piezas, ajustando, en su caso, la concentración simplemente con la adición de más hidróxido alcalino.

Tras el lavado de la pieza hasta pH aproximadamente neutro, se lleva a cabo el secado final, el cual puede realizarse a temperatura ambiente, si bien, para acelerar el proceso se recomienda un secado a una temperatura de entre 60 y 200°C, preferentemente en torno a 100°C. Este secado se puede realizar con calor recuperado del conformado o del tratamiento hidrotermal, para ahorrar energía.

Opcionalmente, si se pretende mejorar las propiedades funcionales de la zeolita ahora formada, se puede llevar a cabo una etapa de activación a través de un tratamiento final de acuerdo a los habituales para este propósito, como pueda ser tratamiento térmico (generalmente por encima de 200°C), tratamiento ácido (generalmente con HCl o H₂SO₄), tratamiento alcalino (con concentraciones y temperaturas diferentes a las empleadas en el tratamiento hidrotermal) o tratamiento de intercambio iónico.

A continuación, se detallan algunos ejemplos:

En primer lugar, se muestran las características principales del precursor rico en aluminosilicatos empleado en los experimentos. Concretamente es una arcilla, de tipo

caolín que, desde un punto de vista granulométrico, cuenta con un tamaño medio de partícula de 8,3 μm , $d_{10} = 0,3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 4,6 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 18,2 \mu\text{m}$. Su composición química es rica en SiO_2 (50,9%) y Al_2O_3 (35%), presentando una pérdida por calcinación de 12,6%. Asimismo, presenta proporciones muy menores de óxidos de

- 5 Fe (0,4%), K (0,4%), S (0,4%), Mg (0,1%), Ca (0,1%), Ti (0,1%) y P (0,1%). Este caolín no presenta carbono orgánico ni carbonatos, siendo su mineralogía fundamentalmente rica en caolinita (84,9%), con proporciones menores de cuarzo (12,6%) e illita (2,5%). En lo referente a los límites de Atterberg los resultados son: $LL = 40,7$ y $LP = 26,0$, de lo que se deduce: $IP = 14,8$ e $IP/LL = 0,36$.

10

En el caso de agentes porógenos, se mostrará el efecto por incorporación de un plástico doméstico molturado de tipo copolímero lineal de polietileno-hexeno de densidad media cuya granulometría por tamizado es en % de pase: <1 mm = 100%; <0,5 mm = 95,8%; <0,3 mm = 39,9%; <0,1 mm = 0,9%; <0,063 mm = 0 %.

15

En base a dichas materias primas, a continuación, se muestran una serie de ejemplos de obtención de piezas macroscópicas obtenidas tras tratamiento hidrotermal de especímenes previamente cocidos:

20

Ejemplo 1: Mezcla de caolín con 33,8% de agua en peso, que corresponde al contenido de humedad óptimo para extrusión y conformado según la fórmula $LP \times 1,234$. Extrusión, conformado y secado a 105 °C de especímenes redondeados de aprox. 10,5 mm de diámetro. Cocción en horno mufla a 600 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de también 2 h. De acuerdo a una ratio L/S de 8,3 ml/g, inmersión de 19,57 g de especímenes cocidos en 160,08 ml de solución 3 mol/L de NaOH, empleando para ello una botella de vidrio de 250 ml de capacidad con rosca de plástico, la cual se mantuvo cerrada durante todo el tratamiento hidrotermal, el cual tuvo una duración de 24 h a 80 °C en condiciones estáticas (sin agitación de las piezas). Finalmente, eliminación del líquido sobrenadante, lavado de las piezas primero con agua corriente y luego con agua destilada hasta pH neutro y secado final de los especímenes en estufa a 105 °C durante 24 h.

Principales características del material obtenido, comparando con el material previo al tratamiento hidrotermal:

35

Tabla 1. Principales propiedades tecnológicas del material obtenido según el “Ejemplo 1” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

Propiedad	Material 1 tratado hidrotermalmente	Material 1 sólo cocido
Resistencia a aplastamiento	6,34 ± 1,04 MPa	0,55 ± 0,11 MPa
Densidad de partícula	1,74 g/cm ³	1,48 g/cm ³
Porosidad total, abierta y cerrada	37,7%; 21,9%; 15,8%	47,0; 36,7%; 10,3%
Absorción de agua 24 h	12,5%	24,7%
Área superficial BET (muestra molida <53 µm)	11,9589 ± 0,0495 m ² /g	11,6214 ± 0,0225 m ² /g

- 5 Tabla 2. Mineralogía del material obtenido según el “Ejemplo 1” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

	Amorf o	Sodalit a	Zeolit a X	Zeolit a A	Cuarz o	Illit a	Caolinit a
Material 1 tratado hidrotermalmente	70,4	0,3	0,7	19,9	6,6	2,1	-
Material 1 sólo cocido	89,2	-	-	-	6,3	2,8	1,7

- La Tabla 1 muestra que el material del Ejemplo 1 ha aumentado su resistencia mecánica 11,5 veces con respecto al mismo antes de tratarse hidrotermalmente. Se produce una reducción en la porosidad, lo cual conlleva un descenso de la absorción de agua y un incremento de la densidad. Esto estaría ligado a procesos de geopolimerización y fundamentalmente cristalización de zeolitas, especialmente zeolita A, con valores próximos al 20%, según los datos mostrados en la Tabla 2.

15

Ejemplo 2: Mezcla consistente en 90% de caolín y 10% de plástico en polvo, al cual

se le añade un 32,0% de agua, que corresponde al contenido de humedad óptimo para extrusión y conformado según la fórmula $LP \times 1,234$. Extrusión, conformado y secado a 105 °C de especímenes redondeados de aprox. 10,5 mm de diámetro. Cocción en horno mufla a 600 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de también 2 h. De

- 5 acuerdo con una ratio L/S de 8,3 ml/g, inmersión de 20,02 g de especímenes cocidos en 166,83 ml de solución 3 mol/L de NaOH, empleando para ello una botella de vidrio de 250 ml de capacidad con rosca de plástico, la cual se mantuvo cerrada durante todo el tratamiento hidrotermal, el cual tuvo una duración de 72 h a 80 °C en condiciones estáticas (sin agitación de las piezas). Finalmente, eliminación del líquido 10 sobrenadante, lavado de las piezas primero con agua corriente y luego con agua destilada hasta pH neutro y secado final de los especímenes en estufa a 105 °C durante 24 h.

En las dos tablas siguientes se muestran sus principales características del material

- 15 obtenido, comparando con el material previo al tratamiento hidrotermal:

Tabla 3. Principales propiedades tecnológicas del material obtenido según el “Ejemplo 2” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

Propiedad	Material 2 tratado hidrotermalmente	Material 2 sólo cocido
Resistencia a aplastamiento	$4,99 \pm 0,98$ MPa	$0,14 \pm 0,03$ MPa
Densidad de partícula	$1,61$ g/cm ³	$1,19$ g/cm ³
Porosidad total, abierta y cerrada	42,6%; 18,1%; 24,5%	57,6; 42,5%; 15,1%
Absorción de agua 24 h	11,2%	35,6%
Área superficial BET (muestra molida <53 µm)	$7,4163 \pm 0,0417$ m ² /g	$9,7605 \pm 0,0302$ m ² /g

Tabla 4. Mineralogía del material obtenido según el “Ejemplo 2” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

	Amorf o	Sodalit a	Zeolit a X	Zeolit a A	Cuarz o	Illit a	Caolinit a
Material hidrotermalmente	55,4	0,2	1,0	35,5	5,6	2,3	-
Material sólo cocido	89,5	-	-	-	6,6	2,1	1,9

5

La Tabla 3 muestra que el material del Ejemplo 2 ha aumentado su resistencia mecánica 36,8 veces con respecto al mismo antes de tratarse hidrotermalmente. Se produce una reducción en la porosidad, lo cual conlleva un descenso de la absorción de agua y un incremento de la densidad. Esto estaría ligado a procesos de geopolimerización y fundamentalmente cristalización de zeolitas, especialmente zeolita A, con valores por encima del 35% según los datos mostrados en la Tabla 4. Esto último queda manifiesto en la Figura 1, donde se muestra una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido, en la que se aprecian cristales cúbicos de zeolita A desarrollados en las paredes de un poro del material del Ejemplo 2.

15

Ejemplo 3: Mezcla consistente en 90% de caolín y 10% de plástico en polvo, al cual se le añade un 32,0% de agua, que corresponde al contenido de humedad óptimo para extrusión y conformado según la fórmula $LP \times 1,234$. Extrusión, conformado y secado a 105 °C de especímenes redondeados de aprox. 10,5 mm de diámetro. Cocción en 20 horno mufla a 900 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de 3 h. De acuerdo a una ratio L/S de 8,3 ml/g, inmersión de 19,43 g de especímenes cocidos en 161,92 ml de solución 5 mol/L de NaOH, empleando para ello un reactor de acero con vaso de teflón de 250 ml de capacidad, con cierre de tornillos de acero, el cual se mantuvo cerrado durante todo el tratamiento hidrotermal, el cual tuvo una duración de 24 h a 140 °C en condiciones estáticas (sin agitación de las piezas). Finalmente, eliminación del líquido sobrenadante, lavado de las piezas primero con agua corriente y luego con agua destilada hasta pH neutro y secado final de los especímenes en estufa a 105 °C durante 24 h.

Se muestran a continuación las principales características del material obtenido, comparando con el material previo al tratamiento hidrotermal:

- 5 **Tabla 5.** Principales propiedades tecnológicas del material obtenido según el “Ejemplo 3” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

Propiedad	Material 3 tratado hidrotermalmente	Material 3 sólo cocido
Resistencia a aplastamiento	$7,09 \pm 1,44$ MPa	$0,38 \pm 0,07$ MPa
Densidad de partícula	$1,67$ g/cm ³	$1,20$ g/cm ³
Porosidad total, abierta y cerrada	40,3%; 17,2%; 23,1%	57,0; 41,7%; 15,3%
Absorción de agua 24 h	10,2%	34,6%
Área superficial BET (muestra molida <53 µm)	$5,2684 \pm 0,1282$ m ² /g	$11,0990 \pm 0,0428$ m ² /g

- 10 **Tabla 6.** Mineralogía del material obtenido según el “Ejemplo 3” y comparación con el material cocido antes de ser tratado hidrotermalmente.

	Amorf o	Hidrosodalit a	Cancrinit a	Zeolit a A	Cuarz o	Illit a
Material “Ejemplo 3” tratado hidrotermalmente	25,4	27,0	45,0	2,1	0,5	-
Material “Ejemplo 3” sólo cocido (sin tratamiento hidrotermal, para comparar)	88,5	-	-	-	8,3	3,2

La Tabla 5 muestra que el material del Ejemplo 3 ha aumentado su resistencia mecánica 18.8 veces con respecto al mismo antes de tratarse hidrotermalmente. Se produce una reducción en la porosidad, lo cual conlleva un descenso de la absorción
5 de agua y un incremento de la densidad. Esto estaría ligado a procesos de geopolimerización y fundamentalmente cristalización de zeolitas, especialmente cancrinita e hidrosodalita, con valores del 45% y 27%, respectivamente según los datos de Tabla 6. Esto último queda manifiesto en la Figura 2, donde se aprecia una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido, en la que se aprecian cristales
10 aciculares de zeolita desarrollados en el interior de un poro del material del Ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

- 1- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado a partir de un precursor arcilloso rico en aluminosilicatos, con un tamaño de grano y/o agregado <2 mm, caracterizado por que comprende
- conformar piezas macroscópicas (>1 mm)
 - realizar un tratamiento hidrotermal de las piezas en medio básico, en una solución rica en hidróxidos solubles, a una temperatura de hasta 250°C
 - lavado de las piezas.
- 10
- 2- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor arcilloso tiene un tamaño de grano <0,5 mm.
- 15
- 3- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor arcilloso posee materiales porógenos.
- 20
- 4- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 3, caracterizado por que comprende menos del 15% de materiales porógenos.
- 25
- 5- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa de secado y cocción de la pieza conformada previa al tratamiento hidrotermal.
- 30
- 6- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 5, caracterizado por que la cocción se realiza a entre 500 y 1300°C, preferiblemente a menos de 900°C.
- 7- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución hidrotermal es de hidróxidos de metales alcalinos.
- 35
- 8- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolímerizado, según la

reivindicación 7, caracterizado por que la solución hidrotermal posee una molaridad entre 0,1 mol/l y 12 mol/l, preferentemente entre 1 y 5 mol/l, más preferentemente entre 2 y 4 mol/l.

- 5 9- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución hidrotermal cubre todo el material conformado y se presenta en una relación líquido/sólido de 1 ml/g y 50 ml/g, preferentemente entre 5 y 20 ml/g.
- 10 10- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento hidrotermal se realiza a más de 60°C, preferiblemente más de 100°C.
- 15 11- Procedimiento de fabricación de material zeolitizado o geopolimerizado, según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa final de activación de las zeolitas.
- 12- Material, caracterizado por que está producido por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

Fig. 1

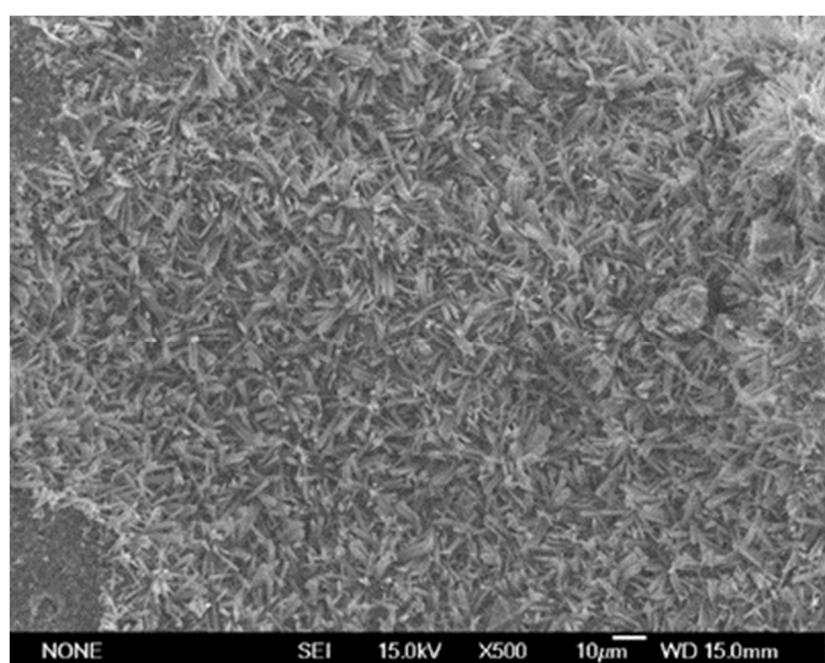
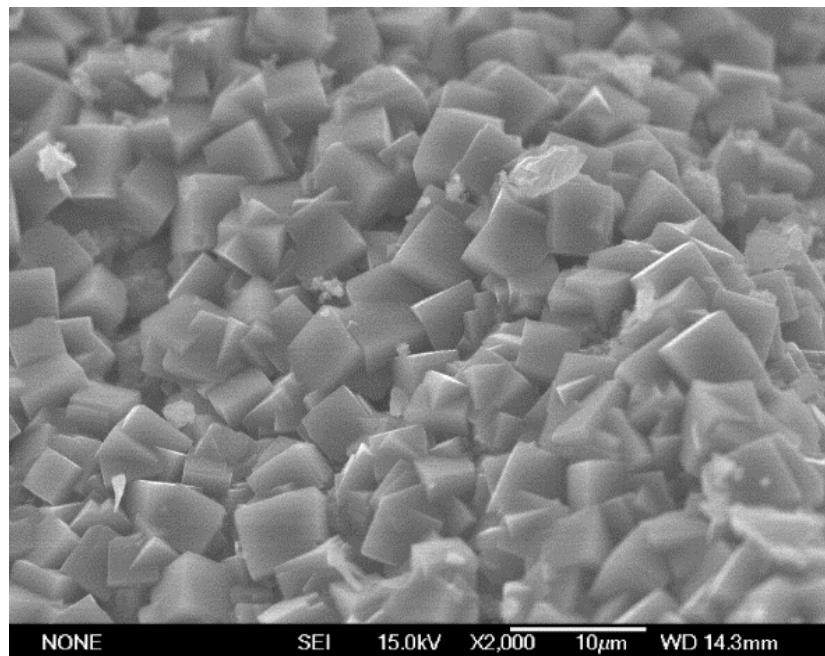


Fig. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202330759

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 08.09.2023

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: C01B39/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 0038910 A1 (CORNING INC) 06/07/2000, resumen; ejemplos.	1-12
A	ALKAN, M., et al., The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, Microporous and Mesoporous Materials, 28/11/2005, Vol. 86, Nº 1-3, páginas 176 - 184, ISSN 1387-1811; resumen.	1-12
A	ABDULLAHI, T., et al., A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process, Advanced Powder Technology, 12/05/2017, Vol. 28, Nº 8, páginas 1827 - 1840, ISSN 0921-8831, <DOI: doi:10.1016/j.apt.2017.04.028>; resumen.	1-12
A	MORENO-MAROTO, J.M., et al., Zeolitization of Diatomite Residues by a Simple Method. Applied Sciences, 30/11/2021, páginas 10977 (10 pp.), ISSN 2076-3417 (print), <DOI: doi: 10.3390/app122110977>; resumen.	1-12
A	WANG, J., et al., Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag fly ash metakaolin cementitious materials, Microporous and Mesoporous Materials, 11/01/2012, Vol. 155, páginas 186 - 191, ISSN 1387-1811, <DOI: doi:10.1016/j.micromeso.2012.01.016>; resumen.	1-12
A	ROZEK, P., et al., Geopolymer-zeolite composites: A review, Journal of Cleaner Production, 30/11/0002, Vol. 230, páginas 557 - 579, ISSN 0959-6526, <DOI: doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.152>; resumen.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 17.07.2024	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, EMBASE, XPESP, INSPEC, MEDLINE, BIOSIS