

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 053 027**

21 Número de solicitud: 202430515

51 Int. Cl.:

C04B 33/132 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.06.2024

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2026

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA (100,00%)
Patio de Escuelas, 1
37008 Salamanca (Salamanca) ES

72 Inventor/es:

ANTÓN IGLESIAS, María Natividad;
REBOLLO ALBURQUERQUE, José Carlos;
ÁLVAREZ GONZÁLEZ, Claudia y
DOMÍNGUEZ DOMÍNGUEZ, Roberto

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MATERIAL CERÁMICO RECICLADO DE POLVO DE PALAS DE AEROGENERADORES Y SU MÉTODO DE RECICLADO**

57 Resumen:

Material cerámico reciclado de polvo de palas de aerogeneradores y su método de reciclado.

La presente invención pertenece al campo del reciclado de materiales, y más concretamente, a un material de tipo cerámico fabricado a partir de residuos de polvos de cortado y/o lijado de palas de aerogeneradores (pRAG) así como de residuos mixtos de la construcción y demolición (RCDs) y/o de materiales arcillosos en forma de polvo; así como a su método de fabricación que comprende la molienda y/o el tamizado y/o la separación de las diferentes fracciones obtenidas por tamaño, su mezclado con una disolución de almidón con agua, y diversos tratamientos térmicos de las mezclas resultantes, con el fin de obtener piezas de material tipo cerámico útiles como materiales de construcción. El producto (pieza) obtenido por el procedimiento es susceptible de usarse como elemento estructural, aislante acústico, poroso y/o ornamental.

ES 3 053 027 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL CERÁMICO RECICLADO DE POLVO DE PALAS DE AEROGENERADORES Y SU MÉTODO DE RECICLADO

5

La presente invención pertenece al campo del reciclado de materiales, y más concretamente, a un material de tipo cerámico fabricado a partir de residuos de polvos de cortado y/o lijado de palas de aerogeneradores (pRAG) así como de residuos mixtos de la construcción y demolición (RCDs) y/o de materiales arcillosos en forma de polvo; así como a su método de fabricación que comprende la molienda y/o el tamizado y/o la separación de las diferentes fracciones obtenidas por tamaño, su mezclado con una disolución de almidón con agua, y diversos tratamientos térmicos de las mezclas resultantes, con el fin de obtener piezas de material tipo cerámico útiles como materiales de construcción. El producto (pieza) obtenido por el procedimiento es susceptible de usarse como elemento estructural, aislante acústico, poroso y/o ornamental.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Actualmente, una de las principales preocupaciones de la Unión Europea y de otros territorios es evolucionar hacia una economía circular, donde se aprovechen los residuos. Tanto los residuos de construcción y demolición (RCDs) como los que proceden del ámbito industrial y energético suponen un gran porcentaje sobre el total de los desechos. Gran parte de estos residuos se depositan en vertederos, a un coste muy bajo y sin tratamiento previo, es decir, sin clasificación y así disminuir el peligro que pueden representar.

25

Además, otra de las líneas del avance medioambiental es la del uso de las energías renovables, como por ejemplo, la energía eólica. No obstante, la industria de la energía eólica también genera residuos que deben ser minimizados o reciclados, como es el ejemplo del material de las palas de aerogeneradores, tanto del material de desecho en su producción como principalmente las palas de aerogeneradores ya instaladas en parques que han vencido o se encuentran cerca de vencer su vida útil. De hecho, las palas de aerogeneradores están expuestas a altos deterioros en servicio, y de ahí la necesidad de su reemplazo. A este tipo de residuos provenientes de las palas de aerogeneradores eólicos, concretamente a los residuos de cortado y/o lijado de dichas palas, se les conoce como (pRAG).

35

El mayor problema que presentan las palas de aerogeneradores como residuo (RAG) es que están fabricadas de un material compuesto de matriz polimérica (habitualmente de plástico termoestable, normalmente resina epoxi, fibra de vidrio o de carbono y armazón de madera de balsa) que suele presentar problemas en su reciclado [e.g.: N. Perry et al. “Composite Fiber Recovery: Integration into a Design for Recycling Approach” en Springer Series in Advanced Manufacturing book series (SSAM), 2016]. Estos elementos suponen una gran cantidad de volumen de material, requieren un tratamiento exhaustivo, ya que están formados por materiales de elevado coste, y su acumulación en vertederos no es una solución económica y ecológicamente viable [e.g.: H. Heng et al., “Wind turbine blade wastes and the environmental impacts in Canada”. Waste Manage., 133, 59–70 (2021)]. Además, la separación de refuerzos y matrices es complicada, requiere mucha energía y procesos complicados, y esto tiene como consecuencia la inclusión de numerosas impurezas. En cambio, si no se separan, la presencia de impurezas se minimiza.

Actualmente, la forma de lidiar con dichos residuos (RAG) es o bien deshacerse de ellos en vertederos, o su recuperación y/o reciclado parcial, si bien estos materiales son complejos y con ello caros.

Respecto a las alternativas de reciclaje de RAG, existe el reciclaje mecánico que consiste en triturar y/o separar el material para su posterior fabricación de materiales fibrosos o materiales de relleno [e.g.: D. Baturkin et al., “Valorization of recycled FRP materials from wind turbine blades in concrete”. Resour. Conserv. Recy., 174, 105807 (2021)], si bien tiene como desventajas el gasto de energía para conseguir el mismo tamaño de partícula y la rotura de las fibras y por lo tanto su deterioro. También existe el reciclaje térmico que consta de someter las palas a elevada temperatura para generar energía, si bien su problema más notorio son los residuos líquidos y las emisiones gaseosas generadas tras la descomposición del material de las palas. La última alternativa es el reciclaje químico de los RAG, que consiste en un tratamiento químico para separar la resina de las fibras de la pala, evitando la emisión de gases, mediante la disolución de la matriz polimérica en líquidos supercríticos, así como aplicando altas temperaturas y presiones. No obstante, el reciclaje químico presenta ciertas desventajas como el uso de reactivos, la producción de productos secundarios, el uso de altos tiempos o temperaturas, de equipos de laboratorio químico adecuados, etc.

En resumen, para que la energía eólica sea verdaderamente sostenible, es necesario valorizar todo el residuo generado, incluso el procedente de corte y lijado de las palas de aerogeneradores (pRAG), para así poder desarrollar materiales de elevadas prestaciones (up-cycling). Por otro lado, hay que unir a lo anterior la presencia de gran cantidad de gestoras de RCDs donde se acumulan algunas fracciones en acopios que no se integran con facilidad en el ciclo constructivo y quedan ocupando espacio en estas empresas que se van convirtiendo en vertederos autorizados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Con el fin de superar las limitaciones que suponen la generación y posterior valorización de los residuos del sector de la energía eólica (RAG) y del sector de la construcción (RCDs), la presente invención provee una alternativa de aprovechamiento de dichos residuos, mediante un método de reciclado que provee las ventajas con respecto a los procesos citados anteriormente de que se pueden reciclar los residuos de corte y pulido de las palas de los aerogeneradores (pRAG), cuyo tamaño de la fibra de vidrio es difícilmente recuperable y utilizable, evitando hacer una pirólisis simplemente para conseguir la fibra. Por consiguiente, la ventaja del método de la invención es que ese tamaño de fibra de vidrio es tan pequeño que no puede ser recuperado fácilmente por ningún otro método convencional para fabricar otros productos o componentes. Con ello se consiguen superar las desventajas del reciclaje mecánico, térmico, ni químico, haciendo además uso de los residuos RAG y RCDs para producir un material con amplias aplicaciones, por ejemplo, en el campo de la construcción.

La presente invención, por tanto, proporciona un material preparado a partir de los residuos (polvo de lijado/corte) de los aerogeneradores eólicos (pRAG) y los residuos de construcción y demolición (RCDs), con propiedades adecuadas como materiales de construcción. Por ello, es un material compuesto 100% reciclado, proveniente del reciclado mixto de pRAG y RCDs.

Dicho material se prepara a partir de los residuos pRAG y RCDs, mediante un método relativamente rápido y poco costoso, sin la necesidad de utilizar reactivos químicos, y minimizando la generación de subproductos tales como gases (respecto al reciclaje térmico convencional), gases que pueden contaminar o dar problemas en las propiedades finales del material.

Este método comprende etapas de molienda de los residuos pRAG y RCD, separación en diferentes fracciones de tamaño de partícula para ambos residuos (pRAG y RCDs) mediante tamizado, mezcla, y tratamientos térmicos (sinterización o cocido). Este método evita el problema de tener que gestionar dichos residuos, convirtiéndolos en un
 5 producto útil, por ejemplo, como materiales de construcción (elemento estructural, aislante acústico, poroso y/o ornamental).

Por otro lado, se integra la pirólisis dentro del proceso de producción de piezas con distinta densidad aprovechando la eliminación de carbono de la resina en forma de
 10 gases para generar piezas porosas que pueden ser utilizadas como aislantes acústicos o como filtros porosos. Por el contrario, en el proceso convencional de reciclaje térmico químico, la pirólisis no consigue producir piezas de material (material reciclado) de ningún tipo, aún menos material para fines acústicos o de filtrado.

Además, dicha pirólisis provee la ventaja de que en el residuo pRAG de palas de aerogeneradores se descompone la matriz de resina a la vez que se consigue utilizar la fracción de fibras (por ejemplo, de vidrio) de las palas que formará parte del material (material reciclado).

Otra ventaja referida a la presencia de matriz de resina durante el proceso de fabricación (por ejemplo, resina epoxi), es que la presencia de resina plástica durante el proceso de fabricación del material conjuntamente con los otros componentes que formarán el material, puede por una parte facilitar la compactación del material al tener la resina una mayor capacidad de deformación, y por otra parte favorecer la densificación durante la
 20 sinterización del material.
 25

En el caso particular de que las fibras de las palas sean fibra de vidrio, además la presencia de la fibra de vidrio actúa como agente densificante, al activa la fibra de vidrio la densificación a menores temperaturas de sinterizado en el material preparado según
 30 la invención.

El residuo de aerogenerador (RAG) está formado por una matriz de resina normalmente termoestable (generalmente una resina epoxi), un refuerzo (normalmente fibras de vidrio, carbono, etc.), y opcionalmente de un recubrimiento polimérico (gel-coat que
 35 suele ser de pinturas base poliéster, o epoxi, o una solución de parafina). El RAG es un

residuo complejo, pudiendo contener fibra de vidrio, polímeros, madera, y recubrimientos. El aspecto que presenta es el de un polvo grisáceo y homogéneo con fibras apreciables. Tras el cortado y/o pulido de dichos residuos RAG, se obtienen estos residuos en forma de polvo (pRAG)

5

En la presente invención se define como “residuo de aerogenerador en forma de polvo, o pRAG”, al residuo de aerogenerador (RAG) que ha sido transformado a tamaño y/o forma de polvo (pRAG), siendo estos los residuos de corte y/o lijado de palas de aerogeneradores. Este residuo es multicomponente y difícilmente reutilizable, debido a su pequeño tamaño que lo hace no utilizable para otras aplicaciones.

10

Preferiblemente según la invención, los residuos pRAG de partida se reciben en forma de polvo y con o sin tamizado previo.

15

Se define “residuo de construcción y demolición o RCD” según la invención como todo residuo proveniente de material de construcción, así como de la demolición de todo tipo de construcciones, estando formados principalmente por residuos de ladrillo, tejas, mortero y hormigón.

20

Preferiblemente, dichos residuos RCD han sido tratados previamente para eliminar restos orgánicos y arenas procedentes de los acopios, así como restos de yeso, mezcla bituminosa, plástico, metal, madera, etc. También preferiblemente, dicho residuo está previamente lavado, molido y tamizado en diferentes fracciones de tamaño de partícula, si bien puede no presentar un tamizado previo. Ejemplos de RCDs son residuos de roca, arcilla, áridos, ladrillo, tejas, hormigón, mortero, cemento, etc. Los componentes del RCD pueden ser cuarzo (SiO_2), illita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), microclina (KAlSi_3O_8), calcita (CaCO_3) y hematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Si bien la definición de RCD se refiere a cualquier componente presente en dichos residuos de construcción y demolición (RCDs), y no se limita explícitamente a los componentes anteriormente mencionados.

25

30

Los “materiales arcillosos” según la invención se refieren a cualquier tipo de arcillas, también a arcillas recicladas. Ejemplos de los compuestos que constituyen arcillas según la invención son: cinocloro, moscovita, microclina, caolinita, illita, montmorillonita, cuarzo (SiO_2), mullita, calcita, etc; o sus combinaciones.

35

Un primer aspecto de la invención se refiere a un material caracterizado por que comprende:

- partículas de residuos de construcción y demolición (RCD) y/o materiales arcillosos, y
- 5 - una fase vítrea que comprende sílice (SiO_2) que se distribuye entre las partículas de material RCD y/o materiales arcillosos, donde la fase vítrea se encuentra entre un 4% y un 45% en peso respecto a los residuos de construcción y demolición (RCD) y/o materiales arcillosos.

10 Este material en función de los parámetros de síntesis generará más o menos gases como subproductos, y al menos parte de dichos gases se absorben en el propio material. Por ello, en función de los parámetros de síntesis, el material resultante puede tener una porosidad baja (y por ello una mayor densidad y resistencia mecánica, que lo hace útil por ejemplo como material de construcción, o bien una porosidad total alta (y por ello
15 una menor densidad, potenciando propiedades acústicas o de filtrado o de absorción que lo hacen útil por ejemplo como material acústico o como filtro o material absorbedor o capturador de CO_2 con la consiguiente formación de carbonatos en el material).

20 Para la producción de este material, como se explicará más adelante cuando se explique su método de producción, se ha partido de pRAG de tamaño de partícula menor a 500 μm , y de RCDs y/o materiales arcillosos de tamaño de partícula menor a 500 μm , habiéndose además sinterizado dicho material, siendo por tanto “material sinterizado”. Por tanto, en el material del primer aspecto de la presente invención y tras dicha sinterización el tamaño de las partículas de RCD y/o materiales arcillosos, será como
25 máximo 2000 μm y como mínimo será de un tamaño marcado por la malla del tamiz que posteriormente se explicará y por los procesos de molienda que se aplican durante el procedimiento de obtención.

30 Por “material sinterizado” según la invención se entiende un material que ha sido tratado con al menos una etapa final de calentamiento o cocido a una temperatura comprendida entre 1110 °C (preferiblemente 1120 °C, y aún más preferiblemente 1130 °C) y el punto de fusión más bajo seleccionado de entre el punto de fusión de los RCD o de los materiales arcillosos, preferiblemente entre 1130 °C y 1180 °C, y aún más preferiblemente entre 1130 °C y 1160 °C.

35

Por "fase vítrea" según la invención se entiende una fase rica en sílice (al menos 75% en SiO₂), y es el resultado de tratar a alta temperatura el material pRAG (que comprende SiO₂ en al menos un 55%, normalmente entre un 55-75% en peso, además de otros compuestos como una matriz polimérica, pinturas, y otros aditivos) durante la sinterización, a temperaturas de al menos 1110 °C, según el método de fabricación del material de la invención que se explicará más adelante.

Preferiblemente, en la fase vítrea el SiO₂ comprende al menos un 75% en peso, más preferiblemente al menos un 85% en peso, y aún más preferiblemente al menos un 95% en peso, respecto al resto de los posibles compuestos presentes en la fase vítrea.

Preferiblemente, la fase vítrea se dispone a lo largo de al menos el 50% de la superficie de las partículas y/o de las regiones entre varias partículas o de los intersticios entre partículas de RCD y/o materiales arcillosos, más preferiblemente de al menos el 70%, y aún más preferiblemente de al menos un 90% la superficie.

Esta fase vítrea recubre y rodea a las partículas de RCD y/o materiales arcillosos presentes en el material, cubriendo la gran mayoría o todos sus intersticios, que ayuda a cohesionar dichas partículas entre sí contribuyendo así a mejorar la integridad y propiedades mecánicas de las piezas de material final. Preferiblemente, esta fase vítrea se encuentra homogéneamente distribuida a lo largo del material. Es decir, que la fase vítrea se encuentra de manera uniforme y regular dispuesto en contacto y sobre las partículas de RCD y/o el material arcilloso a lo largo de todo el material en las 3 dimensiones del espacio, preferiblemente de manera continua, y de manera que las partículas de material RCD y/o materiales arcillosos se encuentran distribuidos al azar en el seno de dicha fase vítrea.

Cabe decir que en el caso de que la temperatura de calentamiento de sinterizado esté comprendida entre 1110 °C y 1120 °C, es probable que aún queden restos del pRAG añadido inicialmente sin reaccionar durante la etapa de sinterización. No obstante, cuando el material aún no sinterizado se sinteriza a temperaturas superiores a 1120 °C, todo el pRAG inicial se funde y reacciona, por lo que no estará presente en el material final.

El "tamaño de partícula" según la invención se refiere al tamaño de malla de los tamices,

que marca la diferencia entre tamaños de partículas mayores (que no pasan por el tamiz y quedan arriba de este, “retenido”) y tamaños de partículas menores que pasan a través de la malla del tamiz (“pasa”). A modo de ejemplo aclaratorio, un tamaño de partícula menor a 500 μm se refiere a las partículas cuyo tamaño pasan a través de un tamiz de 500 μm de malla (según UNE 7050-2 equivalente a un tamiz de malla nº 35 en la norma ASTM E-11.). Un tamaño menor a 250 μm se refiere a las partículas cuyo tamaño pasan a través de un tamiz de 250 μm de malla (según UNE 7050-2 equivalente a un tamiz de malla nº 60 en la norma ASTM E-11), quedando las partículas con tamaños superiores a 500 μm o 250 μm respectivamente sin pasar a través del tamiz, quedando las partículas por lo tanto “retenidas”.

Los tamaños de partícula son los que vienen de la norma UNE 7050-2 (UNE), mientras que los tamices numerados son los debidos a la norma ASTM E-11 (ASTM). Así pues, UNE 500 μm equivale a ASTM N° 35, UNE 250 μm equivale a ASTM N° 60, UNE 125 μm equivale a ASTM N° 125, y UNE 63 micras equivale a ASTM N° 230.

Otras formas de medir dicho tamaño de partícula alternativas, en seco, sería, por ejemplo, mediante microscopía óptica convencional y electrónica de barrido (“Scanning Electron Microscopy o SEM” por sus siglas en inglés). En ambos casos el tamaño de partícula se definiría como el diámetro medio para las partículas observadas sobre una imagen, siendo este a su vez la media del diámetro horizontal y el diámetro vertical de las partículas observadas (conocido como diámetro Feret). Alternativamente, dicho tamaño de partícula podría medirse mediante otras técnicas diferentes a las técnicas microscópicas, como, por ejemplo, análisis granulométrico por láser (dispersión fase líquida).

Se entiende por “porosidad total” de un material según la invención, al porcentaje (%) de su volumen interno donde no hay material respecto al volumen total del material, es decir el porcentaje de volumen “vacío” dentro del material. Por tanto, la porosidad total se refleja cuantitativamente como un porcentaje en volumen. La porosidad total según la presente invención se ha medido por microscopía óptica, y se define como el área de la imagen observada del material de interés que presenta agujeros o vacío, respecto al área total mapeada en la imagen obtenida por microscopía óptica (en %). Para medir tanto dicha área que presenta agujeros o vacío, como el área total de la imagen, se ha utilizado el software de dominio público ImageJ. La porosidad total reportada en la presente invención es la media de la porosidad total obtenida de un mínimo de 20

imágenes de microscopía óptica para un mismo material. Otras técnicas alternativas para medir la porosidad total serían la microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y otras semejantes, así como la absorción física de gases, porosimetría de mercurio, etc.

5

Respecto a las propiedades del material resultante, este tendrá una densidad preferiblemente comprendida entre 1,00 y 2,35 g/cm³, y unas propiedades mecánicas caracterizadas por una resistencia a compresión preferiblemente comprendida entre 5 y 90 MPa (para muestras en forma de disco de 36 mm de diámetro y 11 mm de espesor),
 10 y una resistencia a tracción comprendida entre 0.2 y 30 MPa (para muestras en forma de disco de 40 mm de diámetro y 10 mm de espesor). Estas propiedades mecánicas son de alta importancia para las aplicaciones de interés, debiendo ser más altas para aplicaciones de construcción y pudiendo ser más bajas para aplicaciones acústicas o de filtrado o de absorción. Uno de los factores que más contribuye a las altas
 15 propiedades mecánicas es el tamaño de partícula de los RCD de estar presentes (siendo especialmente ventajosos los menores a 500 µm, 250 µm, 125 µm, y 63 µm.)

En una realización preferida, la composición del material comprende la fase vítrea rica en sílice (SiO₂) anteriormente indicada y materiales arcillosos (es decir no comprende
 20 residuos RCDs).

En una realización más preferida, la composición del material comprende la fase vítrea rica en sílice (SiO₂) anteriormente indicada y residuos RCDs (es decir no comprende materiales arcillosos). Dentro de esta realización preferida, preferiblemente los RCDs
 25 tienen un tamaño de partícula menor a 63 µm, y adicionalmente y aún más preferiblemente la fase vítrea provee de un 30% de pRAG inicialmente añadido respecto al resto de los residuos iniciales.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al método de preparación del material
 30 según cualquiera de las realizaciones, donde el método comprende las etapas de:

a) preparar una mezcla de residuos de pRAG de tamaño de partícula menor a 500 µm, y de residuos de RCD y/o materiales arcillosos de tamaño de partícula menor a 250 µm,
 - donde en el caso de que la mezcla consiste en una mezcla de pRAG y RCD,
 35 adicionalmente se realizan las siguientes etapas a1) a a3):

- a1) preparar una dispersión saturada de almidón y agua en agitación a 60-12000 rpm durante al menos 1 minuto,
- a2) calentar la dispersión saturada resultante del mezclado de a2) a una temperatura de entre 60°C y 99 °C durante al menos 10 minutos, y recoger el sobrenadante de la dispersión resultante,
- 5 a3) mezclar el sobrenadante obtenido en la etapa a2) con la mezcla obtenida en la etapa a);
- donde en el caso de que la mezcla de la etapa a) consiste en pRAG y materiales arcillosos se realiza la siguiente etapa a1’):
- 10 a1’) mezclar agua y la mezcla obtenida en la etapa a), con una relación agua:mezcla de entre 0,5:3 y 2:3, en agitación a 60-12000 rpm durante al menos 10 minutos, hasta que la mezcla absorba totalmente el agua, y adquiera una viscosidad de entre 10.000.000 mPa·s y 100.000.000 mPa·s medida mediante un viscosímetro o un reómetro rotatorio;
- 15 - donde en el caso de que la mezcla obtenida en la etapa a) consiste en pRAG, RCDs y materiales arcillosos:
- Realizar las etapas a1) a a3); o realizar la etapa a1’);
- b) verter la mezcla resultante del mezclado a3) o a1’), en un molde con la forma que se le quiere dar a la pieza de material final, preferiblemente en un molde previamente
- 20 lubricado, preferiblemente con grasa, aceite y/o vaselina,
- c) opcionalmente, compactar la mezcla vertida en el molde en la etapa b),
- d) opcionalmente, secar la pieza obtenida tras la etapa b) o c), fuera o dentro del molde, mediante calentamiento en un intervalo de temperaturas entre 70 °C y 99 °C, preferiblemente a 70 °C durante al menos 24 horas; y
- 25 e) sinterizar o cocer la pieza desmoldeada, mediante al menos un calentamiento a una temperatura de entre 1110°C y el punto de fusión más bajo seleccionado de entre el punto de fusión de los RCD o de los materiales arcillosos de la etapa (a), durante al menos 2 horas, obteniéndose la pieza final de material.
- 30 Se entiende por “disolución saturada” aquella en la que a una temperatura determinada ya no se disuelve más soluto en el disolvente por más que se agite la disolución.

Se entiende por “molde” según la invención cualquier recipiente en el que se puede verter la mezcla de cada etapa del método de la invención, y capaz de resistir la

35 temperatura o presión aplicada en dicha etapa. El molde puede tener cualquier forma

para así resultar en piezas en verde (pieza seca que a continuación se extrae del molde dando lugar a lo que se denomina pieza o compacto en verde) o piezas sinterizadas de cualquier forma.

5 En la presente invención se entiende por “almidón” a la macromolécula orgánica compuesta por amilosa (25%) y amilopectina (75%) presente en distintos vegetales (trigo, arroz, patata, yuca, maíz, avena, sorgo, mijo, etc.). Dicho almidón puede añadirse en forma de la dispersión acuosa sobresaturada anteriormente citada, o como polvo sin
10 necesidad de estar previamente disuelto en agua. La función del almidón es actuar como ligante de los materiales sólidos en la futura mezcla que comprenderá los residuos de pRAG, y los residuos de RCD. Por el contrario, el almidón no es necesario para las mezclas de pRAG con materiales arcillosos, ni tampoco para las mezclas que incluyen pRAG, RCDs y materiales arcillosos, ya que los materiales arcillosos poseen suficiente capacidad hidráulica para fabricar piezas manipulables una vez secas.

15 Se define como “ligante” según la presente invención a cualquier compuesto cuya función es facilitar la unión o pegado de partículas que no presentan la suficiente capacidad hidráulica. En otras palabras, se entiende por “ligante” según la invención a un medio capaz de dispersar o humectar en sistemas que tengan o no comportamiento
20 hidráulico y que sirve para unir las partículas de los materiales que estén mezclados y darles plasticidad para moldear.

Los residuos de esta invención que no tienen capacidad hidráulica por si solos son el pRAG y los RCDs, y por ello requieren de almidón cuando se encuentran sin presencia
25 de materiales arcillosos, mientras que en presencia de materiales arcillosos el agua ya actúa como “ligante”.

El agua también actúa como ligante de los materiales sólidos (residuos de pRAG y RCD, otros aditivos), y a la vez también actúa como medio de dispersión del almidón y los
30 residuos de pRAG y RCDs. Alternativamente, se podría utilizar otros medios de dispersión diferentes al agua como alcoholes, ácidos débiles, bases débiles, o sus combinaciones con o sin agua.

En la etapa a), se prepara una mezcla sólida de residuos que comprende 2 o 3 tipos de
35 residuos, que puede ser una mezcla de pRAG con adicionalmente RCDs y/o materiales

arcillosos. Todos los residuos mezclados en esta etapa comprenden un tamaño de partícula menor a 500 μm . Preferiblemente, la mezcla se prepara en un molino usando como bolas mezcladoras, por ejemplo, bolas de vidrio o bolas de material cerámico o bolas metálicas.

5

De hecho, las arcillas naturales suelen tener tamaños de alrededor de 2 μm , mientras que el polvo de pRAG suele ser menor a 250 μm , si bien también hay fracción de polvo pRAG de tamaño entre 250 y 500 μm . Así, al añadir en la etapa a) tamaños de partícula menores se optimiza la mayor cantidad de residuo aprovechado, especialmente para el residuo pRAG.

10

Para ello, o bien directamente se añaden los residuos con este tamaño de partícula conocido, o se adaptan para que tengan dicho tamaño de partícula menor a 500 μm o menor a 250 μm o menor a 125 μm o menor a 63 μm en el caso del pRAG; o bien menor a 250 μm o menor a 125 μm o menor a 63 μm en el caso de los residuos adicionales RCDs y/o materiales arcillosos, por ejemplo, mediante molienda y posterior tamizado. Se ha observado que las fracciones de RCDs o arcillas de tamaño mayor a 250 μm es preferible desecharlas, ya que pueden provocar fallos en la fabricación de las piezas. No obstante, se ha observado que las fracciones de pRAG de tamaño mayor a 250 μm ayudan a estabilizar los RCDs de tamaño de partícula mayor a 250 μm , que suelen sinterizar a mayores temperaturas.

15

20

25

30

Por otra parte, las fracciones de RCDs y/o las fracciones de residuos cerámicos, tienen preferiblemente un tamaño menor a 125 μm , preferiblemente menor o igual a 63 μm , con el objetivo de minimizar los fallos en la fabricación de las piezas gracias a la mayor compactabilidad y compactación del material final mezclado que ofrecen tanto los tamaños menores de partícula como los tamaños similares de partícula de las diferentes fracciones a mezclar (pRAG y adicionalmente RCDs y/o materiales arcillosos). Con ello se consigue una mayor homogeneidad de las piezas de material finales fabricadas, así como mejoras en sus propiedades mecánicas. Preferiblemente, dicho mezclado se realiza en agitación con bolas de vidrio durante al menos 3 minutos.

Las etapas a1) y a2) y a3) se realizan solo para el caso en que la mezcla de la etapa a) consiste en pRAG y RCD.

35

En la etapa a1), se mezcla almidón y agua, en agitación a 60-12000 rpm durante al menos 1 minuto, preferiblemente entre 3 y 5 minutos. Dado que el almidón no es fácilmente soluble en agua, se obtiene una dispersión. El rango de agitación de 60-12000 rpm comprende la posibilidad de realizar la agitación tanto de forma manual (entre 60 y 100 rpm) como de forma mecánica, por ejemplo, a la velocidad de una batidora (entre 600 rpm y 12000 rpm).

En la etapa a2), se realiza un calentamiento a baja temperatura (comprendida entre 60°C y 99 °C, preferiblemente entre 60 °C y 95 °C) de la dispersión obtenida en a) durante al menos 10 minutos, lo que permite saturar la dispersión y disolver mayor cantidad de almidón en agua, dado que el almidón se disuelve mal en agua, siendo la disolución peor a temperatura ambiente. Más preferiblemente, el calentamiento es entre 70°C y 80 °C durante 10 minutos, y aún más preferiblemente a 75 °C durante 12 minutos, lo que provee la ventaja particular de que no se produce la gelificación del almidón en agua y es más sencillo homogeneizarlo con la mezcla de residuos, comportándose como un líquido que se extiende con facilidad sobre las partículas. De hecho, es mejor que se produzca la gelificación durante la posterior etapa e) de secado, ayudando así a unir las partículas justo antes de la etapa de sinterización f).

A continuación, en la etapa a2), finalmente, se recoge el sobrenadante de la dispersión obtenido tras el calentamiento. Se define el "sobrenadante" como la parte de la dispersión que se encuentra en la parte superior de la mezcla agua-almidón, ya que en la parte inferior se encuentra el sólido no disuelto. La forma de recoger este sobrenadante no está limitada, si bien se puede recoger preferiblemente mediante pipeta volumétrica manual o automática tipo Pasteur o instrumento similar, o alternativamente también podría recogerse dicho sobrenadante mediante decantación, filtrado y separación del sólido, etc. Al recogerse el sobrenadante de la solución se evita la presencia de partículas de almidón sin disolver.

El motivo de recoger el sobrenadante de la dispersión es que esta fracción de la disolución es la que contiene una mayor cantidad de almidón disuelto, y por tanto se asegura así que esta agua contenga la mayor cantidad posible de almidón, sin arrastrar así almidón sólido que podría producir inconvenientes en la mezcla durante el sinterizado.

35

En un ejemplo de realización, la dispersión de la etapa a2) se prepara mezclando 5 g de almidón en 100 ml de agua, preferiblemente en agua destilada.

5 En la etapa a3), el sobrenadante obtenido de la etapa a2) finalmente se mezcla con la mezcla sólida de residuos pRAG y RCDs obtenida en la etapa a), obteniendo así para el caso de la mezcla que consiste en pRAG y RCDs la mezcla final a utilizar en la posterior etapa b).

10 La etapa a1'), en vez de las etapas anteriores (a1, a2, a3), se realiza cuando la mezcla obtenida en la etapa a) consiste en pRAG y materiales arcillosos. Esta etapa a1') consiste en mezclar la mezcla de la etapa a) con agua. El pRAG tiene tamaños de partícula menores a 500 μm y los RCDs o materiales arcillosos tienen tamaños de partícula menores a 250 micras. En el caso de que la mezcla se realice en agitación 60-12000 rpm, preferiblemente a 6000-7000 rpm durante al menos 10 minutos facilitar la

15 homogeneización de los componentes incluidos en el agua (pRAG, RCDs, y opcionalmente otros aditivos) o en el sobrenadante (almidón, residuos de pRAG y adicionalmente residuos de RCD y/o materiales arcillosos, y opcionalmente otros aditivos), para promocionar la absorción del agua por dichos componentes sólidos. La relación agua:mezcla en peso (donde el peso de la mezcla corresponde al peso de las

20 residuos pRAG y arcillas) en la etapa b) está comprendida entre 0,5:3 y 2:3, preferiblemente entre 1:3 y 1,5:3. Particularmente, si el mezclado se realiza mediante compactación la relación agua:mezcla es entre 0,5:3 y 1:3, mientras que si el mezclado se realiza mediante moldeo la relación agua:mezcla es entre 1:3 y 2:3. Al menos el 75% del agua es absorbida por la mezcla durante el mezclado, preferiblemente al menos el

25 85% del agua, y aún más preferiblemente al menos el 95% del agua, generándose una masa uniforme en la que el sobrenadante y/o agua de la disolución es absorbido por la masa de la mezcla de residuos, consiguiéndose una textura moldeable pero lo suficientemente viscosa, con una viscosidad es entre 10.000.000 mPa·s y 100.000.000 mPa·s, es decir valores de viscosidad similares a los de la silicona, de forma que la

30 mezcla no es demasiado líquida o fluida. La viscosidad preferiblemente es entre 20.000.000 y 90.000.000 mPa·s, y aún más preferiblemente entre 40.000.000 y 70.000.000 mPa·s, siendo estos valores medidos en condiciones normales, es decir, a 25°C y 1 atm. Este mezclado además ayuda a asegurar el mojado completo de los residuos sólidos con la solución y la obtención de una mezcla homogénea.

35

La agitación, por ejemplo, la agitación de la etapa a1) o a1'), también ayudan a desenredar los agregados de fibra de vidrio del pRAG, y con ello a homogeneizar el mezclado del pRAG con el RCD y/o materiales arcillosos.

- 5 Esta etapa a1') ayuda a obtener un material final con propiedades más homogéneas, además de facilitar que la textura del material sea más moldeable, y con ello más adecuada para su posterior vertido en un molde (molde) y su adaptación a éste, minimizando los huecos que quedan en el propio molde y en el interior de la propia pieza vertida, con ello minimizando los defectos y la porosidad total del material final a obtener.

10

Por tanto, en una realización particular del método según este segundo aspecto de la invención, no se realizan las etapas a1) y a2) y a3) de dicho método, mezclándose en la etapa a) del método se mezclan residuos pRAG y materiales arcillosos, y en la etapa a1') lo que se mezcla con la mezcla obtenida en la etapa a) es agua.

15

De hecho, se ha observado que cuando la mezcla de residuos solo incluye pRAG y materiales arcillosos, el agua sirve tanto como medio de dispersión como ligante, por lo que no es necesario en este caso añadir almidón a la mezcla previamente y se consigue tanto evitar su uso como realizar las etapas a) y b) previas del proceso, simplificando así el método con menor uso de recursos.

20

En la etapa b), la mezcla obtenida en la etapa a3) o a1'), se vierte en un molde (molde). Preferiblemente, la mezcla se adapta al interior y las paredes del molde, para así poder obtener una pieza final de material con la forma interna del molde.

25

La mezcla se puede moldear dentro del molde, por ejemplo, mediante un mortero, una varilla, una espátula, mediante golpeado del mortero, mediante métodos de vibración durante un tiempo de hasta 5 minutos, etc.; lo que permite minimizar los fallos de llenado del molde, y evitar la acumulación de aire dentro del molde o la misma mezcla que puede resultar en porosidad total no deseada. De hecho, preferiblemente, el molde se rellena lo máximo posible con la mezcla. Preferiblemente, el vertido de la mezcla sobre el molde se hace de forma progresiva, realizando operaciones de picado, a intervalos regulares, por ejemplo, con una varilla metálica, para eliminar las posibles burbujas de gas ocluido.

30

- 35 Preferiblemente, el molde donde se vierte la mezcla ha sido previamente lubricado con

un lubricante tal como grasa, aceite, vaselina, etc., lo que facilitará la posterior extracción de la pieza del molde, y evitará la generación de defectos en la pieza durante su extracción del molde. El molde puede ser de cualquier forma que se requiera para la pieza, por ejemplo, moldes circulares o cilíndricos respectivamente (ver Figuras 1 y 2).

5

La etapa c) es opcional y comprende compactar la mezcla vertida en la etapa b). Se entiende por “compactación uniaxial” de la mezcla la reducción de su porosidad total y el aumento de la densidad mediante la aplicación de fuerzas de compresión que reducen el volumen total de la mezcla. La compactación de dicha mezcla puede realizarse mediante aplicación de presión a la mezcla contenida en el molde con una espátula, con un émbolo, con un mortero, etc. La compactación de la mezcla se puede realizar según cualquier técnica de compactación de materiales conocida en el estado de la técnica, como ejemplos no limitativos moldeo, compactación uniaxial, compactación isostática, extrusión, inyección, impresión 3D, fabricación aditiva, por ejemplo, a partir de lodos, etc. Mediante esta etapa d) de compactación, se consigue reducir la porosidad total y el volumen final del material compuesto reciclado final obtenido, así como mejorar sus propiedades mecánicas. A modo de ejemplo no limitativo, la pieza se puede compactar de forma uniaxial, por ejemplo, mediante un émbolo con el uso de una prensa multiensayos que aplica una carga de presión en dirección normal a la base de la pieza a compactar dentro del molde. La compactación uniaxial permite un mayor control de la densidad en verde al ser automatizada en vez de manual, además de conseguir un aumento de la densidad en verde para bajos contenidos de pRAG no superiores al 30% (comparado con compactación por moldeo). Además, se ha observado que la compactación es más efectiva si se añade agua de forma pulverizada a los polvos de residuo sólido en varias capas según se va rellenando el molde, siendo esto especialmente notable en el caso de que la mezcla incluya materiales arcillosos, resultando así en una hidratación homogénea que no genera grietas. Preferiblemente, la cantidad de agua presente en la mezcla es de aproximadamente 3 mL por cada 30 g de polvo, lo que resulta en la mayor compatibilidad de la mezcla dentro del molde.

20
25
30

La etapa d) es opcional y comprende secar la pieza obtenida de verter la mezcla en el molde, fuera o dentro del molde, mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 60 °C y 100 °C, preferiblemente entre 60 °C y 80 °C, aún más preferiblemente 70 °C. El tiempo de calentamiento de secado no está limitado, si bien preferiblemente es de hasta 24 horas para temperaturas superiores a 80 °C, lo que

35

ayuda a evitar el agrietamiento de las piezas obtenidas durante el secado, pudiendo por tanto ser mayor a 24 horas para temperaturas de secado inferiores a 80 °C.

5 Esta etapa de secado se realiza sobre la pieza compactada o sin compactar según la etapa anterior opcional c) de compactación.

A su vez, esta etapa d) se puede realizar sobre la pieza previamente extraída del molde, o bien sobre el propio molde con la pieza aún en su interior en cuyo caso dicha pieza se extrae del molde tras esta etapa de secado, siempre y cuando la pieza sea capaz de
10 mantener la forma fuera del molde (lo cual se consigue, por ejemplo, mediante extrusión para piezas simples, o mediante fabricación aditiva o impresión 3D para piezas más complejas).

El secado de la pieza según la etapa d) entre 60 °C y 99 °C, preferiblemente entre 70
15 °C y 99 °C, con un tiempo de secado preferiblemente de entre 20 h y 30 h, aún más preferiblemente 24h, provee la ventaja de eliminar mediante evaporación restos de agua de la pieza, evitando un posible daño a los equipos de sinterización debido a la humedad, así como resultando en la formación de defectos en la pieza final del material compuesto reciclado a obtener. A modo de ejemplo no limitativo, en el caso de realizarse
20 el sinterizado posterior en un horno cerrado, el agua presente en caso de no secar previamente al sinterizado, podría desprender humedad que causara daños en las propias resistencias (por ejemplo, de carburo de silicio) del propio horno de sinterizado.

La pieza obtenida tras la etapa d), aún sin sinterizar, se conoce como pieza “en verde”.
25 Nótese que dicho tiempo óptimo de 20-30h es para piezas de tamaños medianos (por ejemplo, de dimensiones entre 74x74x125 milímetros y 148x148x250 milímetros), si bien para piezas de gran tamaño (de dimensiones superiores a 200x200x400 milímetros), dicho tiempo óptimo de secado preferido de 20 horas a 30 horas aumentaría según aumenta el tamaño de la pieza sintetizada, por ejemplo, hasta 72 horas, pero sin
30 limitarse a un tiempo máximo. A modo de ejemplo no limitativo, para piezas grandes (por ejemplo, de tamaño 296x296x500 milímetros) el tiempo óptimo de secado sería de 72 horas a 75 °C.

Preferiblemente, dicha etapa de secado se realiza a 70 °C durante 24 horas, lo que
35 provee la ventaja de que permite una eliminación homogénea de la humedad, sin dar

lugar a defectos debido a contracciones desiguales (por ejemplo, agrietamientos).

Una alta temperatura de secado (entre 70 y 99 °C) permite reducir el tiempo de secado, proveyendo una eliminación de líquido más heterogénea.

5

Tras el secado, se realiza el desmoldeo de la/s pieza/s.

La etapa e) de sinterización se realiza sobre la pieza “en verde” obtenida según cualquier combinación posible de las etapas anteriores (con o sin etapa de compactación uniaxial (o las descritas anteriormente como posibles técnicas de compactación de materiales conocidas en el estado de la técnica). La etapa de sinterización consta de someter la pieza a al menos un calentamiento a una temperatura entre 1110 °C (preferiblemente 1120 °C, aún más preferiblemente 1130 °C) y el punto de fusión más bajo seleccionado de entre el punto de fusión de los RCD o de los materiales arcillosos presentes en la pieza, preferiblemente entre 1120-1130 °C y 1180 °C, y aún más preferiblemente entre 1120-1130°C y 1160 °C, durante al menos 2 horas, pudiéndose incrementar esta meseta de calentamiento hasta 8 horas dependiendo del tamaño de la pieza. Tras esta etapa de calentamiento se consigue obtener la pieza final de material de la invención. De hecho, la temperatura de sinterización afecta la densidad final conseguida en la pieza sinterizada. Esta etapa se puede realizar, por ejemplo, introduciendo la pieza “en verde” en un horno capaz de alcanzar a una temperatura de hasta 1180 °C, horno con o sin atmósfera protectora.

Preferiblemente, la fusión del pRAG marca el límite inferior de la temperatura de sinterización, mientras que el límite superior de la temperatura de sinterización es 1°C por debajo del punto de fusión más bajo a elegir entre el de los RCDs y las arcillas.

Aún más preferiblemente, la temperatura de sinterización es de entre 1130 °C y 1 °C por debajo del punto de fusión más bajo seleccionado de entre el punto de fusión de los RCD o los materiales arcillosos presentes en el material. El hecho de no alcanzar el punto de fusión de los RCD o materiales arcillosos durante la sinterización del material evita en el material sinterizado final problemas de fusión o de vitrificación durante su enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Respecto a la temperatura de sinterización, cabe decir que, si esta está comprendida

entre 1110 y 1120 °C, entonces pueden quedar restos del pRAG de partida en el material final producido, mientras que si esta está por encima de 1120 °C, y especialmente por encima de 1130 °C, todo el pRAG inicial habrá reaccionado por lo que no quedarán restos de pRAG en el material final. De hecho, a estas temperaturas
5 el pRAG funde, difundiéndose y reaccionando con los otros residuos (especialmente con los RCDs), quedando como subproducto de la reacción la fase vítrea rica en SiO₂ que envuelve y cohesiona las partículas de los residuos presentes en el material final.

Preferiblemente, en el caso de que la pieza en verde comprenda RCDs de tamaños de
10 partícula inferiores a 63 µm, la etapa de sinterización se realiza preferiblemente a 1130°C-1140°C. Además, la presencia de RCDs de tamaños menores a 63 µm provee a las piezas de mayor resistencia y menor porosidad.

Por ejemplo, para una pieza “en verde” comprendida por 70% RCDs + 30% pRAG, la
15 temperatura óptima de sinterización es de 1140 °C. De hecho, se ha observado que temperaturas superiores a 1160 °C empiezan a dar problemas de vitrificación y/o fundido de la muestra, generando la vitrificación, problemas en la generación de gases que dejan burbujas y con ello porosidad total que puede llegar a ser no solo elevada sino también presentar poros de gran tamaño en las piezas, y siendo impráctico trabajar en
20 estado fundido entre otros motivos porque no se mantiene la forma de la pieza. De hecho, incluso con fundido parcial, la pieza se deforma al menos parcialmente. También se ha observado que el uso de una temperatura superior a 1160 °C durante la sinterización conlleva una sinterización excesiva o “sobresinterización”, que disminuye las propiedades mecánicas de la pieza sinterizada tales como su resistencia mecánica
25 o su dureza. No obstante, para piezas finales de material cuyo uso intencionado final sea el aislamiento acústico, dicho sinterizado a temperaturas superiores a 1160 °C puede resultar ventajoso, al ser la mayor porosidad del material así como el mayor tamaño de poro, ventajoso para la amortiguación acústica que provee el material.

Mediante esta etapa e) de sinterización, se consigue tanto la eliminación del agua (que actúa tanto como ligante como de medio de dispersión) como del almidón (que actúa como ligante tanto para el pRAG como el RCD), teniendo en cuenta que el almidón es prescindible cuando hay presencia de materiales arcillosos, ya que el agua en presencia de materiales arcillosos actúa de ligante per se. Además, con este calentamiento a una
35 temperatura comprendida entre 1110°C (preferiblemente 1120 °C, aún más

preferiblemente 1130 °C) y 1180 °C, preferiblemente entre 1130-1160°C, durante al menos 2 horas, también se consigue aumentar la densidad de la pieza, mediante fenómenos de recolocación de las partículas y crecimiento de partículas del material que cierran los poros, consiguiendo con ello una pieza más compacta de menor porosidad total y mejores propiedades mecánicas. Sorprendentemente, se ha observado que el uso de una temperatura comprendida entre 1110 °C y 1180 °C (o 1120-1180 °C o 1130-1180 °C), preferiblemente entre 1130-1160 °C, provee un gran efecto en el aumento de la densidad de la pieza sinterizada (respecto a la pieza en verde antes de sinterizar), aumentando la densidad de la pieza en verde desde valores tan bajos como 1,03 g/cm³ hasta valores tan altos como 2,32 g/cm³, y reduciendo la porosidad total de la pieza en verde desde valores tan altos como 57% en porosidad total hasta valores tan bajos de porosidad total de la pieza sinterizada como 14,95% en porosidad total. De hecho, la etapa de sinterización a una temperatura comprendida entre 1130-1160 °C provee contracciones del material de forma controlada, pudiendo ser contracciones tan elevadas como del 61% respecto a la pieza en verde original.

Por otro lado, cabe tener en cuenta que los residuos RCDs y/o materiales arcillosos son de naturaleza cerámica y tienen porosidad total que influye sobre sus propiedades mecánicas (resistencia, dureza, etc.) y su apariencia. Además, el sinterizado promueve la reactividad de los residuos RCDs o materiales arcillosos con los residuos pRAG, aumentando así la compresibilidad entre ambos residuos pRAG y adicionalmente RCDs y/o materiales arcillosos. Además, durante la sinterización se eliminan en gran parte los compuestos carbonosos que hay presentes en el pRAG (por ejemplo, los provenientes de “gel-coats” o recubrimientos de las palas de los aerogeneradores, así como las resinas utilizadas en las palas), así como aquellos contaminantes orgánicos presentes en los RCDs y/o materiales arcillosos, que van a ser parcial o totalmente eliminados en forma de gases. De hecho, tras la sinterización, tan solo quedan presentes las cargas minerales presentes en el residuo pRAG.

Por todo ello, la realización de, al menos, una etapa de sinterización es especialmente ventajosa en la invención.

Otra ventaja de la etapa de sinterización e), es que el almidón añadido previamente (en el caso de que haya presencia de RCDs en el material) se consigue eliminar en gran medida durante esta etapa de calentamiento.

Otra ventaja adicional de la etapa de sinterización e) es que se sospecha que el pRAG presente en el material sirve como fuente de carburo de silicio (SiC) así como de óxido de titanio (TiO₂), cuya presencia tras el sinterizado del material final aporta ventajas mecánicas a este material final.

- 5 Se sospecha que el SiC podría generarse por la reacción del carbono del pRAG con el SiO₂ presente en los materiales cerámicos (en caso de que el material a sinterizar los incluya), mientras que el TiO₂ provee del titanio presente en las pinturas de las palas de aerogeneradores de las que provee el residuo pRAG.

- 10 Adicionalmente durante la etapa e) de sinterización que los tamaños de partícula de los RCD y/o materiales arcillosos, pueden crecer por reacción química entre los componentes, por interacción entre las partículas, o por difusión. Con toda probabilidad crecerán las partículas a las temperaturas de sinterización más elevadas (sobresinterización).

- 15 Otra realización preferida se refiere a que el método de producción del material parte de residuos (pRAG y/o residuos RCD y/o materiales arcillosos) de tamaño de partícula menor a 250 µm. Según esta realización preferida, los residuos pRAG y/o los residuos RCD y/o materiales arcillosos que comprenden el material tienen un tamaño de partícula menor a 250 µm. El uso de estos tamaños de pRAG y/o residuos RCD y/o materiales arcillosos menores a 250 µm en el material provee la ventaja de que se logra un elevado
20 grado de aprovechamiento del material sin que se produzcan inestabilidades dimensionales durante la sinterización debido a una diferencia de tamaños demasiado elevado.

- 25 En una realización más preferida de la invención, los residuos pRAG y los residuos RCD y/o materiales arcillosos de los que parte el método de producción del material tienen un tamaño de partícula menor a 125 µm, lo cual mejora aún más las ventajas mencionadas para el caso anterior de tamaño menor a 250 µm. Los residuos con tamaño menor a 125 µm se pueden separar, por ejemplo, mediante un tamiz de malla de 125 µm (según UNE 7050-2 equivalente a un tamiz de malla N° 125 en la norma
30 ASTM E-11).

En una realización aún más preferida, los residuos pRAG y/o residuos RCD y/o materiales arcillosos de los que se parte en el método de producción del material tienen

- un tamaño de partícula menor a 63 μm . El uso de estos tamaños de pRAG y/o residuos RCD y/o materiales arcillosos en el material provee la ventaja de que, además de maximizar aún más las anteriores ventajas respecto a tamaños menores a 125 μm o 250 μm , también consigue un material final de mayor densidad, menor porosidad total,
- 5 y a la vez su sinterización o cocido requiere un calentamiento a una temperatura menor comparado con la sinterización de residuos con un tamaño de partícula mayor (por ejemplo, menor a 125 μm , o menor a 250 μm), ya que la superficie útil o reactiva del material es mayor cuando el tamaño de partícula es menor a 63 μm . El tamaño menor a 63 μm es especialmente ventajoso para los residuos RCDs, ya que estos optimizan
- 10 en mayor medida las propiedades mecánicas (resistencia medida mediante ensayos a tracción indirecta y de compresión). Los residuos con tamaño menor a 63 μm se pueden separar, por ejemplo, mediante un tamiz de malla de 63 μm (según UNE 7050-2 equivalente a un tamiz de malla N° 230 en la norma ASTM E-11).
- 15 De hecho, una realización preferida se refiere a que dichos residuos iniciales de partida en el método de fabricación del material, concretamente al menos los residuos pRAG o los residuos RCD o los materiales arcillosos, tienen un tamaño de partícula menor a 125 μm y/o menor a 63 μm .
- 20 Así pues, cabe la posibilidad de que los residuos de partida usados en el método de producción del material, concretamente los residuos pRAG y/o residuos RCD y/o materiales arcillosos, tengan un tamaño de partícula menor a 250 micras y/o menor a 125 μm y/o menor a 63 micras. Es decir, cualquiera de los 2 o 3 residuos de partida puede tener un tamaño menor a 250 μm o menor a 125 μm o menor a 63 μm , siendo
- 25 estos tamaños iguales o diferentes entre los 2 o 3 residuos presentes.

Adicionalmente, e independientemente del tamaño de los residuos de partida RCD y/o materiales arcillosos, el pRAG de partida puede también tener un tamaño de hasta 500 μm .

- 30 El hecho de que 2 o 3 de los residuos de partida en la mezcla presenten la misma o similar distribución de tamaños de partícula (por ejemplo, menor a 250 μm , o menor a 125 μm , o menor a 63 μm) provee la ventaja de que se consigue un material final de mayor de tamaño de partícula, comparado con material formado con distribuciones de

tamaños de partículas diferentes que no se densifican tan bien.

Otra realización de la invención se refiere al método de producción del material donde el residuo de partida tiene las siguientes características:

- 5 - el pRAG de partida a partir del cual se sinteriza el material, se encuentra entre un 10% y un 50% en peso con respecto al total del material, preferiblemente entre un 20% y 40%, y aún más preferiblemente en un 30% en peso; y
- los residuos RCD y/o materiales arcillosos de partida a partir del cual se sinteriza el material, se encuentran entre un 50 y un 90% en peso con respecto al total del material,
- 10 preferiblemente entre un 60% y un 80% en peso, y aún más preferiblemente en un 70% en peso;

Los RCDs y/o materiales arcillosos en los residuos de partida, que constan de óxidos, están presentes en un 50-90% en peso con respecto al total del material, siendo el resto

15 de los residuos de partida un 10-50% en peso de pRAG. Un porcentaje de pRAG de hasta el 50% en peso provee las ventajas de que consigue el máximo aprovechamiento del residuo pRAG para poder obtener así material con uso para gran diversidad de productos, desde los que poseen una mayor densidad y propiedades mecánicas con el menor contenido en pRAG de partida, hasta los que poseen una mayor porosidad total

20 para propiedades funcionales como el aislamiento acústico o porosos para filtros, materiales porosos que además pueden fijar CO₂ cuando dicho material presente CaO en su composición, preferiblemente al menos un 6% de CaO. La absorción de CO₂ también mejora con el mayor tamaño de partícula de los RCDs del material.

25 Otra ventaja de la presencia de pRAG en los residuos de partida a partir de los cuales se sinteriza el material, es que el pRAG aporta la fase líquida durante la sinterización haciendo que las partículas de RCDs y/o de materiales arcillosos de mayor tamaño sintericen, ya que el pRAG al fundir durante la etapa de sinterización une (cohesiona) las partículas de mayor tamaño. Esta ventaja se ve amplificada a mayores porcentajes

30 de % pRAG (preferiblemente 20-50% pRAG, aún más preferiblemente 40-50% pRAG.).

Las composiciones particulares (20-40% en peso de pRAG, preferiblemente 30% de pRAG, siendo el resto de RCDs y/o materiales arcillosos, con respecto al total de los residuos de partida a partir de los cuales se fabrica el material) provee la ventaja de

35 presentar una mayor estabilidad dimensional tras el sinterizado (referido a la

homogeneidad en la reducción en volumen de la pieza sinterizada respecto a la pieza en verde) así como mayores valores de resistencia (en ensayos de tracción indirecta y compresión, valores tan altos como 27 MPa e 86MPa respectivamente), para la pieza sinterizada final respecto a la pieza “en verde” antes de sinterizar a 1110°C-1180°C o 1120°C-1170 °C, o aún más preferiblemente para la pieza “en verde” antes de sinterizar a 1130-1160 °C.

Se ha observado que la contracción en el material final es mayor conforme el porcentaje en peso de residuos pRAG de partida aumenta en la mezcla de residuos inicial, hasta un máximo del 50% en pRAG, influencia que es independiente de que los tamaños de partícula sean menores a 500 µm 250 µm, a 125 µm, o a 63 µm, si bien esto produce también una menor estabilidad dimensional. Los porcentajes óptimos para lograr un equilibrio en ambos factores, según una realización preferida, son 30 y 40% de pRAG con respecto al total del material.

Adicionalmente, un mayor porcentaje de pRAG en la mezcla de residuos de partida (preferiblemente del 50% en peso con respecto al total del material) disminuye la temperatura requerida de sinterización para obtener una misma densidad o porosidad total del material final, en el caso de las mezclas que comprenden materiales arcillosos tales como caolín.

En otra realización del material compuesto producido a partir de residuos de pRAG y RCDs según la invención, la producción de dicho material ha incluido al menos una etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 1110-1180 °C, preferiblemente 1120-1170 °C, y aún más preferiblemente 1130-1160 °C, dado que se ha observado que no sobrepasar temperaturas de sinterización de 1160 °C cuando hay presencia de RCDs en la mezcla, resulta en piezas de menor porosidad total (llegando a ser tan baja como 21.8% de porosidad total para una mezcla de 40% pRAG y 60% RCDs sinterizada a 1140 °C). De hecho, se ha observado que dicha etapa de calentamiento durante la sinterización del material, gracias a que el material comprende la combinación de pRAG con material cerámico (RCDs o materiales arcillosos), es especialmente ventajosa, porque parece ser que la sílice y/o silicatos presente en los residuos de construcción (RCDs) reaccionan con los compuestos presentes en el pRAG (particularmente con el carbono remanente de los polímeros presentes en el residuo pRAG), posiblemente se obtiene parcialmente como producto de reacción SiC, y con

ello dando lugar a piezas de material de elevada dureza (se han observado valores de dureza tan altos como 2900 Vickers (HV5kgf), usando un indentador piramidal y una carga de 5kgf).

- 5 En otra realización preferida, cuando el material compuesto comprende materiales arcillosos, la temperatura de sinterización es de 1170-1190 °C, preferiblemente de 1180 °C.

10 Una realización preferida del material de la invención comprende un material apto para la construcción, donde la mezcla de residuos inicial a partir de la cual se fabrica el material de la invención, que comprende residuos RCDs en un 70% de composición y residuos pRAG en un 30% de composición con respecto al total del material, ambos con un tamaño de partícula menor a 63 µm, siendo esta la composición y los tamaños de partículas iniciales de partida que aportan al material final mayores valores de
15 resistencia a tracción (de hasta 30 MPa según medidas de los propios inventores), y resultan más fáciles de sinterizar o cocer según el método que se describe a continuación.

En una realización preferida de este aspecto de la invención, en el caso de que los residuos pRAG o RCD o materiales arcillosos no estén acondicionados y no presenten
20 un tamaño menor a 250 µm, estos se acondicionan previamente a utilizar dichos residuos pRAG en el método de preparación del material compuesto de la invención explicado anteriormente.

Para ello, el método comprende previamente el acondicionamiento de los residuos RAG
25 o pRAG o los residuos RCD y/o materiales arcillosos, según las siguientes etapas:

- i. separar los residuos a acondicionar de otros residuos presentes en la materia prima inicial, mediante separación manual, mediante separación automatizada por medios ópticos o infrarrojos, o mediante lavado con agua con posterior secado opcional;
- 30 ii. moler los residuos separados de la etapa i., hasta que al menos parte de los residuos pRAG tengan un tamaño de partícula menor 500 µm, y parte de los residuos RCD y/o materiales arcillosos tengan un tamaño de partícula menor a 250 µm;
- iii. tamizar el residuo molido pRAG de la etapa ii., separando las fracciones
35 granulométricas mayores 500 micras; y

iv. tamizar los residuos molidos restantes de la etapa ii., por tamaños en fracciones granulométricas menores a 250 μm , y/o menores a 125 μm , y/o menores a 63 μm .

5 Los medios de separación de los residuos a acondicionar de otros residuos presentes en la materia prima inicial, según la invención no están limitados, y pueden ser, por ejemplo, una combinación de los mencionados anteriormente. Respecto a los medios de separación automática, estos tampoco están limitados según la invención, y pueden ser cualquiera de los conocidos en el estado de la técnica que permitan separar los
10 residuos de interés (pRAG, RCD y/o materiales arcillosos), del resto de residuos que pudiera comprender la materia prima inicial de partida.

En caso de separar los residuos de interés a acondicionar mediante lavado con agua, el secado de dichos residuos es preferido, ya que secar los residuos antes de molerlos
15 provee la ventaja de que no se van a producir lodos durante la molienda, aumentando la eficacia de la misma y evitando daños al equipo o incluso imposibilitando el proceso.

La molienda de la etapa ii. para los materiales arcillosos (en el caso de estar presentes en la mezcla), se realiza preferiblemente de forma suave y leve, es decir a unas
20 revoluciones por minuto igual o menores a 360 rpm, preferiblemente a 120-160 rpm, durante un tiempo de entre 1 minuto y 1 hora, preferiblemente entre 15 minutos y 1 hora, y aún más preferiblemente 30 minutos. Con ello se consigue una mejor disgregación del material arcilloso, que además mejorará la compactación de la pieza a sinterizar, así como las propiedades mecánicas finales del material sinterizado final según la
25 invención.

La molienda se lleva a cabo preferiblemente mediante molino de bolas, si bien según la invención se podría utilizar cualquier técnica conocida en el estado de la técnica cuyo resultado sea la molienda de los residuos pRAG y/o RCDs y/o materiales arcillosos. Es
30 conocido por el experto en la materia que el tamaño de partícula obtenido mediante molienda en general y en particular con molino de bolas es de un tamaño mínimo de 0,3 micras, mientras que en molino de bolas planetario el tamaño de partícula obtenido es de entre 1 nm y 100 nm. Por lo que estos tamaños serán el mínimo posible del pRAG, RCD y arcillas en la presente invención.

35

En resumen, dichos residuos pRAG o RCD y/o materiales arcillosos, tras su limpieza y separación de otros contaminantes o impurezas que puedan tener, se muelen y luego se separan en diferentes fracciones granulométricas, preferiblemente con el uso de tamices del correspondiente tamaño de malla que permite separar dichas fracciones volumétricas de interés. Se separa al menos una fracción granulométrica de tamaño de partícula menor a 250 μm (con un tamiz de malla nº 60) para así ser utilizada en el método de preparación del material compuesto según la invención, si bien opcionalmente se pueden separar tantas fracciones granulométricas como sean de interés, tanto menores a 250 μm como mayores a 250 μm . Para la separación del residuo pRAG en fracciones menores a 1 mm y 500 μm se utiliza, por ejemplo, un tamiz de malla nº 18 y nº 35 (ASTM) respectivamente.

En una realización preferida, la etapa ii. de molienda de los residuos pRAG y/o de los residuos RCD o materiales arcillosos, se realiza en un molino de bolas, donde las bolas son de acero, y la relación en peso de residuos:bolas (pRAG y/o RCD y/o materiales arcillosos) está comprendida entre 1,36:3 y 2,5:3 en peso, preferiblemente siendo de 2:3 en peso. El uso de bolas de acero con una relación bolas: materiales arcillosos provee la ventaja de que se logra maximizar la cantidad de polvo obtenido en las fracciones de interés sin suponer tiempos de molienda demasiado largos.

Para el caso particular del material arcilloso, tan sólo se requiere la disgregación de los aglomerados arcillosos, sin necesidad de ruptura de las partículas, por lo que tiempos de molienda tan bajos como 1 minuto a 60 rpm un molino de bolas acorde a la anterior realización, son suficientes para disgregar el material arcilloso y que éste sea útil para la fabricación del material según la invención.

En otra realización preferida, la etapa ii. de molienda de los residuos pRAG y/o de los residuos RCD y/o materiales arcillosos, se realiza en un molino con deflectores. Un molino con deflectores se refiere a un molino que presenta bandas metálicas en los laterales del cuerpo del molino, con una cierta inclinación en dicho lateral. La ventaja de hacer la molienda en un molino con deflectores es que dichos deflectores ayudan a la caída en cascada durante la molienda del material, promoviendo así el choque y rotura del material. De esa forma se consiguen menores tamaños de partícula en menores tiempos de molienda y se evita los efectos de centrifugado de la masa a moler. Este molino con deflectores puede a su vez ser un molino de bolas.

En otra realización preferida, en la etapa a1) de preparación de dispersión o en la etapa b) de mezclado, el agua utilizada es agua destilada o agua filtrada. Como se ha indicado anteriormente el agua tiene funciones tanto como ligante como de medio de dispersión de la mezcla. El uso particular de agua destilada, provee la ventaja de que su función como ligante se ve aún más favorecida, resultando en piezas en verde (antes de la sinterización) que son aún más densas y manipulables, comparado con el uso de agua no destilada, así como la ventaja de reducir la cantidad de impurezas presentes en el material (ya que el agua no destilada puede introducir impurezas como, por ejemplo, sales o cal, donde la presencia de cal podría dar lugar a la expansión de la pieza o la formación de grietas en la pieza de material final), así como también la ventaja de que su dureza, que tiene un efecto en la función del agua como ligante, está controlada o estandarizada de esta manera (respecto a utilizar agua corriente que además varía en dureza según la zona). Opcionalmente, el agua podría ser agua filtrada, al contener esta un menor número de impurezas (por ejemplo, menor contenido de cal).

En una realización preferida, el método de la invención comprende en su etapa e) de sinterización, previamente a calentar a una temperatura comprendida entre 1110°C-1180°C, un primer calentamiento adicional a una temperatura de entre 400 °C y 700 °C durante un tiempo de al menos 1 hora, preferiblemente a una temperatura entre 500 °C y 600 °C durante al menos 1 hora, y más preferiblemente a 600 °C durante al menos 2 horas. El uso de este primer calentamiento adicional (anterior al calentamiento de mayor temperatura de sinterización), consigue eliminar tanto el agua como el almidón (ligante), previamente a la etapa de sinterización, lo cual provee la ventaja de que se produce una eliminación progresiva del ligante y de la gran mayoría de los residuos poliméricos, y la eliminación de dichos residuos de forma paulatina en forma de gas, lo cual evita la aparición de deformaciones en la pieza final, así como de grandes acúmulos de gas que puedan conducir a un gran aumento de la porosidad total.

En otra realización preferida, el método de la invención comprende en su etapa e) de sinterización, previamente a calentar a una temperatura de entre 1110 °C y 1180°C (preferiblemente entre 1130 °C y 1160 °C), un segundo calentamiento adicional a una temperatura de entre 700 °C y 1000 °C durante un tiempo de al menos 2 horas, (preferiblemente entre 750°C y 850°C durante al menos 2 horas, y más preferiblemente a 800 °C durante al menos 2 horas). Este calentamiento definido como “segundo

calentamiento”, puede realizarse efectivamente como un segundo calentamiento adicional tras el primer calentamiento adicional, o bien ser el único calentamiento adicional que se hace antes de calentar a una temperatura de entre 1110-1180°C (preferiblemente 1130-1160 °C). Con este calentamiento (por ejemplo, a 800 °C durante 5 2 horas) se consigue pre-sinterizar la muestra antes del sinterizado final a 1110-1180°C, pre-sinterizado que provee la ventaja de que se logra una mayor estabilidad dimensional en la pieza y se previene la aparición de grietas.

Otra realización preferida se refiere a la velocidad de calentamiento a la que se sube la temperatura desde la temperatura inicial hasta cada una de las temperaturas de interés 10 en las que se realiza el primer calentamiento y/o el segundo calentamiento y/o el calentamiento final de sinterización. Concretamente, el/los calentamiento/s de la etapa f) de sinterización comprende/n su correspondiente rampa de calentamiento previa a una velocidad comprendida entre 100 °C/h y 400 °C/h, preferiblemente entre 200 °C/h 15 y 400 °C/h, y aún más preferiblemente entre 300 °C/h y 400 °C/h, hasta alcanzar la temperatura objetivo del calentamiento o calentamientos de sinterización. Preferiblemente, la rampa de calentamiento del primero y/o segundo calentamiento son rampas de 400 °C/h, mientras que la última rampa de calentamiento hasta la temperatura de sinterización de 1110-1180 °C (preferiblemente de 1130-1160 °C) es de 20 300 °C/h. La ventaja que ofrecen estas rampas de calentamiento es evitar choque térmico respecto a realizar el calentamiento directamente a la temperatura objetivo sin calentamiento progresivo, permitiendo una correcta homogeneización de las muestras, a la vez que el hecho de que las rampas de calentamiento sean rápidas minimiza el tiempo de esta etapa e) de sinterización.

25 En el caso de que se realice una única rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura objetivo de sinterización (1110-1180 °C, preferiblemente 1130-1160 °C), la rampa de calentamiento tiene preferiblemente un valor menor o igual a 250 °C/h, aún más preferiblemente un valor entre 100 °C/h y 150°C/h, ya que con ello se logra una 30 mayor estabilidad dimensional y una reducción del riesgo de agrietamiento en la pieza, además de lograr un calentamiento más homogéneo de la pieza.

En otra realización preferida, la etapa de sinterización e) se realiza con la pieza dentro de un horno, y tras la sinterización la pieza se deja enfriar hasta temperatura ambiente 35 dentro del horno, por ejemplo, con una rampa de enfriamiento comprendida entre

100°C/h y 400 °C/h, o con el horno apagado, preferiblemente durante al menos 12 horas. Este enfriamiento de la pieza sinterizada desde la temperatura de sinterización de 1110-1180 °C (preferiblemente 1130-1160 °C) hasta temperatura ambiente es progresivo, en contraste con sacar la muestra del horno a un ambiente a temperatura ambiente, y con
 5 ello se evita el choque térmico que puede dañar la integridad de la pieza sinterizada. Una vez termina el programa del horno, se retiran las piezas de éste, preferiblemente de forma manual utilizando guantes de protección.

Se ha observado que, la mayor densificación y mayor compactación de las muestras
 10 sinterizadas según el método anterior, se consigue cuando los tamaños de partícula de los residuos RCD y/o materiales arcillosos son menores a 63 µm, siendo a su vez mejores para los tamaños de partícula menores de 125 µm comparados con los tamaños de partículas menores a 250 µm.

15 Alternativamente, los RCDs según cualquiera de las realizaciones anteriores de producto (material), o según cualquiera de las realizaciones anteriores de método de preparación de dicho material, podrían ser sustituidos por materiales arcillosos, que realizarían la misma función que el RCD en el material. Alternativamente, el material de refuerzo podría ser una mezcla de RCDs y materiales arcillosos.

20 Una de las ventajas de este método es que tan solo requiere de un tratamiento térmico a alta temperatura. Aunque la etapa de sinterización f), si bien puede incluir hasta 3 calentamientos opcionalmente para mejorar las propiedades del material obtenido, igualmente funciona con un solo calentamiento. El resto de los calentamientos que
 25 contempla el método se refieren a calentamientos a baja temperatura (por debajo de 100 °C), con fines de evaporación y secado del agua presente.

Este método permite reciclar los residuos de pRAG y RCDs, y producir un material apto, por ejemplo, como material de construcción, evitando así tener que valorizar dichos
 30 residuos para sacarles provecho.

Un tercer aspecto de la invención es un material obtenido por el método descrito anteriormente en el segundo aspecto de la presente invención y todas sus realizaciones preferidas. Donde el material obtenido siguiendo el método presenta las características
 35 y ventajas expuestas previamente en el primer aspecto.

Un cuarto aspecto de la invención comprende el uso del material como material de construcción. Ejemplos no limitativos del uso de dicho material como material de construcción comprenden su uso como ladrillo, teja, suelo, piedra ornamental, material poroso para aislamiento acústico, etc.

5

Alternativamente, dicho material compuesto puede utilizarse como material estructural. Ejemplos no limitativos del uso de dicho material como material estructural comprende su uso en piezas de pequeño/medio tamaño.

10 Alternativamente, se podrían hacer con el material de la invención piezas cerámicas con aplicaciones semejantes a las de los materiales arcillosos convencionales.

Alternativamente, se podrían hacer con el material de la invención piezas de material para aplicaciones de tipo acústico o de absorción o de captura o de filtrado.

15 Preferiblemente, el material de la invención es para absorción o captura de CO₂.

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

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Ejemplo de piezas en verde de diferentes tamaños obtenidas según las etapas a-d) del método de la presente invención, donde la dispersión almidón-agua se ha secado a 75°C, y dicha dispersión se ha mezclado con una mezcla de residuos pRAG y RCDs de tamaños de partícula menores a 250 µm en agitación y presionando con la ayuda de una espátula hasta que toda el agua se ha absorbido por el material sólido. Estas piezas en verde tras introducirse en un molde han sido finalmente secadas a 70 °C. Por tanto, estas piezas aún no han sido sinterizadas. a) piezas dentro de su molde; b) piezas extraídas de su molde.

35 **Figura 2.-** Ejemplo de la etapa opcional c) de compactación de la mezcla vertida en el

molde del método de preparación del material compuesto según la invención, mediante un émbolo que aplica presión (18 kN a una velocidad de 0,1 kN/s) sobre la mezcla introducida en el molde. a) introducción de la mezcla en el molde; compactación de la mezcla con un émbolo presionando con b) la mano; c) una prensa; d) mezcla consolidada; e) mezcla vertida y picada en el molde cilíndrico de compactación; f) pieza ya compactada mediante el émbolo de esta Figura 5 pero sin desmoldar; g) pieza compactada y desmoldada, en verde y lista para la etapa de sinterización.

Figura 3.- Ejemplo no limitativo de una etapa de sinterización e) del método de la presente invención, con su ciclo térmico.

Figura 4.- Ejemplo de microestructura obtenida por microscopía óptica a una magnificación del 100x, de una pieza de material sinterizado a 1125 °C, compuesta por RCDs en un 60%.

EJEMPLO

A continuación, se ilustrará la invención mediante ejemplos del método de preparación del material compuesto según la reivindicación, así como de la caracterización de dicho material.

Ejemplo de fabricación de material según la invención

Por una parte, el método según la invención prepara mezcla de los residuos (pRAG y RCDs y/o materiales arcillosos) de tamaño de partícula menores a 250 μm . Los residuos de pRAG se recibieron en forma de polvo grisáceo y sin tamizado. Los residuos RCDs se sometieron a una etapa de limpieza para separar los restos orgánicos como plásticos o madera, bituminosos, e inorgánicos tales como arenas, yeso, metal, etc.

Cada uno de estos residuos (pRAG y RCD) se introdujeron por separado en un molino que consta de un recipiente con cierre en forma cilíndrica de 20 cm de diámetro y 29 cm de altura, con deflectores interiores que ayudan a la caída en cascada adecuada para el choque y rotura del material. Se introduce la mezcla en su interior junto con las bolas de acero de 4 cm a 1cm. La relación de material con respecto a la carga de bolas de acero fue de 2:3, que resultó ser la más adecuada. El tiempo de molienda fue de 1 hora debido a que el molino empleado posee deflectores, a diferencia de las 3 horas y media

empleadas para un molino sin deflectores. Se comprobó que al cabo de 1 hora era mayoritariamente polvo.

Una vez el residuo (RCD por una parte; pRAG por otra parte en el caso que no esté en forma de polvo) se ha molido, se procede a su tamizado. El objeto es separar la mezcla de material en diferentes granulometrías y escoger las que interesan. El juego de tamices empleado responde a la norma UNE-EN 933-2:2022, utilizando los correspondientes a 4 mm, 1 mm, 500 µm, 250 µm, 125 µm y 63 µm. A su vez, la operación sigue la norma UNE-EN 933-2:2022. El procedimiento consiste en separar los diferentes tamaños de partícula según el espaciado (o luz) de las mallas de cada tamiz. Así pues, quedará retenido en el tamiz la fracción de material del tamaño de su malla, y el resto del material pasa al siguiente. Se puede realizar mediante tamizadora automática o manualmente. Tras ello, se obtienen las diferentes fracciones granulométricas tamizadas para el RCD (ver tabla 1) y para el pRAG (ver tabla 2).

Muestra RCDs	MASA RCDs (g) = 2.138 g Masa bolas (g) = 3.207 g		
Tamiz (mm)	Masa retenida tamiz (g)	Masa que pasa (g)	Porcentaje pasa (%)
4	0,00	2138,00	100,00
1	1568,00	570,00	26,66
0,5	5,00	565,00	26,43
0,25	8,40	556,60	26,03
0,125	27,30	529,30	24,76
0,063	74,63	454,67	21,27
<0,063	439,70	14,97	0,70
Pérdida de material (g) = 15,0g		Porcentaje de pérdida (%) = 0,70	

Tabla 1. Masa de residuo RCD retenido tras realizar los diferentes tamizados con tamaño de tamiz de la tabla correspondiente según el tamizado realizado como en el ejemplo explicado anteriormente.

Muestra pRAG	MASA pRAG (g) = 205,84 g		
Tamiz (mm)	Masa retenida tamiz (g)	Masa que pasa (g)	Porcentaje pasa (%)
2	0	88,10	100,00
1	5,25	82,85	94,04
0,5	0,80	82,05	93,13
0,25	0,35	81,70	92,74
0,125	1,67	80,03	90,84

0,063	19,25	60,78	68,99
<0,063	58,22	2,56	2,91
Pérdida de material (g) = 2,56		Porcentaje de pérdida (%) = 2,91	

Tabla 2. Masa de residuo pRAG retenido tras realizar los diferentes tamizados con tamaño de tamiz de la tabla correspondiente según el tamizado realizado como en el ejemplo explicado anteriormente.

5 A continuación, se prepararon las mezclas de pRAG y RCD. Para ello, se procedió a mezclar las fracciones granulométricas de pRAG y de RCDs retenidas en los correspondientes tamices (para cada residuo) de 250 μm , 125 μm , 63 μm y < 63 μm , obteniéndose así las fracciones de pRAG y RCD menores a 250 μm . Estas últimas fracciones de pRAG (el 30% o 50% sobre 300 g en función de si el material objetivo comprende 30% pRAG o 50% pRAG respectivamente) y RCD (el 50% o 70% sobre 300 g en función de si el material objetivo comprende 50% pRAG o 70% RCD respectivamente) se mezclaron dentro de un recipiente hermético en un molino con ayuda de bolas de vidrio, para favorecer el mezclado y conseguir que la mezcla sólida sea homogénea, durante 20 minutos.

15

Primeramente, se pesaron 300 g de cada mezcla de residuos (RCD y pRAG), con una báscula BRAINWEIGHTM B 3000 D con precisión de 0,01 g.

20 A partir de dichas fracciones granulométricas, se prepararon 8 mezclas de diferente composición de pRAG y RCD y diferentes fracciones granulométricas de pRAG y RCD:

- 1) 30% pRAG (<500 μm) + 70% RCD (<63 μm),
- 2) 30% pRAG (<500 μm) + 70% RCD (retenido 63 μm),
- 3) 30% pRAG (<500 μm) + 70% RCD (retenido 125 μm),
- 4) 30% pRAG (<500 μm) + 70% RCD (retenido 250 μm),
- 25 5) 50% pRAG (<500 μm) + 50% RCD (< 63 μm),
- 6) 50% pRAG (<500 μm) + 50% RCD (retenido 63 μm),
- 7) 50% pRAG (<500 μm) + 50% RCD (retenido 125 μm), y
- 8) 50% pRAG (<500 μm) + 50% RCD (retenido 250 μm).

Menor a <500 μm se refiere precisamente a todas las fracciones menores a 500 μm .
 30 Por otra parte, retenido en 250 μm se refiere a fracciones de 499-250 μm , retenido en 125 μm se refiere a fracciones de 249-125 μm , y retenido en 63 μm se refieren a

fracciones de 124-63 μm .

Por otro lado, se preparó una mezcla de 5,5 g almidón en 100 mL de agua destilada, que se preparó en agitación manual durante 5 minutos, consiguiéndose con ello una dispersión de almidón en agua destilada a temperatura ambiente. A continuación, se introdujo el recipiente con la dispersión en secadora modelo Memmert UNB 100-800 (con temperatura máxima de 350°C) a una temperatura de 75 °C durante 20 minutos, para conseguir la saturación de la dispersión. De dicha dispersión saturada tras el secado, se extrae el sobrenadante mediante pipeta tipo pasteur, recogiendo de 3 mL en 3mL de sobrenadante y evitando tomar el almidón sólido que está en la parte inferior del vaso de precipitado.

A continuación, dichos 50 mL de sobrenadante se mezclaron con 300 g la mezcla de residuo sólido (pRAG + RCD), agitando y presionando con una espátula durante 20 minutos, hasta que se observó que el agua se absorbió, sin producirse exudación de líquido. Al prepararse 2 mezclas de 2 composiciones diferentes (30% pRAG + 70% RCD; y 50% pRAG + 50% RCD), se mezcla 1 sobrenadante por cada una de las 2 mezclas de residuos sólidos.

A continuación, la mezcla correspondiente (sobrenadante + residuo sólido) se introdujo en un molde previamente lubricado con aceite, si bien en su defecto también podría usarse vaselina, introduciéndose la mezcla de forma progresiva durante un total de 20 minutos, realizando operaciones de picado con una varilla metálica a intervalos regulares de 2 segundos para eliminar las posibles burbujas de gas generadas. El molde finalmente se llenó hasta enrasarlo, realizándose un último picado y homogeneizándose mediante la aplicación de golpes en la base del molde.

A continuación, para las piezas compactadas, antes de secarlas y sinterizarlas, se introduce un émbolo en el molde que contiene la pieza y se aplica presión sobre el mismo mediante el empleo de una prensa multiensayos marca Servosis modelo ME 450/50(célula de carga 500 kN). Se aplican 18 kN sobre el émbolo a una velocidad de 0,1 kN/s, controlado por el software de control de la máquina. El proceso de compactación se realizó mediante control de carga. Dicho proceso de compactación se muestra de forma esquemática en la figura 2.

35

Una vez finalizado el proceso, el molde o la pieza extraída del molde se introdujo a 70 °C en una secadora marca Memmert UNB 100-800 durante 24 horas, para eliminar el agua. La pieza seca a continuación se extrae del molde dando lugar a lo que se denomina pieza o compacto en verde (Figura 1, donde se observan piezas en verde de diferente tamaño). La pieza se pesa y se miden sus dimensiones para determinar la densidad, además de detectar posibles anomalías en llenado y determinar la contracción de las piezas. Las medidas dimensionales se realizaron con un calibre digital marca Mitutoyo (0,01 mm). Las medidas de masa se realizaron en una báscula Kern KB 1600-2 (0,01 g), que permite el pesado con una exactitud de centésimas de gramo.

En este punto se obtuvieron piezas en verde de ambas composiciones:

- 1) Piezas sinterizadas compuestas por 30% pRAG + 70% RCD.
- 2) Piezas sinterizadas compuestas por 50% pRAG + 50% RCD.

Finalmente, las piezas en verde se introdujeron en un horno de la marca Microtest (siendo su temperatura máxima 1400 °C) que dispone de un programador Call 9500P Process Controller. Con el programador se diseñó el ciclo térmico al que fueron sometidas las piezas, que se muestra de forma esquemática en la Figura 3. En resumen, a las piezas en verde tras introducirlas en el horno, se calienta a 400°C /h hasta 600 °C, se mantiene a 600 °C durante 2 horas, se vuelve a calentar a 400°C /h hasta 800 °C, se mantiene a 800 °C durante 2 horas, se calienta a 300°C /h hasta 1160 °C, se mantiene a 1160 °C durante 3 horas, y se deja enfriar en el horno cerrado y apagado hasta temperatura ambiente en aproximadamente 12 horas, retirándose finalmente las piezas sinterizadas del horno con guantes de protección.

Caracterización de diferentes tipos de material compuesto reciclado según la invención

En la tabla 3 se muestran las densidades de diferentes piezas en verde fabricadas según las etapas a) a d) del método de la invención (piezas antes de ser sinterizadas según la etapa de sinterización e)). La densidad de las piezas se midió mediante gravimetría y medidas de sus dimensiones geométricas mediante la balanza y el calibre ya reseñados. Concretamente, las densidades para piezas de composición 30% pRAG y 70% RCD, así como para piezas de composición 50% pRAG y 50% RCD, en función de los

diferentes tamaños de partículas cuando dichas pRAG y RCD tienen ambos un tamaño de partícula menor a 63 micras (<63), de entre 63 y 124 μm (#63, es decir todo lo que ha pasado por el tamiz de 125 μm y se ha retenido en el tamiz de 63 micras), de entre 125 μm y 249 μm (#125, es decir todo lo que ha pasado por el tamiz de 250 μm y se ha retenido en el tamiz de 125 μm), y de entre 250 μm y 499 μm (#250, es decir todo lo que ha pasado por el tamiz de 500 μm y se ha retenido en el tamiz de 250 μm), en función de si las piezas en verde se han fabricado mediante compactación o mediante moldeo.

Las piezas en verde fabricadas mediante compactación se refieren a piezas en verde fabricadas mediante la aplicación de presión sobre un molde mediante un émbolo con la ayuda de la prensa multiensayo marca Servosis modelo ME 450/50 (célula de carga 500 kN). Se aplican 18 MPa sobre el émbolo a una velocidad de 0,1 kN/s, durante 3 minutos, controlado por el software de control de la máquina. El proceso de compactación se realizó mediante control de carga.

Las piezas en verde fabricadas mediante moldeo se refieren a piezas en verde fabricadas mediante la humectación de la mezcla (pRAG + RCD) con una dispersión almidón-agua destilada (90 mL por 200 g de material mezcla), llenando de forma manual un molde de teflón.

Tras su compactación según la etapa c) de compactación representada esquemáticamente en la Figura 2, las piezas en verde se secaron según la etapa de secado e) del método de la invención a 70° C durante 12 horas.

Densidad en verde	Moldeo (g/cm^3)	Compactación (g/cm^3)
RCD < 63 + 30% pRAG	$1,306 \pm 0,029$	$1,238 \pm 0,032$
RCD # 63 + 30% pRAG	$1,259 \pm 0,035$	$1,193 \pm 0,038$
RCD # 125 + 30% pRAG	$1,326 \pm 0,095$	$1,257 \pm 0,105$
RCD # 250 + 30% pRAG	$1,297 \pm 0,214$	$1,230 \pm 0,236$
RCD # 63 + 50% pRAG	$1,146 \pm 0,019$	$1,083 \pm 0,074$
RCD # 125 + 50% pRAG	$1,161 \pm 0,095$	$1,085 \pm 0,067$
RCD # 250 + 50% pRAG	$1,231 \pm 0,049$	$1,113 \pm 0,054$

Tabla 3.- Densidades de las piezas en verde fabricadas según las etapas a-g) del método de preparación del material según la invención, justo antes de realizar la etapa de sinterización e).

En la tabla 4 se muestra la densidad (g/cm^3), la contracción en % (reducción en volumen

- de la pieza sinterizada respecto a la pieza en verde), y la porosidad total (en % en volumen) de la pieza final sinterizada en función de la temperatura final de sinterización. Todo ello para piezas en verde cuya composición es 70% de RCDs y 30% de pRAG o cuya composición es 50% RCD y 50% pRAG, cuando dichas pRAG y RCD tienen ambos
- 5 un tamaño de partícula menor a 63 μm (<63), de entre 63 μm y 124 μm (#63), de entre 125 μm y 249 μm (#125), y de entre 250 μm y 499 μm (#250), en la que se observa.

	Temperatura (°C)	1100	1130	1140	1150	1160	1170	1180
RCD < 63 + 30% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,31	2,29	2,31	2,12	-	-	1,98
	Contracción (%)	21,98	54,18	56,20	60,88	-	-	71,92
	Porosidad (%)	-	16,04	26,30	22,20	-	-	24,02
RCD # 63 + 30% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,09	1,49	1,47	1,85	2,01	2,00	2,01
	Contracción (%)	13,77	39,97	53,67	50,29	56,18	53,29	53,50
	Porosidad (%)	-	-	77,60	64,20	40,25	46,07	35,78
RCD # 125 + 30% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,16	1,25	1,14	1,5	1,61	1,75	1,93
	Contracción (%)	13,19	28,59	27,80	36,78	43,68	49,18	49,29
	Porosidad (%)	-	-	93,74	84,56	74,48	53,08	82,56
RCD # 250 + 30% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,26	1,32	1,36	1,48	1,52	1,51	1,6
	Contracción (%)	14,04	20,83	25,24	30,68	31,69	30,87	34,63
	Porosidad (%)	-	-	-	-	91,00	82,72	87,15
RCD # 63 + 50% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,03	1,35	1,46	1,81	2,04	1,95	1,96
	Contracción (%)	22,93	42,00	49,41	58,48	62,63	60,06	66,63
	Porosidad (%)			77,39	40,19	42,72	42,14	46,49
RCD # 125 + 50% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,1	1,22	1,44	1,49	1,8	1,88	1,99
	Contracción (%)	29,48	36,84	56,55	49,52	58,89	59,70	61,13
	Porosidad (%)	-	-	92,54	89,71	41,01	48,11	50,81
RCD # 250 + 50% pRAG	Densidad (g/cm ³)	1,13	1,28	1,36	1,62	1,78	1,91	1,98
	Contracción (%)	26,97	37,86	45,58	49,30	54,92	57,17	60,39
	Porosidad (%)	-	-	74,09	51,59	57,43	44,36	42,99

- Tabla 4. densidad (g/cm³), la contracción en % (reducción en volumen de la pieza sinterizada respecto a la pieza en verde), y la porosidad total (en % en volumen), de diferentes piezas sinterizadas en función de la temperatura final de sinterización.
- 10

- Las medidas del volumen de la pieza en verde y la posterior pieza sinterizada, a partir de las cuales se calcula el % de contracción, se realizaron mediante medidas gravimétricas y dimensionales, tomando medidas en las tres dimensiones y calcular la
- 15 contracción volumétrica.

La porosidad total de las muestras se cuantifica mediante análisis de imagen,

concretamente mediante el uso del software de código abierto ImageJ, tomando al menos 20 imágenes para calcular el valor medio de la porosidad total de la pieza. La porosidad total solo se ha podido cuantificar en las piezas que han experimentado densificación o que han superado el máximo de la curva, siendo en el resto difícil por la
5 falta de nitidez y la dificultad de lograr un enfoque adecuado en las imágenes de microscopía.

En la tabla 4, respecto a los datos de densidad (g/cm^3), para las muestras con 30% pRAG y 70% RCD, se observa que para las muestras con mayores tamaños de partícula
10 (# 250 micras) la densificación es menos acusada que para tamaños de partículas menores ($\#125\ \mu\text{m}$, $\#63\ \mu\text{m}$, $<63\ \mu\text{m}$). Esto se debe a que el tamaño de partícula de $63\ \mu\text{m}$ es menor que el de $125\ \mu\text{m}$ y $250\ \mu\text{m}$, requiriendo menor temperatura por la mayor superficie útil o reactiva. A partir de $1170\ ^\circ\text{C}$ se observan señales de vitrificación o sobresinterización y donde propiedades mecánicas tienden a disminuir. Además, para
15 las muestras con 50% pRAG y 50% RCD, se detecta una mayor densificación para las series con mayor tamaño de partícula de RCDs.

En la tabla 4, respecto a los datos de contracción (%), para las muestras con 30% pRAG y 70% RCD, se observa que para la menor temperatura (1100°C) la contracción es
20 similar en todas las piezas, pero a medida que la temperatura sube la contracción crece entre el 5% y 50%. La mayor contracción se da para el residuo de $\#63\ \mu\text{m}$, es decir, con una mayor densificación. Para los tamaños de $\#125\ \mu\text{m}$ y $\#250\ \mu\text{m}$ los valores se mantienen siempre por debajo de los obtenidos para el tamaño de partícula de $63\ \mu\text{m}$, pero siempre subiendo de forma constante. Para mayores partículas, existe un
25 esqueleto sólido que se mantiene durante la sinterización y que contrae por efecto de una fase líquida que no es capaz de densificarlo por completo. Además, para las muestras con 50% pRAG y 50% RCD, se observa que el mayor contenido en residuo de aerogenerador en forma de polvo (pRAG) resulta en una mayor contracción (respecto a las muestras con 30% pRAG), lo cual indica la fuerte influencia que tiene el 50% de
30 pRAG sobre la mezcla, al margen del efecto del tamaño de partícula del residuo de RCDs.

En la tabla 4, respecto a los datos de porosidad total (%), se observa que por debajo de los $1160\ ^\circ\text{C}$, las reacciones no se dan de forma completa, y no se llega a la densificación
35 máxima sin vitrificación, desembocando en mayor porosidad total. En contraste, cuando

se produce la sobresinterización de las muestras por encima de los 1160 °C, la densidad disminuye y la porosidad total aumenta con el 30% pRAG y disminuye con el 50% pRAG. El pRAG es un residuo complejo que además de fibra de vidrio, tiene polímeros y en algún caso madera de balsa, y produce una mayor generación de gases durante el
5 proceso según la temperatura aumenta. Éstos pueden quedarse ocluidos, y se comienzan a dilatar en la sobresinterización, dando como resultado porosidad total de geometría esférica. Estos poros son susceptibles de convertirse en concentradores de tensiones disminuyendo los valores de resistencia mecánica. El efecto del 50% de pRAG es muy importante, minimizando la influencia del tamaño de partícula del RCDs,
10 y manteniendo o disminuyendo los valores de porosidad total a alta temperatura. Se ha establecido una temperatura de sinterización de 1160 °C, ya que por debajo no se encontraban completamente sinterizadas. Por encima de ésta, se produce deformación.

Para la observación mediante microscopía óptica, las diferentes piezas sinterizadas
15 fueron sometidas a desbaste severo y corte con una cortadora de marca Struers modelo Labotom.

Posteriormente se pulieron las piezas sinterizadas. Para el pulido se realiza un proceso en dos etapas, la primera con lijas para desbaste convencional y la etapa final con el
20 empleo de un disco de pulido específico para cerámicos. Para este proceso se emplearon dos pulidoras de la marca Struers modelo LaboPol-1. Una de ellas se empleó para la operación de desbaste con lijas de tres tamaños de grano de SiC (#220, #500 y #1000) y la otra de pulido final de cerámicos con un plato con diseño específico para eliminar el material desgastado durante el proceso de pulido y evitar las rayaduras. El
25 abrasivo empleado para el pulido final fue una dispersión de diamante (Diamaxx Mono 1 µm).

Una vez terminado el pulido, al tratarse de materiales sinterizados, es necesario eliminar el agua absorbida en la porosidad total, para la correcta visión en el microscopio. Esto
30 se realiza mediante el empleo de aire a presión o caliente y, también mediante la secadora marca Memmert UNB 100-800.

Una vez que las piezas están perfectamente pulidas y secas, se proceder a su estudio mediante microscopía óptica. Para ello se empleó un microscopio óptico marca Nikon
35 modelo Axiovert 100A. Éste cuenta con cuatro objetivos de aumentos x4, x10, x20 y x50. El microscopio está equipado con una cámara Optika Vision modelo B9. Véase en

la figura 4 una pieza de material sinterizado a 1125 °C, compuesta por RCDs en un 60%, en la que se señalan regiones con fase vítrea que comprende sílice (SiO₂), y obtenida a partir de pRAG, que se distribuye entre las partículas de RCD sinterizados, prevalentemente con forma circular u ovalada por la dirección de corte, si bien también se observan algunas regiones con geometría alargada, también se observan los poros del material en un contraste oscuro o negro.

En la tabla 5 se muestran las propiedades mecánicas (concretamente la dureza Vickers HV5kgf, medida aplicando una presión de 5kgf usando el equipo Microdur II de la marca Krautkämmer Branson, medida directamente relacionada con la resistencia del material) de las piezas sinterizadas en función de la temperatura de sinterización, de piezas cuya composición es 70% de RCD y 30% de pRAG, con la huella de indentación Vickers, y cuyos tamaños de partícula de ambos el pRAG y el RCD son menores a 63 µm (<63) o exactamente 63 µm (#63). Las huellas de dureza se pueden observar y medir las diagonales de las huellas mediante microscopía óptica para las piezas sinterizadas a la temperatura final de 1130 °C (b) y 1140 °C (c) respectivamente. Este método también se puede emplear para medir la dureza cuando no se tiene un equipo que la determine automáticamente.

	Temperatura (°C)						
Dureza (HV5kgf)	1130	1140	1150	1160	1170	1180	1195
RCD < 63 + 30% pRAG	2389	2481	2070	2231	2483	2643	1774
RCD # 63 + 30% pRAG	2387	2410	2204	2085	1788	1896	1523

Tabla 5. Medidas de dureza para piezas sinterizadas a diferentes temperaturas, de la misma composición (30% pRAG, 70% RCDs), y diferentes tamaños de partícula (menor a 63 µm (<63), o entre 63 µm y 124 µm (#63).

En las piezas de la tabla 5, las medidas de dureza para cada pieza se refieren a la media de la dureza Vickers obtenida de entre 20 medidas. Para realizar dichas medidas de dureza se empleó un durómetro de ultrasonidos, con un actuador tipo Vickers marca Krautkämmer Branson modelo Microdur II, acoplado a un lector digital. Se observa una disminución de la dureza para la pieza sinterizada a una temperatura final de a 1150 °C. Esto es indicativo de que la pieza comienza a estar sobresinterizada, lo que disminuye la dureza e indica que estas muestras van a tener una menor resistencia. Se pudo

observar que en las muestras sinterizadas a mayor temperatura (por encima de 1180 °C) se ha producido un fundido total, por lo que los datos pueden presentar un gran error.

- 5 En las tablas 6.1 y 6.2 se muestran los valores de resistencia a compresión (MPa) y los valores de resistencia a tracción (MPa) de las piezas sinterizadas de composición 30% pRAG y 70% RCD y de composición 50% pRAG y 50% RCD, con tamaños de partículas menores a 63 μm (<63), entre 63 μm y 124 μm (# 63), entre 125 μm y 249 μm (#125), y entre 250 μm y 499 μm (#250).

10

RCD < 63 + 30% pRAG	Compactación		Moldeo
Temperatura (°C)	1140	1150	1140
Resistencia Tracción (MPa)	24,77	17,82	16,20
Resistencia Compresión (MPa)	120,30	90,56	86,25

Tabla 6.1. Valores de resistencia a tracción (MPa) y a compresión (MPa) de las piezas sinterizadas de composición 30% pRAG (menor a 500 micras) y 70% RCD (de tamaños menores a 63 micras), en función de la temperatura a la que fueron sinterizadas y del método de fabricación de las piezas en verde (por compactación o por moldeo).

15

Moldeo / Temperatura (°C) 1160°C	Resistencia Tracción (MPa)	Resistencia Compresión (MPa)
RCD # 63 + 30% pRAG	4,41	58,96
RCD # 125 + 30% pRAG	3,21	7,59
RCD # 250 + 30% pRAG	0,35	9,87
RCD # 63 + 50% pRAG	7,09	62,89
RCD # 125 + 50% pRAG	6,39	53,32
RCD # 250 + 50% pRAG	2,68	44,00

Tabla 6.2. Valores de resistencia a tracción (MPa) de las piezas sinterizadas de composición 30% pRAG (menor a 500 micras) 70% RCD (retenido en 63, 125 o 250 micras); y de composición 50% pRAG y 50% RCD para las mismas fracciones granulométricas, fabricadas por moldeo, en función de la temperatura a la que fueron sinterizadas.

Los ensayos de compresión se realizaron sobre piezas sinterizadas de un diámetro medio aprox. de 36 mm y un espesor medio aprox. de 11 mm. en forma de disco, mediante el empleo de una prensa multiensayos marca Servosis modelo ME 450/50(célula de carga 500 kN), empleándose una velocidad de 0,05 kN/s, aplicando una curva fuerza-desplazamiento obtenida mediante el software específico Servosis de control del equipo.

Los ensayos de tracción se realizaron sobre piezas sinterizadas de tamaño un diámetro medio aprox. de 36 mm y un espesor medio aprox. de 11 mm en forma de disco, mediante el empleo de una prensa multiensayos marca Servosis modelo ME 450/50(célula de carga 500 kN) empleándose una velocidad de 0,05 kN/s, obteniendo una curva fuerza-desplazamiento obtenida mediante el software de control del equipo Servosis, con un acomodamiento inicial de la fuerza para después progresar con una pendiente fuerza-posición lineal hasta su rotura.

En la tabla 6 se observa que los valores de la resistencia a compresión poseen una tendencia similar a la densidad. Los valores de resistencias a compresión de las muestras con 50% pRAG están por encima de los de las series con 30% pRAG. Parece ser que la fase líquida generada por el 30% de pRAG no es suficiente para favorecer la densificación de las piezas con tamaño de partícula mayor (retenido en 125µm y retenido en 250µm), mientras que el 50% de la fase líquida generada por la fibra de vidrio envuelve y favorece la densificación de las piezas con las partículas mayores.

En la tabla 6 también se observan los valores de resistencia a tracción (MPa, eje de ordenadas) de las piezas sinterizadas de composición 30% pRAG y 70% RCD y de composición 50% pRAG y 50% RCD, para tamaños de partículas de los residuos pRAG y RCD de dichas piezas menores a 63 micras (<63), entre 63 µm y 124 µm (#125), y entre 125 µm y 249 µm (#250).

Adicionalmente, también se caracterizó material fabricado según el método anterior, con la diferencia de que comprendía materiales arcillosos en vez de RCDs; es decir material que comprendía pRAG y materiales arcillosos, aún más concretamente 30% de pRAG y 70% de materiales arcillosos. La caracterización de este material compuesto de pRAG y materiales arcillosos se muestra en las tablas 7-10.

Se utilizaron 3 arcillas diferentes como materiales arcillosos para preparar tanto piezas en verde como piezas sinterizadas de material según la invención. Concretamente, a) arcilla autóctona de Zamora más dorada (Arc1); b) arcilla autóctona de Zamora más pálida (Arc 2), y c) caolín. Todas estas arcillas se comportan como materiales refractarios, más aún el caolín cuya temperatura de sinterización se produce en un intervalo amplio (1100°C a 1250°C; si bien según bibliografía hasta 1500°C) sin apenas densificación. Las arcillas venían apelmazadas por lo que hubo que someterlas a una breve operación de secado y molienda para romper las aglomeraciones entre partículas y trabajar con el polvo fino habitual de estos materiales.

En la tabla 7 se muestran las densidades de piezas en verde conformadas según las etapas a-e) incluyendo compactación (a 3 presiones distintas 5, 10 y 20 kN), según el método de la invención, antes de aplicar la etapa de sinterización f). Las piezas en verde son de composición 30% pRAG y 70% de materiales arcillosos de los 3 tipos de arcillas nombrados anteriormente, todos ellos de tamaño de partícula menor a 250 μm . Concretamente, las piezas en verde son de Arc 1 pura (Arc1), de Arc 1 al 70% y 30% de pRAG, de Arc 2 pura (Arc2), de Arc 2 al 70% y 30% de pRAG, de caolín puro (caolín), y de caolín al 70% y 30% de pRAG. Las densidades se refieren a la densidad media de 3 piezas en verde por cada composición, cuya densidad se determinó mediante medidas gravimétricas con la balanza antes descrita y el calibre (anteriormente descrito) para medir sus dimensiones. Se operó midiendo varias veces las dimensiones y se realizaron varias pesadas para cada una de las muestras, para asegurar el valor de densidad de cada uno de los especímenes. Una vez hecho esto se hizo la media de los valores de densidad de las distintas piezas. Con ello se pudo observar la influencia de la adición de pRAG a los materiales base de arcilla.

Densidad en verde	Moldeo (g/cm^3)	Compactación (g/cm^3)		
		5 kN	10 kN	20 kN
Arc1	$1,94 \pm 0,025$	1,94	1,95	1,96
Arc1 + 30% pRAG	$1,46 \pm 0,015$	1,95	2,02	2,03

Arc2	1,93 ± 0,005	2,02	2,06	2,07
Arc2 + 30% pRAG	1,45 ± 0,020	2,08	2,08	2,08
Caolín	1,45 ± 0,015	1,51	1,64	1,79
Caolín + 30% pRAG	1,22 ± 0,015	1,11	1,17	1,26

Tabla 7. Densidad de las piezas en verde de las 3 arcillas (puras, y con 30% de pRAG) tras conformado, ya sea moldeo manual o compactación a tres presiones (5 kN, 10 kN y 20 kN).

- 5 Las densidades de las tres arcillas disminuyeron al ser mezcladas con el residuo. Esto se debe a añadir un material menos denso como resulta ser el pRAG ($\rho=0,77 \text{ g/cm}^3$) y a la mala cohesión entre las fibras y el material base. Todos los materiales necesitaron una humedad similar para su moldeo (entre 12 y 15 ml de agua para 30 g de polvo). Siendo las piezas con caolín las que más hidratación demandan. En cuanto la
- 10 contracción tras el secado, las piezas con pRAG presentaron menor contracción volumétrica (<20%), que en el caso de los materiales puros (>30%).

- En la tabla 8 se muestran las densidades de las piezas de las 3 arcillas anteriormente mencionadas (por una parte, puras, por otra parte, con un 30% de pRAG) tras ser sinterizadas, en función de la temperatura final a la que se realizó la sinterización. Estas
- 15 piezas en verde se sinterizaron en el horno sin atmósfera protectora, a las temperaturas de 1000°C, 1100°C, de 1130°C a 1170°C (con intervalos de 10°C) y a una temperatura final de 1185°C. El trazado de las curvas de sinterabilidad ha mostrado distintos comportamientos según la naturaleza del material, experimentando apenas variación en
- 20 el caso del caolín con 30% de pRAG. El intervalo de temperaturas estudiado ha sido de 1000°C hasta los 1185°C, durante un tiempo de sinterización de 3 horas.

	Densidad de sinterizado (g/cm^3)							
Temperatura (°C)	1000	1100	1130	1140	1150	1160	1170	1185
Arc1	1,85	2,04	2,11	2,10	1,86	1,88	1,89	1,96
Arc1 + 30% pRAG	1,30	1,31	1,49	1,85	1,83	1,87	1,89	1,88
Arc2	1,80	1,96	2,02	2,00	1,27	2,03	2,21	1,96
Arc2 + 30% pRAG	1,24	1,28	1,36	1,56	1,98	1,91	1,85	1,91
Caolín	1,40	1,43	1,50	1,55	1,57	1,60	1,61	1,62
Caolín + 30% pRAG	1,02	1,06	1,07	1,07	1,09	1,09	1,12	1,13

Tabla 8. Densidad de las piezas sinterizadas (ya cocidas, no en verde) durante 3 horas

de las 3 arcillas (puras, y con 30% de pRAG) en función de la temperatura de sinterización.

5 “Moldeo” se refiere a las piezas sinterizadas según el método de la invención, para las que la etapa c) de compactación no se realizó.

10 “Compactación” se refiere a que la etapa c) de compactación se realizó mediante una prensa multiensayos marca Servosis modelo ME 450/50(célula de carga 500 kN) empleándose una velocidad de 0,05 kN/s indicada a diferentes presiones de compactación de 5kN, 10 kN y 20 kN respectivamente.

15 En la tabla 8 se observa que hasta los 1130 °C los materiales densifican lentamente, correspondiendo a la primera etapa de la sinterización del material. Esto delimita el intervalo de temperaturas de interés a partir de esta temperatura, si se busca aumentar la resistencia del material. La densidad de los materiales respecto a los materiales puros ha disminuido notablemente en la sinterización (al igual que en su estado en verde).

20 Primeramente, el comportamiento de las dos arcillas puras (Arc1 y Arc2) ha sido distinto a partir de los 1140°C, tendiendo la Arc2 a densificar; mientras que la Arc1 disminuye su densidad para luego recuperar a partir de los 1150°C hasta valores menores que el máximo (2,11 g/cm³). A partir de los 1140°C la Arc2 empieza a mostrar un comportamiento irregular, con tendencia a bajar su densidad, que termina con un valor de 1,96 g/cm³ a los 1185°C, al igual que la Arc1 a esta misma temperatura.

25 En cuanto al trazado de la curva para la Arc1 y la mezcla Arc1 + 30% pRAG, para las temperaturas de sinterización (altas temperaturas) las densidades de material puro y reforzado son similares. Por el contrario, el material Arc2 + 30% pRAG mantiene valores muy bajos con respecto a su material puro Arc2, de forma muy similar a su homólogo Arc1.

30 El caolín con el pRAG no ha presentado una densificación notable, aunque sí creciente pero siempre por debajo de la del material puro. Esto es debido con toda probabilidad a la mala interacción entre las fibras y el caolín, que, aunque reaccionan, inicialmente tendía a partirse con una baja densidad en verde debido al bajo empaquetamiento entre
35 las fibras alargadas y las partículas del caolín de tipo redondeado.

La tabla 9 es similar a la tabla 8, pero mostrando la contracción (reducción en volumen de la pieza sinterizada respecto a la pieza en verde original) para piezas sinterizadas de Arc1 y Arc2 (puras o mezcladas con 30% pRAG) en función de la temperatura de sinterización.

	Contracción (%)							
Temperatura (°C)	1000	1100	1130	1140	1150	1160	1170	1185
Arc1	0,25	6,94	10,68	13,88	4,32	3,29	4,71	7,10
Arc1 + 30% pRAG	6,38	6,04	19,15	33,24	33,49	35,89	35,98	33,83
Arc2	0,34	5,97	9,97	9,48	9,74	11,38	11,51	6,00
Arc2 + 30% pRAG	4,89	4,97	10,36	21,17	37,71	37,08	35,44	39,04
Caolín + 30% pRAG	3,84	7,52	9,92	12,48	10,73	12,68	14,42	13,03

Tabla 9. Contracción de las piezas sinterizadas durante 3 horas de las 3 arcillas (puras, y con 30% de pRAG) en función de la temperatura de sinterización.

- Se observa en la tabla 9 una gran contracción por parte de las piezas que contienen pRAG a partir de los 1130°C, cuando comienzan a densificar. Al comparar la contracción con las densidades (tabla 9 comparada con tabla 8) se puede comprobar que tanto los materiales puros como las mezclas con pRAG se comportan de forma coherente respecto a la sinterización. El material que mayor contracción volumétrica ha sufrido es el Arc2 + 30% pRAG.

En la tabla 10 se muestra la densidad (g/cm³) y la resistencia a tracción (MPa) para piezas sinterizadas de arcillas a 1160 °C según las composiciones de la tabla 8; donde también se observan para cada composición 3 piezas distintas en función de la presión que se ha utilizado para compactar durante la etapa de compactación c) mostrada en la figura 2 (siendo dichas fuerzas 5kN, 10 kN, o 20 kN respectivamente, para cada composición diferente).

	Presión Compactación	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a Tracción (MPa)
Arc1	5kN	1,95	1,296
	10kN	1,94	1,369
	20kN	1,96	0,567
Arc1+30%pRAG	5kN	1,95	4,3647
	10kN	2,02	6,3077

	20kN	2,03	6,734
Arc2	5kN	2,02	4,306
	10kN	2,06	3,922
	20kN	2,07	5,7865
	20kN	2,07	5,7865
Arc2+30%pRAG	5kN	2,08	10,270
	10kN	2,08	7,975
	20kN	2,08	8,359
	20kN	2,08	8,359
Caolín	5kN	1,51	1,738
	10kN	1,64	3,388
	20kN	1,79	5,969
	20kN	1,79	5,969
Caolín+30%pRAG	5kN	1,11	0,467
	10kN	1,17	1,089
	20kN	1,26	1,366
	20kN	1,26	1,366

Tabla 10. Densidades y resistencia a tracción de las piezas sinterizadas a 1160 °C durante 3 horas de las 3 arcillas (puras, y con 30% de pRAG)

La resistencia a tracción se midió mediante ensayos de tracción indirecta según el “método de ensayo brasileño”, debido a la fragilidad de los materiales cerámicos a la hora de ensayarlos a tracción simple. Se realizaron sobre piezas sinterizadas de tamaño un diámetro medio aprox. de 40 mm y un espesor medio aprox. de 10 mm en forma de disco, mediante un equipo empleo de una prensa multiensayos marca Servosis modelo ME 450/50(célula de carga 500 kN) empleándose una velocidad de 0,05 kN/s para una carga aplicada de forma perpendicular a la cara redonda de la pieza, obteniendo una curva fuerza-desplazamiento obtenida mediante el software de control del equipo Servosis, con un acomodamiento inicial de la fuerza para después progresar con una pendiente fuerza-posición lineal hasta su rotura. Todas las piezas sinterizadas de arcillas se comportaron de forma frágil, presentando una pendiente constante prácticamente hasta el punto de rotura, sin deformación plástica.

En la tabla 10 se muestran las tensiones de rotura de todas las probetas ensayadas. Dentro de cada material las probetas que más fuerza soportaron fueron las compactadas a 20kN (de mayor densidad, como se comprobó en el estudio de compresibilidad). Excepto en dos casos: en el caso de la Arc2+30%pRAG, que tiene la misma densidad independientemente de la presión; y en el caso de la Arc1, en la cual la probeta de 20 kN que, a pesar de tener la mayor densidad, presentaba grietas por defectos en la compactación. Los materiales mezclados con pRAG presentaron una gran resistencia, casi tres veces mayor que la arcilla pura en el caso de la Arc1+30%pRAG y un 53% mayor en la Arc2+30%pRAG. La resistencia más alta

obtenida fue la de la pieza de Arc2+30%pRAG a 5kN, que alcanzó los 10,27 MPa en la rotura. La media de este material se encuentra en los 8,87 MPa. La Arc1+30%pRAG soportó 6,73 MPa, un valor también elevado. Sin embargo, la mezcla de caolín y pRAG resultó fallida alcanzando cargas mucho más bajas de las esperadas. Aparentemente la cohesión entre el caolín y el pRAG ha sido mala en las probetas de compactación. Otro valor demasiado bajo fue el resultante de la Arc1 compactada a 20kN de fuerza, que debido a una mala compactación y grietas frontales se rompió a los 0,57 MPa (el valor esperable estaría cercano a los 2 MPa).

- Tomando la composición del pRAG + Arc2 como base, se propone como ejemplo la composición 30% pRAG + 70 % (RCDs/Arc2: 50/50), resultando un 30% pRAG +35% RCDs + 35% Arc2 y siguiendo los pasos anteriormente descritos. Se realizan tres piezas moldeadas empleando como ligante agua destilada (entre 12 y 15 mL de agua para 30 g de polvo). Para las piezas de compactación uniaxial se emplea una ligera humectación (< 5 mL por 30 g de polvo). Se aplica la presión de 5 kN en compactación uniaxial con el equipo Servosis anteriormente descrito. La operación de secado en la secadora Memmert y finalmente se sinterizan en el horno Microtest (T_{\max} 1400°C) a 1150°C. Se determinan la densidad en verde, densidad de sinterizado (siguiendo el modo operativo anteriormente descrito). Se ensayan las tres piezas por cada tipo de fabricación (moldeo + sinterización y compactación uniaxial + sinterización). Las piezas sinterizadas para el ensayo de tracción-compresión tuvieron un diámetro medio aprox. de 40 mm y un espesor medio aprox. de 10 mm en forma de disco. Las piezas para compresión tuvieron diámetro de 25 mm y una altura de 50 mm en forma de cilindro. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

	Moldeo	Compactación
Densidad en verde (g/cm ³)	1,32	1,39
Temperatura de sinterización (°C)	1150	1150
Densidad sinterizada(g/cm ³)	2,00	2,12
Resistencia a tracción (MPa)	9,54	11,94
Resistencia a compresión (MPa)	65,27	84,15

Tabla 11. Valores medios para la composición 30% pRAG (menor a 500 micras) + 35% RCDs (menor a 63 micras) + 35% Arc2 (menor a 63 micras).

REIVINDICACIONES

1. Un material, caracterizado por que comprende:

- 5 - partículas de residuos de construcción y demolición (RCD) y/o materiales arcillosos, y
- una fase vítrea que comprende sílice (SiO_2) que se distribuye entre las partículas de material RCD y/o materiales arcillosos, donde la fase vítrea se encuentra entre un 4% y un 45% en peso respecto a los residuos de construcción y demolición (RCD) y/o materiales arcillosos.

10

2. Método de preparación del material según las reivindicaciones 1 a 4, donde el método comprende las etapas de:

a) preparar una mezcla de residuos de pRAG de tamaño de partícula menor a $500\ \mu\text{m}$, y de residuos de RCD y/o materiales arcillosos de tamaño de partícula menor a $250\ \mu\text{m}$,

15

- donde en el caso de que la mezcla consiste en una mezcla de pRAG y RCD, adicionalmente se realizan las siguientes etapas a1) a a3):

a1) preparar una dispersión saturada de almidón y agua en agitación a 60-12000 rpm durante al menos 1 minuto,

20

a2) calentar la dispersión saturada resultante del mezclado de a2) a una temperatura de entre 60°C y 99°C durante al menos 10 minutos, y recoger el sobrenadante de la dispersión resultante,

a3) mezclar el sobrenadante obtenido en la etapa a2) con la mezcla obtenida en la etapa a);

25

- donde en el caso de que la mezcla de la etapa a) consiste en pRAG y materiales arcillosos se realiza la siguiente etapa a1'):

a1') mezclar agua y la mezcla obtenida en la etapa a), con una relación agua:mezcla de entre 0,5:3 y 2:3, en agitación a 60-12000 rpm durante al menos 10 minutos, hasta que la mezcla absorba totalmente el agua, y adquiera una viscosidad de entre 10.000.000 mPa·s y 100.000.000 mPa·s medida mediante un viscosímetro o un reómetro rotatorio;

30

- donde en el caso de que la mezcla obtenida en la etapa a) consiste en pRAG, RCDs y materiales arcillosos:

realizar las etapas a1) a a3); o realizar la etapa a1');

35

b) verter la mezcla resultante del mezclado a3) o a1'), en un molde con la forma que se le quiere dar a la pieza de material final, preferiblemente en un molde previamente lubricado, preferiblemente con grasa, aceite y/o vaselina,

- c) opcionalmente, compactar la mezcla vertida en el molde en la etapa b),
- d) opcionalmente, secar la pieza obtenida tras la etapa b) o c), fuera o dentro del molde, mediante calentamiento en un intervalo de temperaturas entre 70 °C y 99 °C, preferiblemente a 70 °C durante al menos 24 horas; y
- 5 e) sinterizar o cocer la pieza desmoldeada, mediante al menos un calentamiento a una temperatura de entre 1110°C y el punto de fusión más bajo seleccionado de entre el punto de fusión de los RCD o de los materiales arcillosos de la etapa (a), durante al menos 2 horas, obteniéndose la pieza final de material.
- 10 3. Método según la reivindicación 2, que comprende previamente a la etapa a), el acondicionamiento de los residuos RAG o pRAG o los residuos RCD y/o materiales arcillosos, según las siguientes etapas:
- i. separar los residuos a acondicionar de otros residuos presentes en la materia prima inicial, mediante separación manual, mediante separación automatizada
- 15 por medios ópticos o infrarrojos, o mediante lavado con agua con posterior secado opcional;
- ii. moler los residuos separados de la etapa i., hasta que al menos parte de los residuos pRAG tengan un tamaño de partícula menor 500 µm, y parte de los residuos RCD y/o materiales arcillosos tengan un tamaño de partícula menor a
- 20 250 µm;
- iii. tamizar el residuo molido pRAG de la etapa ii., separando las fracciones granulométricas mayores a 500 µm; y
- iv. tamizar los residuos molidos restantes de la etapa ii., por tamaños en fracciones granulométricas menores a 250 µm, y/o menores a 125 µm, y/o menores a 63
- 25 µm.
4. Método de obtención de material según las reivindicaciones 2 a 3, donde los residuos de pRAG de partida tienen un tamaño de partícula menor a 250 µm.
- 30 5. Método de obtención de material según las reivindicaciones 2 a 4, donde al menos los residuos pRAG de partida o los residuos RCD o los materiales arcillosos de partida, tienen un tamaño de partícula menor a 125 µm y/o menor a 63 µm.
6. Método de obtención de material según las reivindicaciones 2 a 5, donde:
- 35 - el pRAG de partida se encuentra entre un 10% y un 50% en peso con respecto al total

de los residuos de la etapa a), preferiblemente entre un 20% y 40%, y aún más preferiblemente en un 30% en peso; y

- los residuos RCD y/o materiales arcillosos de partida se encuentran entre un 50 y un 90% en peso con respecto al total de los residuos de la etapa a), preferiblemente entre un 60% y un 80% en peso, y aún más preferiblemente en un 70% en peso.

7. Método según las reivindicaciones 2 a 6, donde la etapa ii. de molienda se realiza en un molino de bolas, donde las bolas son de acero, y la relación en peso de residuos:bolas (pRAG y/o RCD y/o materiales arcillosos) está comprendida entre 1,36:3 y 2,5:3 en peso, preferiblemente siendo de 2:3 en peso.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde la etapa ii. de molienda se realiza en un molino con deflectores.

9. Método según las reivindicaciones 2 a 8, donde en la etapa a1) de preparación de la dispersión o en la etapa a1') de mezclado, el agua utilizada es agua destilada o agua filtrada.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, donde la etapa de sinterización e) incorpora un primer calentamiento adicional a una temperatura de entre 400°C y 700 °C durante un tiempo de al menos 1 hora, preferiblemente a 600 °C durante al menos 2 horas.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, donde la etapa de sinterización e) incorpora un segundo calentamiento adicional a una temperatura de entre 700 °C y 1000 °C durante un tiempo de al menos 2 horas, preferiblemente a 800 °C durante al menos 2 horas.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde el/los calentamiento/s de la etapa e) de sinterización comprende/n su correspondiente rampa de calentamiento previa a una velocidad de entre 100 °C/h y 400 °C/h, preferiblemente entre 300 °C/h y 400 °C/h, hasta alcanzar la temperatura objetivo del calentamiento o calentamientos de sinterización.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde la etapa de

sinterización e) se realiza dentro de un horno, y donde tras la sinterización la pieza se deja enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno con una rampa de enfriamiento comprendida entre 100°C/h y 400 °C/h o con el horno apagado, preferiblemente durante al menos 12 horas.

5

14. Uso del material compuesto según la reivindicación 1 como material de construcción.

15. Uso del material compuesto según la reivindicación 1 como ladrillo, teja, suelo, o piedra ornamental.

10

16. Uso del material compuesto según la reivindicación 1 como material cerámico.

17. Uso del material compuesto según la reivindicación 1 como material acústico o de absorción o de filtrado.

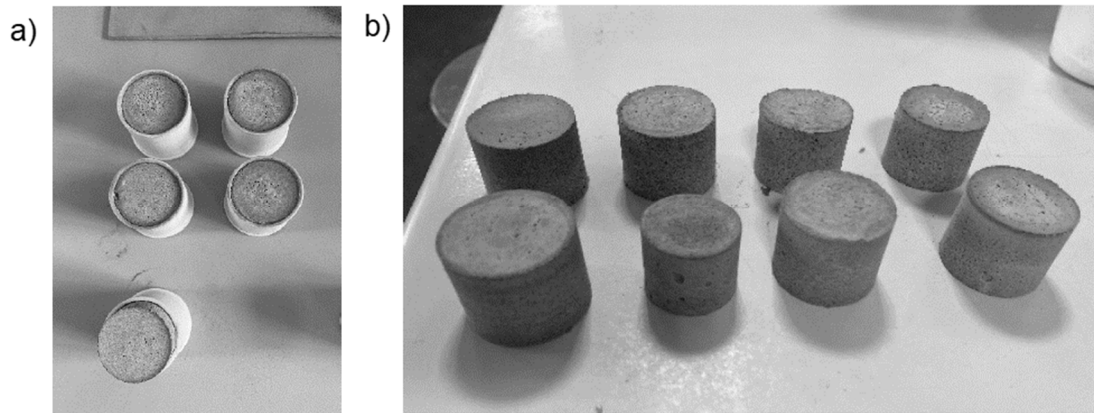


FIG 1

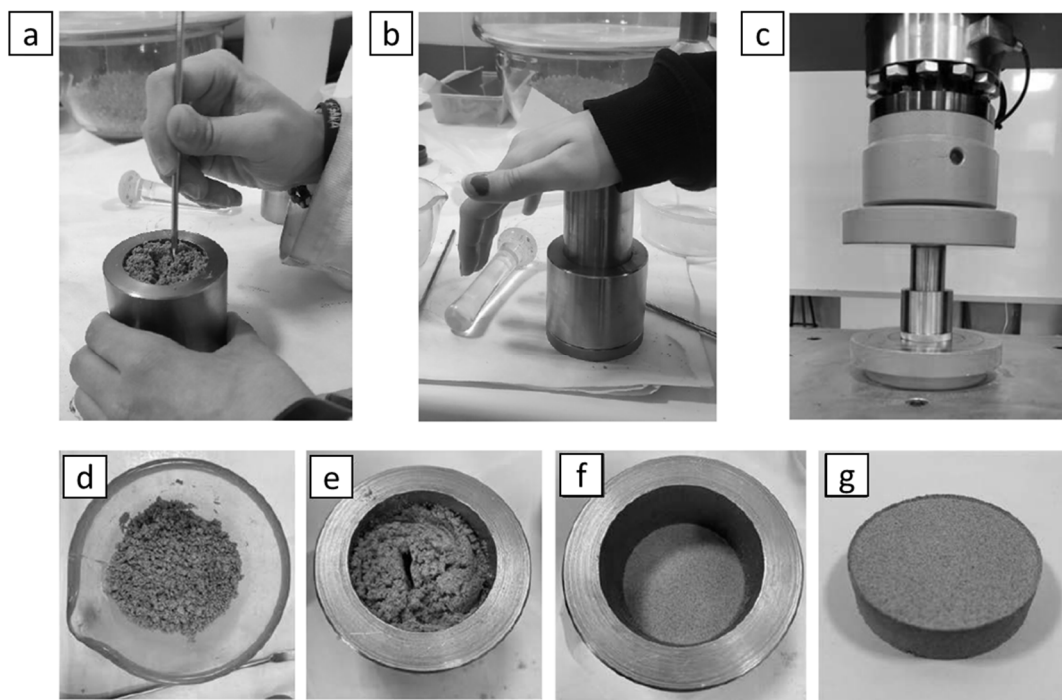


FIG 2

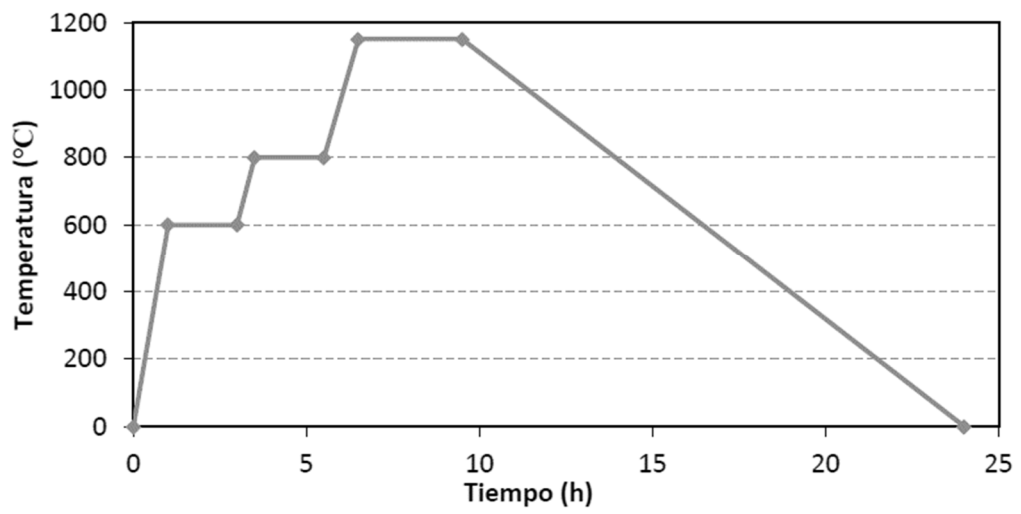


FIG 3

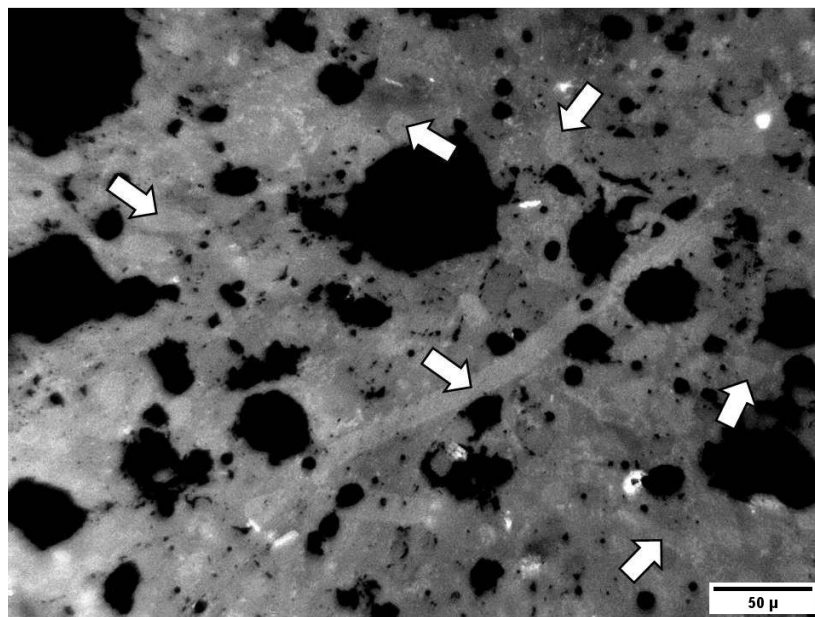


FIG 4



21 N.º solicitud: 202430515
22 Fecha de presentación de la solicitud: 21.06.2024
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. cl.:
C04B33/132 (2006.01)
C04B38/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 115611609 A (GUO NENG LONG YUAN ENVIRO CO LTD) 17/01/2023, párrafos [0006 - 0015], [0024 - 0026];	1, 14-17
X	CN 115536414 A (UNIV SCIENCE & TECHNOLOGY CHINA) 30/12/2022, párrafos [0005 - 0023], [0064 - 0074];	1, 14-17
A	ES 2657076 A1 (UNIV SALAMANCA) 01/03/2018, páginas 5 - 11;	1-17
A	CN 103382118 A (BENGBU DEMO FILTRATION TECHNOLOGY CO LTD) 06/11/2013, párrafos [0010 - 0012];	1-17

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:

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

C04B

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

INVENES, EPODOC