

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 026 128**

51 Int. Cl.:

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2018** **PCT/EP2018/077785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2019** **WO19072993**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2018** **E 18785951 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025** **EP 3694820**

54 Título: **Método para fabricar un objeto de polímero inorgánico**

30 Prioridad:

11.10.2017 GB 201716645

14.02.2018 GB 201802399

14.02.2018 GB 201802387

15.02.2018 LU 100703

15.02.2018 LU 100702

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2025

73 Titular/es:

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN (100.00%)
KU Leuven Research & Development Waaistraat
6 Box 5105
3000 Leuven, BE

72 Inventor/es:

HERTEL, TOBIAS y
PONTIKES, YIANNIS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 026 128 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar un objeto de polímero inorgánico

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al uso de materiales que contienen gibbsita en la producción de polímeros inorgánicos, a menudo denominados “geopolímeros”.

10 **Antecedentes de la invención**

Los materiales curados hidrotérmicamente tienen la ventaja de que el aporte de energía requerido es considerablemente menor en comparación con los procesos que incluyen la calcinación o el pretratamiento térmico de los materiales precursores. En los últimos años, han aparecido en la bibliografía publicaciones sobre la producción de ladrillos basados en residuos de bauxita (BR) curados hidrotérmicamente, que son compuestos cementosos o a partir de precursores activados con álcali.

En el documento CN100363296 se sugiere la preparación de ladrillos cementosos esterilizados en autoclave que contienen hasta un 40 % en peso de BR. El BR que contiene silicato dicálcico (C_2S) se usó en combinación con otros subproductos industriales, tales como cenizas volantes, escorias de carburo que contienen CaO y fosfoyeso calcinado. Después de mezclar con agua, las pastas se moldearon usando una prensa hidráulica (15-25 MPa) y después de una etapa previa de 12 h a 60 °C, las muestras se esterilizaron en autoclave a 8-12 bar durante 8 h hasta 190 °C. Se lograron resistencias de 18 a 23 MPa.

El documento CN102276219B describe la producción de ladrillos de hormigón a base de BR (35-43 % en peso) en combinación con materiales cementosos (cemento, cal), escoria granulada de alto horno molida (GGBFS) y arena, entre otros materiales ricos en sílice, tales como cenizas volantes. Las mezclas se prensaron y se curaron en condiciones hidrotérmicas, obteniendo 15 bares durante 6-7 h. Se reportan ladrillos con resistencias a la compresión entre 15 y 21 MPa, con resultados satisfactorios en las pruebas de durabilidad, como la resistencia a la carbonatación y la resistencia a las heladas.

El documento CN101219883B describe la producción de ladrillos cementosos esterilizados en autoclave que consisten en 22 a 42 % en peso de BR mezclado con 20 a 40 % en peso de cenizas volantes, 20 a 30 % en peso de arena, 3-7 % en peso de yeso y 6-10 % en peso de cal. Se añadió entre el 0,5 y el 1 % en peso de $BaSO_4$ para disminuir cualquier radiactividad potencial del BR. Tras una etapa de curado previo, los cuerpos verdes se sometieron a condiciones hidrotérmicas de 180 °C y 12 bar durante 8 h.

El curado hidrotérmico se aplicó en CN101215142, que produjo varios tipos de ladrillos compuestos cementosos con un intervalo de composición del 20 al 35 % en peso de BR, del 15 al 34 % en peso de cenizas volantes, del 30 al 40 % en peso de escorias, del 5 al 15 % en peso de escorias de carburo, del 5 al 12 % en peso de cemento y del 0 al 5 % en peso de yeso. Se produjeron diferentes tipos de muestras variando la presión de conformación (15 a 40 MPa) y los regímenes de curado que oscilaban entre 1 y 13 bar y de 80 °C a 250 °C. Se indican resistencias a la compresión de hasta 20 MPa.

En (O'Connor y col. (2010) *J Mater Sci* **45**, 3284-3288), gibbsita fina (tamaño medio de partícula de 14 μm) y microsilíce amorfa se usaron como precursores junto con una solución activadora compuesta de hidróxido de potasio. Después de curar durante 72 h a 40 °C, los productos resultantes se analizaron usando XRD y RMN MAS de ^{27}Al y ^{29}Si . La gibbsita sin reaccionar se detectó en espectros de RMN MAS de ^{27}Al , con un pico de 8 a 10 ppm, que es característico de la configuración octaédrica del aluminio en el mineral. La gibbsita sin reaccionar también se detecta en los espectros de XRD, junto al cuarzo (que estaba presente en la microsilíce), mientras que no se formaron zeolitas.

Los ladrillos de polímero inorgánico esterilizados en autoclave se sintetizaron en el documento CN103641402, que utilizó una fracción máxima del 80 % en peso de BR en combinación con otros materiales reactivos, tal como GGBFS, escoria de horno de oxígeno básico, relaves de caolín, ganga de carbón o humo de sílice del 0,5 al 1 % en peso. Las muestras se activaron usando un 3-8 % en peso de silicato de sodio o potasio soluble. El material se extruyó y se curó en un autoclave a 8-12 bar durante 2 a 4 h. Las muestras mostraron buena resistencia a la congelación-descongelación, sin eflorescencia y resistencias de aproximadamente 20 MPa. En la patente no se proporcionó información sobre la composición química del BR usado, pero en vista de su origen se ha identificado como el lodo rojo de la diáspora con alto contenido de hierro de la planta de alumina de la región de Quangxi (Hannian y col. (2018) *J. Sust. Metall*, **4**(1), 147-154)

Hairi y col. (2015) *J Mater Sci* **50**, 7713-7724) utilizaron residuos de bauxita en bruto y calcinados como componente principal de los polímeros inorgánicos con el objetivo principal de transformar el BR en productos estables que puedan almacenarse de forma segura. Se usaron contenidos variables de humo de sílice amorfa (6-26 % en peso) y rho-alúmina (0-20 % en peso) en la mezcla sólida para ajustar la composición del BR. Hairi describe un método para fabricar un elemento de construcción que comprende someter el $NaOH/silicato$ de Na a 1) activación alcalina 2) mezclar y 3) colocar la mezcla en un molde. El precursor de la materia prima es un residuo de lodo rojo derivado de un proceso Bayer que contiene gibbsita. Los productos obtenidos en este documento están logrando una resistencia a la compresión de hasta 58 MPa.

El documento WO2016016385 describe un edificio que comprende un elemento conformado y curado obtenido por geopolimerización, que puede usarse en la construcción de edificios.

- 5 El documento CN103964710A describe un objeto polimérico inorgánico insoluble en agua, no calcinado, que comprende menos del 2 % en peso de gibbsita. El objeto está hecho de un material que contiene un 24,50 % en peso de Al_2O_3 y un 9,48 % en peso de Fe_2O_3 . El objeto contiene más del 15 % en peso de la combinación de Al_2O_3 y Fe_2O_3 . El objeto también contiene un silicato de aluminio hidratado amorfo.

10 Resumen de la invención

Ninguna de las técnicas anteriores citadas describe un método donde una fuente rica en bauxita o residuo de bauxita que contiene gibbsita o un residuo de bauxita o bauxita tratado térmicamente se someta a un curado hidrotérmico, lo que da como resultado la disolución de las fases inicialmente presentes y la formación de nuevos productos de reacción y, como resultado, un material que es insoluble en agua y puede soportar carga.

La presente solicitud describe un proceso para convertir, entre otras cosas, una formulación que contiene residuo de bauxita (BR), también conocido como lodo rojo, en un material monolítico insoluble en agua.

- 20 En algunas realizaciones de los métodos de la presente invención, la materia prima sólida de partida para la síntesis de dicho monolito consiste en un residuo de bauxita, del 60 al 100 % en peso, siendo la fracción restante (i) una fuente que contiene Al en forma de óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito, haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una mezcla de los mismos, (ii) una fuente que contiene Si en forma de óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito o haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una
25 mezcla de ellos; (iii) una fuente que contiene Ca, en forma de óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito, haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una mezcla de ellos.

Las fuentes anteriormente mencionadas, en las fracciones respectivas y, opcionalmente, una solución que contiene álcalis y agua están todas entremezcladas.

- 30 En realizaciones específicas de los métodos de la presente invención, no se introduce álcali adicional cuando las condiciones alcalinas son el resultado de los constituyentes solubles en agua presentes en la mezcla inicial de precursores. En este caso, solo es necesario añadir agua.

- 35 La mezcla resultante se conforma a continuación, y el producto conformado se cura a una presión superior a 1 bar e inferior a 500 bar y a una temperatura que varía de 70 a 350 °C, de 90 °C a 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C. Los productos resultantes son insolubles en agua, tienen una resistencia a la compresión entre 0,5 MPa y 150 MPa, preferiblemente superior a 90 MPa, o entre 19 MPa a 81 MPa, o entre 28 MPa a 72 MPa o entre 36 MPa a 64 MPa y pueden usarse en aplicaciones civiles e industriales.

- 40 La presente descripción también describe en general un proceso y un método para fabricar materiales curados hidrotérmicamente, generalmente entendidos como polímeros inorgánicos o materiales activados por álcalis, a partir de un precursor gibbsítico, tal como la bauxita laterítica, los productos derivados y su uso. Más particularmente, la presente descripción también describe un polímero inorgánico no calcinado con resistencias a la compresión entre 0,5 MPa y 150 MPa, preferiblemente superiores a 90 MPa, o entre 19 MPa a 81 MPa, o entre 28 MPa a 72 MPa o entre 36 MPa a 64 MPa, y comprende menos del 15 % en peso de diáspora [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y/o menos del 15 % en peso de boehmita (o böhmita) [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$]. Además, se refiere a la obtención de dicho polímero inorgánico no calcinado modificando el precursor gibbsítico mediante activación alcalina, conformado por prensa y curado a una temperatura templada entre 70 y 350 °C, 90 °C y 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C,
45 por lo que el precursor comprende el mineral de gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). La gibbsita en dicho precursor gibbsítico está en una cantidad superior al 2 % en peso, entre el 2 y el 80 % en peso, entre el 10 y aproximadamente el 70 % en peso, o entre el 20 y aproximadamente el 60 % en peso. Dicho polímero inorgánico se ha conseguido sin la necesidad de someter el precursor a un cizallamiento tal como la extrusión. El material resultante es un monolito no cocido.

- 55 La invención difiere de la descripción de Hairi (citada anteriormente). Como señalan estos autores: “... *en el caso de las muestras derivadas del lodo rojo, los componentes cristalinos de los materiales de partida son relativamente poco reactivos y están presentes como cargas inertes en lugar de reactivos*”. Parece que especialmente el humo de sílice contribuye al desarrollo de la resistencia de los productos de la técnica anterior resultantes, mientras que la adición de alúmina no tiene un efecto positivo. Las fases cristalinas (por ejemplo, la gibbsita) no participan en ninguna reacción
60 y tampoco se detectaron productos cristalinos recién formados en estos productos de la técnica anterior.

La invención se refiere a un método para fabricar un objeto de polímero inorgánico a partir de un precursor de la reivindicación 1. Las realizaciones ventajosas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

65 Descripción detallada de la invención

Descripción del dibujo**Breve descripción de los dibujos**

5 La presente invención se comprenderá mejor a partir de la descripción detallada que figura a continuación y de los dibujos adjuntos, que se proporcionan únicamente a título ilustrativo y, por tanto, no son limitativos de la presente invención, y en los que:

10 **Figura 1.** muestra un difractograma cualitativo de rayos X de bauxita gibbsítica.

Figura 2. muestra un difractograma de rayos X cualitativo del precursor B y el polímero inorgánico B2. En donde B y B2 se definen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

15 **Figura 3.** muestra un difractograma de rayos X cualitativo del precursor C y el polímero inorgánico C3. En donde C y C3 se definen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Figura 4. muestra un difractograma de rayos X cualitativo del precursor D y el polímero inorgánico D3. En donde D y D3 se definen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

20 **Figura 5.** muestra espectros de RMN MAS de ^{27}Al del precursor C y del polímero inorgánico C3. En donde C y C3 se definen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Figura 6. muestra espectros de RMN MAS de ^{27}Al del precursor D y del polímero inorgánico D3. En donde D y D3 se definen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

25 La siguiente descripción detallada de la invención se refiere a los dibujos adjuntos. Los mismos números de referencia en diferentes dibujos identifican elementos iguales o similares. Además, la siguiente descripción detallada no limita la invención.

30 En su lugar, el alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas. Se citan varios documentos a lo largo del texto de esta especificación; sin embargo, no se admite que ningún documento citado sea de hecho técnica anterior de la presente invención.

35 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares y haciendo referencia a ciertas figuras, pero la invención no está limitada a las mismas sino solo a las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solo esquemáticos y no son limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede haberse exagerado y no haberse dibujado a escala con fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden a las reducciones reales para la práctica de la invención.

40 Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se utilizan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Debe comprenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden funcionar en otras secuencias que las descritas o ilustradas en la presente memoria.

45 Además, los términos superior, inferior, sobre, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan con fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Debe comprenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden funcionar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en la presente memoria.

50 Cabe señalar que la expresión “que comprende”, tal como se utiliza en las reivindicaciones, no debe interpretarse como restringida a los medios enumerados a continuación; no excluye otros elementos o etapas. Así, debe interpretarse como que especifica la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por lo tanto, el alcance de la expresión “un dispositivo que comprende unos medios A y B” no debe limitarse a los dispositivos que consisten en solo los componentes A y B. Esto significa que, con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

60 La referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva a “una realización” o “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrito en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Así, las apariciones de la expresión “en una realización” en varios lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización, pero pueden. Por otra parte, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultaría evidente para un experto en la materia a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones.

65 De manera similar debe apreciarse que en la descripción de las realizaciones ilustrativas de la invención, varios rasgos de la invención se agrupan a veces en una única realización, figura o descripción de la misma con el fin de

simplificar la presente invención y ayudar para la comprensión de uno o más de los diversos aspectos inventivos. Sin embargo, este método de descripción no debe interpretarse como que refleja una intención de que la invención reivindicada requiera más características de las que se mencionan expresamente en cada reivindicación. Más bien, como reflejan las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos se encuentran en menos de todas las características de una única realización descrita anteriormente. Por lo tanto, las reivindicaciones que siguen a la descripción detallada se incorporan expresamente en esta descripción detallada, con cada reivindicación en reposo por sí misma como una realización separada de esta invención.

Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas pero no otras características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención y forman diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, puede utilizarse cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación. En la descripción proporcionada en el presente documento se exponen numerosos detalles específicos. Sin embargo, se entiende que las realizaciones de la invención pueden ponerse en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, no se han mostrado los métodos, estructuras y técnicas bien conocidos en detalle para no oscurecer la comprensión de esta descripción.

Definiciones

LOI significa pérdida por ignición. La pérdida por ignición es una prueba utilizada en química analítica, particularmente en el análisis de minerales. Consiste en calentar fuertemente ("encender") una muestra del material a una temperatura específica, lo que permite que las sustancias volátiles escapen, hasta que su masa deje de cambiar.

Un **mineral** en el sentido de esta solicitud es un compuesto químico de origen natural, generalmente de forma cristalina y de origen abiogénico. Dicho mineral en el sentido de esta solicitud tiene una composición química específica, mientras que una roca en el sentido de esta solicitud es un agregado de diferentes minerales o mineraloides.

El **humo de sílice** también se conoce como **microsílice**, (tal como el humo de sílice con el número CAS 69012-64-2, el número EINECS 273-761-1) es un polimorfo amorfo (no cristalino) del dióxido de silicio, la sílice. Principalmente es un polvo ultrafino recogido como subproducto de la producción de aleaciones de silicio y ferrosilicio y comprende partículas esféricas con un diámetro de partícula promedio de 150 nm.

El **vidrio soluble** es el significado de silicato de sodio, el nombre común de los compuestos con la fórmula $(\text{Na}_2\text{SiO}_2)_n\text{O}$, tal como por ejemplo el metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 . Estos materiales están disponibles en solución acuosa y en forma sólida. Las composiciones puras son incoloras o blancas, pero las muestras comerciales suelen ser verdosas o azules debido a la presencia de impurezas que contienen hierro.

Como se describe en la presente descripción, la invención se refiere en general a la producción a baja temperatura de un polímero inorgánico a partir de un precursor que contiene gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), conformándolo en forma de monolito. Se encontró que los materiales que contenían solo diáspora [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y/o boehmita (o böhmita) [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] eran menos preferibles. El material utilizado prácticamente no tiene fluoruro en su composición. Además, se ha descubierto que no es necesario someter el material a un procesamiento por cizallamiento, tal como la extrusión, y que los aditivos tales como el humo de sílice o el vidrio soluble pueden ayudar al proceso, pero no son necesarios para obtener el efecto de la presente invención.

El proceso permitió producir un nuevo polímero inorgánico con una resistencia a la compresión adecuada para una variedad de aplicaciones, es decir, entre 0,5 MPa y 150 MPa, preferiblemente más de 90 MPa, o entre 19 MPa y 81 MPa, o entre 28 MPa y 72 MPa o entre 36 MPa y 64 MPa. Como la diáspora y la boehmita no ayudan sustancialmente al proceso, este polímero inorgánico descrito en la presente descripción contiene menos del 15 % en peso de diáspora y/o menos del 15 % en peso de boehmita.

En una realización de la invención, los materiales gibbsíticos precursores que comprenden gibbsita se encuentran en una cantidad superior al 2 % en peso, por ejemplo, entre el 2 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 10 y aproximadamente el 70 % en peso y más preferiblemente entre el 20 y aproximadamente el 60 % en peso, del precursor, para obtener el polímero inorgánico con las características descritas anteriormente, se somete a activación alcalina, conformación por presión y curado a una temperatura de baja temperatura entre 70 y 350 °C o 90 y 350 °C, preferiblemente entre 200 °C y 270 °C. Dicho polímero inorgánico puede tener forma prensada para formar monolitos no calcinados que sean adecuados para construcción, edificación, construir puentes o soportar una estructura.

El alcance adicional de aplicabilidad de la presente invención se hará evidente a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican las realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan únicamente a modo de ilustración. Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas y no limitan la invención, tal como se reivindica. Los polímeros inorgánicos descritos en la presente descripción se pueden obtener modificando un precursor mediante activación alcalina, conformado por presión y curado a una temperatura de baja temperatura entre 70 y 350 °C o 90 a 350 °C, entre 200 °C y 280 °C,

entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C, en la que el precursor comprende gibbsita $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ y en la que esta gibbsita está en una cantidad superior al 2 % en peso, entre el 2 y el 80 % en peso, entre el 10 y aproximadamente el 70 % en peso, o entre el 20 y aproximadamente el 60 % en peso, del precursor y que el polímero inorgánico tiene una resistencia a la compresión de este polímero inorgánico entre 0,5 MPa y 150 MPa, entre 15 MPa y 90 MPa, entre 19 MPa y 81 MPa, entre 28 MPa y 72 MPa o entre 36 MPa y 64 MPa. Este polímero inorgánico se ha prensado para formar un monolito no calcinado. Este polímero inorgánico comprende menos del 15 % en peso de diáspora [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y/o menos del 15 % en peso de boehmita (o böhmite) [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] o no comprende diáspora y/o no contiene boehmita, comprendiendo menos del 0,1 % en peso de fluoruro o no comprende fluoruro. Alternativamente, este polímero inorgánico se ha conformado por presión a una presión de al menos 5 MPa, preferiblemente al menos 10 MPa, aún más preferiblemente al menos 20 MPa, por ejemplo, a una presión en el intervalo de 40 a 60 MPa y presionando durante un tiempo entre 1 segundo y 2 minutos, entre 5 segundos y 5 minutos, entre 20 segundos y 10 minutos, entre 25 segundos y 8 minutos, entre 30 segundos y 6 minutos, durante un tiempo entre 35 segundos y 4 minutos, o entre 40 segundos y 2 minutos. Preferiblemente, este precursor se procesa sin extrusión, pero se ha obtenido por prensado del precursor o por colada. El polímero inorgánico anterior tiene una composición química normalizada del precursor expresada como óxidos y en el intervalo de 1-60 o 0-60 % en peso de Fe_2O_3 , 5-80 % en peso de Al_2O_3 , 0-50 % en peso de SiO_2 , 0-20 % en peso de TiO_2 , 0-20 % en peso de Na_2O , 0-20 % en peso de CaO . Este polímero inorgánico puede tener la característica particular de que la pérdida por ignición o sustancias volátiles del precursor está en el intervalo del 1 al 50 % en peso, del 3 al 40 % en peso, del 3 al 50 % en peso o del 3 al 30 % en peso, según se define o se puede definir mediante un análisis termogravimétrico llevado a cabo a una temperatura entre 25 °C y 1000 °C. En realizaciones específicas de los métodos de la presente invención, la mezcla mineral proviene total o parcialmente de una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca, por ejemplo, una roca del grupo que consiste en granito, gneis y basalto, o la mezcla mineral proviene de una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca sin aditivos adicionales o la mezcla mineral proviene de una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca sin aditivos adicionales distintos de la caolinita en un intervalo del 0 al 40 % en peso o del 10 al 15 % en peso o la mezcla mineral proviene de una mena de mineral, un mineral de origen natural, o una roca sin aditivos adicionales distintos de las arcillas cerámicas o arcillas minerales en un intervalo del 0 al 40 % en peso o del 10 al 15 % en peso o que comprende cualquiera del grupo que consiste en anatasa, rutilo, gibbsita, hematita, caolinita y cuarzo o una combinación de los mismos. El polímero inorgánico se puede caracterizar porque comprende anatasa, rutilo, hematita, goethita, caolinita y cuarzo. Normalmente, si el polímero inorgánico comprende anatasa, rutilo, hematita, caolinita y cuarzo, por ejemplo, comprende anatasa y rutilo, cada uno de ellos independientemente del otro, en una cantidad de entre el 0 % y el 2,00 % en peso, el 0,5 % y el 1,50 % en peso o 0,75 a 1,25 % en peso, hematitas y goethita, cada una de ellas independientemente de la otra, en una cantidad de entre 0 % en peso a 60 % en peso, 10 % en peso a 60 % en peso, 15 % en peso a 40 % en peso, 16 % en peso a 30 % en peso o 16,5 % en peso a 25 % en peso, caolinita en una cantidad entre 0 % en peso a 15 % en peso, 3 % en peso a 14 % en peso, 5 % en peso a 13 % en peso, 7 % en peso a 12 % en peso o 9 % en peso a 11 % en peso, cuarzo en una cantidad entre 0 % en peso a 20 % en peso, 3 % en peso a 15 % en peso, 5 % en peso a 14 % en peso, 7 % en peso a 13 % en peso, 8 % en peso a 12 % en peso o 9 % en peso a 11 % en peso, comprende sustancias amorfas en una cantidad entre 3 y aproximadamente 50 % en peso o 5 a 15 % en peso o 5 a 30 % en peso o 3 a 30 % en peso.

Según otra realización de ejemplo de los métodos de la presente invención, el polímero inorgánico según cualquiera de las afirmaciones anteriores se cura hidrotérmicamente a una temperatura entre 70 °C y 350 °C, 90 °C y 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C. En particular, el material de partida para obtener dicho polímero inorgánico es una composición precursora con un tamaño de partícula inferior a 10 μm , preferiblemente con un tamaño entre 0,001 μm y 1500 μm . Una propiedad particular de dicha composición precursora es que comprende menos del 15 % en peso de diáspora [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y menos del 15 % en peso de boehmita (o böhmite) [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] o no comprende diáspora y/o no contiene boehmita, esta comprende menos del 1 % en peso de humo de sílice o no comprende humo de sílice, comprende menos del 5 % en peso de vidrio soluble o no comprende vidrio soluble, que comprende menos del 0,1 % en peso de fluoruro o no comprende fluoruro. Otra propiedad particular de dicha composición mineral precursora es que no comprende diáspora [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] y/o boehmita [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] y/o no comprende humo de sílice.

El polímero inorgánico mencionado anteriormente se puede caracterizar porque la composición mineralógica del polímero inorgánico o su precursor se define o se puede definir como un difractograma de rayos X mediante el uso de difracción de rayos X en polvo (DRX) y/o el polímero inorgánico mencionado anteriormente se puede caracterizar porque el polímero inorgánico o su precursor se define o se puede definir como un difractograma de rayos X registrado, por ejemplo, por un D2 Phaser (Bruker AXS), el software DiffracPlus EVA en combinación con datos de la base de datos ICDD-PDF-2 y/o del La composición química normalizada del precursor o del polímero inorgánico se define o puede definirse mediante un espectrómetro XRF dispersivo en longitud de onda secuencial, por ejemplo, un espectrómetro XRF dispersivo en longitud de onda secuencial automático PW 2400 y un análisis de software adicional, por ejemplo mediante Uniquant 5. El polímero inorgánico mencionado anteriormente se puede caracterizar porque la activación alcalina es mediante una solución alcalina, por ejemplo, mediante una mezcla alcalina de sodio de 0,5 a 28 M (mol/l) o porque la activación alcalina tiene una relación molar total de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 0 a 4 y de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 5-200 o 10-30. El polímero inorgánico mencionado anteriormente se puede caracterizar porque la activación alcalina es mediante una solución alcalina, por ejemplo, mediante una mezcla alcalina de potasio de 0,5 a 22 M (mol/l) o porque la activación alcalina tiene una relación molar total de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ en el intervalo de 0 a 4 y de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 5-200 o 5-30. También se incluyen mezclas de hidróxidos y silicatos de Na y K, en combinación con sulfatos, sulfuros, sulfitos,

carbonatos e hidróxidos de Ca y silicatos de Ca, licor de Bayer agotado, solución de aluminato de sodio, suspensión de residuo de bauxita. Los polímeros inorgánicos mencionados anteriormente son adecuados para la construcción, la edificación, la construcción de puentes y el soporte de una estructura y se fabrican como un material de construcción no calcinado que comprende el polímero inorgánico descrito en la presente descripción.

Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren solo a modo de ejemplo.

Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan a la especificación como una realización de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones forman parte de la descripción y son una descripción adicional y se suman a las realizaciones preferidas de la presente invención.

Cada una de las reivindicaciones expone una realización particular de la invención. Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar a entender la invención.

Las materias primas utilizadas en los métodos de la presente invención

Por bauxita, se entiende un producto de meteorización heterogéneo de origen natural compuesto principalmente de uno o más minerales de hidróxido de aluminio, además de varios compuestos que contienen Si, Fe, Ti y otras impurezas en cantidades menores o traza. Los principales minerales de hidróxido de aluminio que se encuentran en proporciones variables en la bauxita son la gibbsita $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, y los polimorfos diáspora y boehmita, que son $[\alpha\text{-AlO}(\text{OH})]$ y $[\gamma\text{-AlO}(\text{OH})]$, respectivamente. El contenido de equivalente de Al_2O_3 es $>30\%$ en peso. Por residuo de bauxita, también conocido como lodo rojo, se entiende el residuo de lodo insoluble generado durante la digestión de la bauxita en el proceso Bayer de producción de alúmina. Las suspensiones de residuos de bauxita son fuertemente alcalinas y tienen una conductividad eléctrica y una fuerza iónica razonablemente altas. En el proceso de la presente descripción, el residuo de bauxita tiene $>20\%$ en peso de Fe_2O_3 , $>5\%$ en peso de Al_2O_3 , y $<30\%$ en peso libre de H_2O . Los principales minerales que se encuentran en los residuos de bauxita se enumeran en la Tabla 1 de Pontikes y Angelopoulos (2013) *Resources, Conservation and Recycling* **73**, 53-63. Entre otros, el residuo de bauxita contiene gibbsita como uno de los minerales presentes, a un nivel $>2\%$ en peso. Los residuos de bauxita se pueden utilizar después de la deshidratación o después de haber sido desechados, con el posterior secado y/o cultivo y/o tratamiento térmico. Tras el tratamiento térmico, el contenido de gibbsita puede ser $<2\%$ en peso.

Por fuente de Al, se entiende implícitamente un óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito, haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una mezcla de los anteriores, que se encuentran en rocas, minerales, subproductos y residuos, que pertenecen al siguiente grupo: bauxita, que contiene $>2\%$ en peso de gibbsita, idealmente $>20\%$ en peso; arcillas, tal como se encuentran en la naturaleza o activadas térmica, química o mecánicamente, que contienen preferiblemente $>10\%$ en peso de caolinita, idealmente $>20\%$ en peso; cenizas volantes de carbón bituminoso, carbón subbituminoso o lignito, que contienen preferiblemente $>10\%$ en peso equivalente de Al_2O_3 , idealmente $>20\%$ en peso; escoria de sal de aluminio (también conocida como torta de sal de aluminio); polvo de precipitación electrostática que contiene gibbsita (polvo ESP), que contiene preferiblemente $>10\%$ en peso equivalente de Al_2O_3 , idealmente $>20\%$ en peso, así como escoria de aluminio procesada, que contiene preferiblemente $>10\%$ en peso equivalente de Al_2O_3 , idealmente $>20\%$ en peso.

Por fuente de Si, se entiende un óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito, haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una mezcla de los anteriores, que se encuentre en rocas, minerales, subproductos y residuos, que pertenezca al siguiente grupo: arena de cuarzo, humo de sílice, sílice precipitada; arcillas, tal como se encuentran en la naturaleza activadas térmica o químicamente, que contienen preferiblemente $>10\%$ en peso de caolinita, idealmente 20% en peso; cenizas volantes de carbón bituminoso, carbón subbituminoso o lignito, que contienen preferiblemente $>10\%$ en peso equivalente de Al_2O_3 ; vidrio de sosa, cal y sílice y cualquier otro tipo de vidrio, incluidas las escorias vítreas, que contienen $>20\%$ en peso equivalente de SiO_2 .

Por fuente de Ca, se entiende un óxido, hidróxido, oxihidróxido, silicato, sulfuro, sulfato, sulfito, haluro, carbonato, fosfato, borato y mineraloide, o una mezcla de los anteriores, que se encuentra en rocas, minerales, subproductos y residuos, que pertenece al siguiente grupo: CaCO_3 , CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cemento de cualquier tipo, incluidos los cementos mezclados tal como se definen en la norma EN 197-1 y los residuos producidos durante el proceso de fabricación del cemento, por ejemplo, el polvo de los hornos de cemento, así como las escorias de hierro, acero y acero inoxidable. Cuando al definir el $\%$ en peso equivalente, se implica el porcentaje en peso de ese elemento en particular, calculado mediante mediciones de XRF y convertido en óxidos.

Y cuando se menciona el $\%$ en peso de las fases, está implícito el porcentaje en peso de esa fase en particular, calculado mediante XRD cuantitativa o metodologías comparables.

Por una solución que contiene álcalis, se implican las siguientes soluciones: silicato, carbonato, sulfato, sulfuro o sulfito de sodio o potasio o una mezcla de cualquiera de las anteriores, incluidas las soluciones sin silicatos presentes.

Como reconocerán todos los expertos en la materia, en cada una de las tres corrientes mencionadas anteriormente, junto al elemento especificado (Al, Si, Ca) también se introduce una gama de otros componentes. Por lo tanto, la lista anterior no

es exhaustiva, y las corrientes mixtas incluyen (pero no se limitan a) residuos de bauxita procesados térmicamente, residuos de construcción y demolición, cenizas de instalaciones municipales de tratamiento de residuos sólidos y otros procesos de incineración, residuos de minería de vertederos, procesados o no, escorias metalúrgicas originarias de cobre, plomo, zinc, estaño, níquel y fósforo, así como de la producción de aleaciones de estos metales descritas en el presente documento.

El proceso de la presente invención

El proceso de producción comprende las siguientes etapas: mezclar, deshidratar/secar, activar los álcalis, conformar y curar. Las etapas de mezclar, deshidratar/secar y activar con álcali son secuenciales y pueden estar en el orden anterior o en cualquier otro orden, en el que, por ejemplo, la deshidratación/secado precede a la mezcla, o cuando la activación con álcali precede a la mezcla y la deshidratación/secado.

La mezcla tiene lugar en un recipiente donde el residuo de bauxita y las corrientes que contienen Si, Al y Ca se mezclan para homogeneizarlos. Esto puede ocurrir por la acción mecánica de uno o más ejes, un tornillo sinfín u otros mecanismos rotacionales, planetarios, etc. que inducirán una mezcla convectiva y/o intensiva. La mezcla puede tener lugar en un estado en el que el contenido de H₂O no supere el 30 % en peso, o en un estado de suspensión, en el que el agua supere el 30 % en peso. Los ejemplos de mezcladoras incluyen, pero no se limitan a, las de paleta, de arado, de rodillo, planetarias y de alto cizallamiento. Aquí se introduce la solución que contiene los álcalis. También se pueden introducir aquí agregados, que se definen como un material con tamaños de partículas que superan las 100 micrómetros, preferiblemente 250 micrómetros, con una parte que supera las 500 micrómetros.

Después de la etapa de mezcla, puede ser necesario deshidratar o secar, dependiendo del contenido de agua en la etapa de mezcla. Esto puede ocurrir, pero sin limitación, mediante una prensa de filtro, un filtro de tambor, un filtro de correa u otras configuraciones similares, seguidas de cualquiera de los métodos de secado conocidos. Esta etapa produce la consistencia adecuada para la siguiente etapa, la de conformar.

En la variable de proceso en la que la deshidratación o el secado preceden a la etapa de mezcla, se utilizan aparatos similares a los descritos anteriormente. En este proceso, la solución alcalina se introduce mientras se mezcla.

En una realización, la etapa que sigue se refiere a un proceso de conformación semiseca. En este enfoque, la mezcla que se ha obtenido anteriormente se seca hasta un nivel de agua que no supera el 10 % en peso, se muele y luego se prensa en una prensa hidráulica o mecánica. Se puede introducir agua o solución alcalina adicional mientras se mezcla, preferiblemente mediante boquillas pulverizadoras. En otra realización, la etapa que sigue se refiere a un proceso de conformación semilíquida. En este enfoque, la mezcla que se ha obtenido anteriormente se seca hasta un nivel de agua que no supera el 30 % en peso y, a continuación, se funde, se extruye o se prensa en una prensa vibratoria. Se puede introducir agua o solución alcalina adicional mientras se mezcla. En las dos realizaciones mencionadas anteriormente, la conformación puede tener lugar mediante cualquiera de las técnicas establecidas en los campos de la conformación del hormigón, la conformación de cerámica y la conformación de agregados, tal como mediante las denominadas mezcladoras intensivas, y no se limita a las mencionadas anteriormente.

En las dos realizaciones mencionadas anteriormente, se siguen los principios del diseño del hormigón de ultra alta resistencia, por ejemplo, se excluyen los agregados gruesos y la distribución del tamaño de las partículas se diseña de manera que se logre un alto empaquetamiento de partículas. En ciertas realizaciones, pueden usarse una o más cargas reactivas finas y/o ultrafinas que tienen un tamaño de partícula de entre aproximadamente 1 y 100 µm, mientras que en otras realizaciones, pueden usarse rellenos submicrónicos con un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 0,05 y aproximadamente 5 µm.

El material resultante se cura posteriormente a temperatura y presión elevadas. Esto ocurre en un recipiente de autoclave. La temperatura oscila entre 70 °C y 350 °C o 90 °C y 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C y la presión oscila entre más de 1 bar y 500 bar. Como atmósfera en el autoclave, una concentración de CO₂ > 0,1 % en volumen será satisfactoria.

En el presente estudio se demostró que se pueden sintetizar polímeros inorgánicos estables con propiedades mecánicas prometedoras a partir de bauxita y residuos de bauxita. El activador alcalino disuelve en condiciones hidrotérmicas los hidratos de alúmina, los silicatos reactivos y el cuarzo, lo que lleva a la liberación de especies reactivas de aluminatos y silicatos que forman polímeros inorgánicos densos. Los productos de reacción son amorfos en términos de estructura cristalina y comprenden zeolitas, tales como analcima, y/o carbonatos, tales como cancrinita.

El proceso descrito permite el uso de materias primas que están disponibles en las plantas de alúmina. Las bauxitas de baja calidad y alto contenido de sílice que no son adecuadas para la producción de alúmina son las preferidas como precursoras en ese contexto. Además, el residuo de bauxita ha demostrado su potencial para dar polímeros inorgánicos. Las adiciones opcionales, como arcillas o arena, incluso mejoran las propiedades mecánicas de los materiales producidos.

En el presente documento se describe un polímero inorgánico que carece de fluoruro o que comprende solo una traza de fluoruro, por ejemplo, menos del 0,1 % en peso de fluoruro y comprende menos del 10 o menos del 15 % en peso de diáspora [(α-AIO(OH))] y menos del 10 o menos del 15 % en peso de boehmita (o böhmite) [γ-AIO(OH)] o no comprende

diáspora y/o no contiene boehmita. Esto se puede obtener modificando un precursor mediante activación alcalina, moldeando por presión y curado a una temperatura de baja temperatura entre 70 y 350 °C o 90 a 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C, en la que el precursor comprende minerales de gibbsita (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) y en la que esta gibbsita se encuentra en una cantidad superior al 2 % en peso, entre el 5 y el 80 % en peso, entre el 10 hasta aproximadamente el 70 % en peso, o entre el 20 y aproximadamente el 60 % en peso, del precursor y que el polímero inorgánico tenga una resistencia a la compresión de entre 0,5 MPa y 150 MPa o entre 15 y 90 MPa, entre 19 MPa y 81 MPa, entre 28 MPa y 72 MPa o entre 36 MPa y 64 MPa. Dicho polímero inorgánico se puede lograr con el proceso anterior sin la necesidad de someterlo al cizallamiento. El material se puede producir en monolitos no calcinados.

Los polímeros inorgánicos descritos en la presente descripción comprenden cualquiera del grupo que consiste en anatasa, rutilo, gibbsita, hematita, goetita, caolinita y cuarzo o una combinación de los mismos o se caracterizan porque comprenden anatasa, rutilo, hematita, caolinita y cuarzo, por ejemplo, comprenden anatasa y rutilo **cada uno independientemente del otro** en una cantidad entre el 0 % en peso y el 2,00 % en peso, el 0,5 % en peso 1,50 % en peso o de 0,75 a 1,25 % en peso, hematita y goetita **cada una independientemente una de la otra** en una cantidad entre el 0 % en peso y el 60 % en peso, 15 % en peso a 40 % en peso, 16 % en peso a 30 % en peso o 16,5 % en peso a 25 % en peso, caolinita en una cantidad entre 0 % en peso y 15 % en peso, 3 % en peso a 14 % en peso, 5 % en peso a 13 % en peso, 7 % en peso a 12 % en peso o 9 % en peso a 11 % en peso, cuarzo en una cantidad entre 0 % en peso y 20 % en peso, 3 % en peso a 15 % en peso, del 5 % en peso al 14 % en peso, del 7 % en peso al 13 % en peso, del 8 % en peso al 12 % en peso o del 9 % en peso al 11 % en peso, comprende sustancias amorfas en una cantidad entre el 3 y aproximadamente el 50 % en peso o entre el 3 y aproximadamente el 30 % en peso. Además, los polímeros inorgánicos descritos en la presente descripción tienen una composición química normalizada del precursor que comprende óxidos y en el intervalo de 0-60 o 1-60 % en peso de Fe_2O_3 , 5-80 % en peso de Al_2O_3 , 0-20 % en peso de SiO_2 , 0-20 % en peso de TiO_2 , 0-20 % en peso de Na_2O , 0-15 % en peso CaO , como puede analizarse mediante la composición química normalizada del precursor o el polímero inorgánico se define o se puede definir mediante un espectrómetro XRF dispersivo en longitud de onda secuencial, para por ejemplo, un espectrómetro XRF automático de dispersión de longitud de onda secuencial PW 2400 y un análisis adicional del software Uniquant 5.

Se parte ventajosamente de una mezcla de minerales precursores que proviene total o parcialmente de una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca, por ejemplo, una roca del grupo que consiste en granito, gneis y basalto, por ejemplo, de una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca sin aditivos adicionales; una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca sin aditivos adicionales distintos de la caolinita en un intervalo del 0 al 40 % en peso o del 5 al 15 % en peso o una mena de mineral, un mineral de origen natural o una roca sin aditivos adicionales distintos de las arcillas cerámicas o la arcilla mineral en un intervalo del 0 al 40 % en peso o del 5 al 15 % en peso.

En otra realización ventajosa de los métodos de la invención, la composición mineral precursora utilizada en la presente descripción tiene un tamaño de partícula inferior a 10 μm , preferiblemente entre 0,001 μm y 1000 μm , preferiblemente la composición del mineral precursor comprende menos del 15 % en peso de diáspora [$(\alpha\text{-AlO}(\text{OH}))$] y/o menos del 15 % en peso de boehmita (o böhmite) [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$], la composición del mineral precursor comprende menos del 0,01 % en peso de humo de sílice o no comprende humo de sílice y/o La composición del mineral precursor comprende menos del 0,01 % en peso del vidrio soluble o no comprende el vaso soluble y/o el polímero inorgánico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición del mineral precursor comprende menos del 0,01 % en peso de fluoruro o no comprende fluoruro y/o la composición del mineral precursor no comprende diáspora [$(\alpha\text{-AlO}(\text{OH}))$] y/o boehmita.

Se descubrió que la pérdida por ignición o sustancias volátiles de dicho precursor adecuado descrito anteriormente estaba en el intervalo del 1 al 50 % en peso, del 3 al 30 % en peso o del 3 al 40 % en peso, tal como se define o puede definirse mediante un análisis termogravimétrico llevado a cabo a una temperatura entre 25 °C y 1000 °C, por ejemplo mediante un instrumento de análisis termogravimétrico SDT Q600. Se podría caracterizar que las sustancias amorfas comprenden entre, aproximadamente, del 0 % en peso al 50 % en peso, del 3 al 50 % o del 5 % en peso al 15 % en peso o del 5 % en peso al 30 % en peso.

La presente invención se refiere a un método de fabricación adecuado. En una realización particular, el precursor se ha conformado en prensa a una presión de al menos 20 MPa; el precursor se ha conformado en prensa a una presión en el intervalo de 40 a 60 MPa y el tiempo de prensado es de entre 20 segundos y 10 minutos, entre 25 segundos y 8 minutos, entre 30 segundos y 6 minutos, durante un tiempo entre 35 segundos y 4 minutos o entre 40 segundos y 2 minutos.

La presente descripción también establece que el polímero inorgánico descrito en la presente descripción se puede obtener a partir de un precursor alcalino activado y prensado que se ha curado hidrotérmicamente a una temperatura entre 70 °C y 350 °C, 90 a 350 °C, entre 200 °C y 280 °C, entre 210 °C y 270 °C, o entre 215 °C y 265 °C, por lo que la presión de conformación estuvo entre 20 y 80 MPa, 30 a 70 MPa o 40 a 60 MPa y la activación alcalina se realiza mediante una solución alcalina compuesta de hidróxidos de Na y/o K y/o Ca, silicatos, sulfatos, sulfuros, sulfitos, carbonatos y mezclas de ellos. En la solución mencionada anteriormente, la concentración de sodio en la solución varía de 0,5 a 28 mol/l y la concentración de potasio en la solución varía de 0,5 a 22 mol/l, la relación total de $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ está en el intervalo de 0 a 4 y de $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ está en el intervalo de 5-200 o 5-30.

El polímero inorgánico obtenido en la presente solicitud puede usarse además para construcción, edificación, construir puentes y soportar una estructura.

Ejemplos

Ejemplo 1: métodos experimentales

Materiales

Una de las materias primas utilizadas en este estudio fue la bauxita gibbsítica. Después del secado, se molió en un molino de bolas (Retsch PM400) para que pasara un tamaño de malla de 160 μm .

Además, se usó una suspensión de BR gibbsítica. Antes del procesamiento adicional, la suspensión se filtró al vacío (por debajo de 45 μm) y la torta obtenida se secó durante 48 h a 105 °C y se molió en un molino de discos (Fritsch Pulverisette) para romper los aglomerados.

En este estudio se utilizaron dos tipos de arcillas, una arcilla industrial y un caolín natural, originarias de un depósito en el suroeste de Inglaterra. Ambas arcillas se secaron durante 48 h a 105 °C. La arcilla industrial se molió por debajo de <160 μm utilizando un molino de disco vibratorio (Retsch RS200).

Ejemplo 2: Caracterización de materias primas

La composición química de las materias primas mencionadas anteriormente se midió usando un espectrómetro XRF automático de dispersión de longitud de onda secuencial PW 2400 (Phillips) y se analizó con el software Uniquant 5 (Omega Data Systems BV). Se registraron difractogramas de rayos X para determinar la composición mineralógica utilizando un D2 Phaser (Bruker AXS) y el software DiffracPlus EVA en combinación con los datos de la base de datos ICCD-PDF-2. El análisis termogravimétrico, TGA (medición del cambio de peso) se llevó a cabo hasta 1000 °C utilizando un SDT Q600 (TA Instruments) para determinar la pérdida por ignición.

Ejemplo 3: Preparación de mezclas de precursores sólidos y soluciones de activación a base de Na

Se prepararon cinco mezclas diferentes que comprendían diferentes fracciones de bauxita gibbsítica, BR gibbsítica, arcilla industrial y caolín (Tabla 1). Los ejemplos que usan solo la composición A no están de acuerdo con la invención.

Tabla 1. Composiciones de mezcla probadas.

Mezcla		A	B	C	D	E
bauxita gibbsítica	% en peso	100	-	10	-	-
RB gibbsítica	% en peso	-	100	90	90	90
arcilla industrial	% en peso	-	-	-	10	-
Caolín	% en peso	-	-	-	-	10

Las muestras se mezclaron en etanol usando un agitador Turbula (WAB, Suiza). Antes del procesamiento adicional, el etanol se retiró por evaporación al vacío.

Se prepararon dos tipos diferentes de activadores para investigar la posible influencia en las características de los productos posteriores. La solución alcalina I se preparó mezclando una solución de silicato de sodio al 70 % en peso (m $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 3,3, 65 % H_2O) y 30 % en peso de NaOH (16 M). La relación total de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 1,4 y de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ = 13.

La solución II se preparó mezclando una solución de silicato de sodio al 70 % en peso (m $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 3,3, 65 % H_2O) con un 30 % en peso de NaOH (8 M) dando como resultado $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 1,8 y de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ = 18,4.

Ejemplo 4: Producción de materiales poliméricos inorgánicos

Para la producción de las muestras, las mezclas secas se tamizaron primero a <120 μm y posteriormente se mezclaron con la solución alcalina I según una relación de solución a sólido de 0,2. La homogeneización se llevó a cabo usando un mezclador manual eléctrico durante 5 minutos en total. Los aglomerados que se formaron se rompieron en el medio para garantizar una distribución homogénea de la solución. Las pastas secas se introdujeron en moldes metálicos (dimensiones: 2x2x8 cm ⁽³⁾) y se prensaron (prensa hidráulica: Carver, Inc., EE. UU.) manteniendo una presión de 19 MPa, 50 MPa o 192 MPa durante 1 minuto. La elección de prensar las muestras para darles forma reduce la necesidad de solución alcalina en comparación con las pastas moldeables. Potencialmente, se puede lograr un bajo grado de porosidad, un mayor grado de reacción y, por lo tanto, productos más estables en comparación con la colada. Los artículos prensados se sometieron posteriormente a curado durante 24 h en condiciones hidrotérmicas utilizando una celda de autoclave llena de agua destilada.

que se colocó en un horno de laboratorio. Se examinaron diferentes temperaturas y, por lo tanto, regímenes de presión. En la Tabla 2 se enumeran una recopilación de las muestras producidas, la presión de moldeo y la temperatura de curado.

Tabla 2. proporciona las muestras de ladrillo producidas y la presión de moldeo y la temperatura de curado aplicadas (solución alcalina I).

Presión de conformación	Temperatura	A	B	C	D	E
19 MPa	220 °C	-	B1	C1	D1	E1
10	260 °C	-	-	C2	-	-
50 MPa	220 °C	-	-	-	D2	E2
	260 °C	-	B2	C3	D3	-
15	192 MPa	220 °C	A1	-	-	-
	260 °C	A2	-	-	-	-

Para la mezcla seca C, se produjeron muestras adicionales usando la solución alcalina II aplicando una presión de conformación de 50 MPa y una temperatura de curado de 260 °C.

Tras la duración del curado de 24 h, se dejó que las muestras se enfriaran lentamente para suprimir la formación de grietas debido a un choque térmico. Después de retirarlas de la celda del autoclave, las muestras de cada tipo de muestra se hirvieron durante 3 h en agua para investigar visualmente su estabilidad en el agua.

Ejemplo 5: Caracterización de materiales poliméricos inorgánicos

La resistencia a la compresión de las muestras producidas se probó en un Instron 5985 (célula de carga de 100 kN), aplicando una velocidad de cruceta de 2 mm/min. Se midieron cuatro muestras para cada tipo de muestra.

Las muestras seleccionadas se analizaron mediante difracción de rayos X como se describe en "Caracterización de materias primas" y se compararon con los espectros de las mezclas secas respectivas. Las muestras se analizaron adicionalmente usando espectroscopía RMN MAS de ²⁷Al.

Ejemplo 6: Caracterización de materias primas

Como era de esperar, la bauxita se compone principalmente de alúmina, una cantidad sustancial de óxido de hierro junto a la sílice y una pequeña cantidad de titanio (Tabla 3).

Tabla 3. Composición química normalizada de la bauxita gibbsítica y pérdida por ignición.

Óxido	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	LOI
% en peso	71	17	9	2	28

La composición mineralógica y el difractograma registrado de la bauxita gibbsítica se muestran en la Figura 1.

El residuo de bauxita gibbsítica está dominado por el Fe₂O₃ y todavía hay un contenido relativamente alto de alúmina no digerida, además de sílice, titanio y óxido de sodio y calcio menores (Tabla 4).

Tabla 4. Composición química normalizada de la BR gibbsítica y pérdida por ignición.

Óxido	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	Otros	LOI
% en peso	49	17	10	9	8	6	< 1	10

En cuanto a la mineralogía, las fases principales son la hematita (25 % en peso) y la goetita (19 % en peso), seguidas de la cancrinita (12 % en peso), la gibbsita (5 % en peso), la katoita (4 % en peso), el rutilo (1 % en peso), el cuarzo (1 % en peso) y la boehmita (2 % en peso), junto a las fases amorfas.

La arcilla industrial se caracteriza por un alto contenido de sílice y alúmina (Tabla 5), lo que también se refleja en la composición mineralógica con cuarzo (51 % en peso), micas (17 % en peso), arcillas 1:1 (15 % en peso) y arcillas 2:1 (7 % en peso) junto a calcita (9 % en peso) y rutilo (1 % en peso).

Tabla 5. Composición química de la arcilla industrial.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	LOI
% en peso	75	16	6	2	1	1	8,5

5 El caolín se compone principalmente de caolinita (68 % en peso) y arcillas 2:1 (21 % en peso), junto con el K-feldespato (8 % en peso) y el cuarzo (3 % en peso). Por lo tanto, su química está dominada por la sílice (57 % en peso) y la alúmina (38 % en peso) con cantidades menores de K₂O (3 % en peso) y Fe₂O₃ (1 % en peso).

10 Ejemplo 7 Caracterización de los productos de reacción

Los materiales sintetizados eran todos estables en agua después de hervir en agua durante 24 h.

Ejemplo 8. Propiedades mecánicas

15 Las propiedades mecánicas de las muestras ensayadas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resistencia a la compresión en mpa para las muestras analizadas (solución alcalina I).

Presión de conformación	Temperatura	A	B	C	D	E
19 MPa	220 °C	-	19,5 ± 1,4	17,4 ± 2,6	27,9 ± 0,5	25,0 ± 2,0
	260 °C	-	-	16,5 ± 0,5	-	-
50 MPa	220 °C	-	-	34,5 ± 4,1	51,4 ± 3,7	66,3 ± 17,1
	260 °C	-	20,0 ± 0,2	32,3 ± 1,5	29,6 ± 8,1	-
192 MPa	220 °C	80,0 ± 8,2	-	-	-	-
	260 °C	60,2 ± 5,0	-	-	-	-

30 Las resistencias a la compresión de la mezcla C, preparada con la solución alcalina II, la presión de conformación de 50 MPa y la temperatura de curado de 260 °C, muestran valores similares a los de las muestras activadas con la solución alcalina I, alcanzando 36,4 ± 0,9 MPa.

35 Todas las mezclas probadas han demostrado su idoneidad como materiales precursores para materiales poliméricos inorgánicos con resistencias adecuadas para una variedad de aplicaciones. Cuanto mayor sea el contenido de sílice reactiva en el material precursor, mayor será la resistencia a la compresión del producto final. La mayor resistencia a la compresión se logra en la muestra de Al, pero debe tenerse en cuenta que se aplicó una presión de conformación más alta para esa mezcla.

40 Ejemplo 9. Difracción de rayos X

En las figuras 2-4, los escaneos de XRD representativos de los productos de reacción se comparan cualitativamente en el intervalo de 10 a 35 °2θ con el precursor seco respectivo.

45 La figura 2 indica que los cambios entre la mezcla precursora B y la IP B2 se concentran principalmente en las fases cancrinita, gibbsita, cuarzo y katoíta. Tras el curado hidrotérmico, no se detectan gibbsita ni cuarzo y, además, la intensidad de los picos de katoíta disminuye significativamente, lo que sugiere la disolución de estas fases tras el proceso de esterilización en autoclave. Las intensidades de los picos de cancrinita aumentan y aparecen picos de pectolita.

50 Se puede observar una tendencia similar en los precursores C e IP C3 (Figura 3), donde las intensidades de cancrinita aumentaron, mientras que los picos de gibbsita y cuarzo desaparecieron. A diferencia del sistema B, las intensidades de la boehmita aumentaron mientras que la katoíta permaneció constante.

55 En el sistema D (Figura 4), se puede observar un aumento de la cancrinita y la boehmita después de la activación, mientras que la gibbsita vuelve a consumirse. Además, se forman las fases de zeolita analcima y gismondina.

Los datos de XRD sugieren que la gibbsita, presente en el BR y la bauxita, se digiere durante el tratamiento en autoclave liberando aluminatos en la solución porosa o deshidratándose hasta convertirse en boehmita. La intensidad máxima de la cancrinita aumenta en todas las muestras, lo que sugiere la formación de cancrinita en todas las muestras investigadas. En el presente caso, la formación de cancrinita puede explicarse posiblemente por la liberación de especies de aluminato (procedentes de la disolución de la gibbsita), silicatos (de la solución de activación o disolución de cuarzo) y sodio de la solución de activación. Se cree que la formación de las fases cristalinas, tales como las zeolitas (es decir, analcima y gismondina), y las estructuras potencialmente amorfas son responsables del endurecimiento y el desarrollo de la resistencia en los materiales curados hidrotérmicamente.

65

Estos hallazgos concuerdan con los datos de RMN MAS de ^{27}Al de los precursores C y D y sus respectivos IP (C3 y D3) (Figura 5 y Figura 6). En ambas muestras se observa un cambio del aluminio predominantemente octaédrico (con un máximo de 9 ppm) procedente de la gibbsita, la caolinita, a 61,0 ppm, lo que muestra una transformación de fase en fases de zeolita, cancrinita y, potencialmente, un polímero inorgánico amorfo. El pico restante a 9,3 ppm en la muestra C3 puede deberse a la formación de boehmita y/o diáspora, ambas con aluminio en configuración octaédrica.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un objeto de polímero inorgánico a partir de un precursor en donde el precursor comprende un residuo que contiene gibbsita del proceso de Bayer o un residuo que contiene gibbsita procesado térmicamente del proceso de Bayer, en donde el precursor está exento, o comprende menos del 0,01 % en peso, de una o más especies seleccionadas del grupo que consiste en escoria granulada molida de alto horno, escoria de horno de oxígeno básico, relaves de caolín, ganga de carbón y humo de sílice, comprendiendo el método las etapas de:
 - activar alcalinamente dicho precursor,
 - mezclar el precursor,
 - conformar el precursor mezclado y
 - curar hidrotérmicamente el precursor conformado a una temperatura entre 70 °C y 350 °C, y a una presión superior a 1 bar e inferior a 500 bar, de forma que el precursor comprenda hasta un 40 % en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en arena de cuarzo, sílice precipitada, arcilla natural, arena calcárea, arcilla activada térmicamente, arcilla activada químicamente, arcilla activada mecánicamente, cenizas volantes de carbón bituminoso, carbón subbituminoso o lignito, polvo de precipitación electrostática que contiene gibbsita (polvo ESP), torta de sal de aluminio, escoria de aluminio procesada, CaCO_3 , CaO y Ca(OH)_2 , silicato monocálcico, dicálcico y tricálcico, escoria metalúrgica, cemento mezclado EN 197-1, polvo de horno de cemento, vidrio de sosa, cal y sílice u otras composiciones de vidrio, residuos de bauxita procesados térmicamente y escoria vítrea.
2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho residuo que contiene gibbsita comprende gibbsita en una cantidad superior al 2 % en peso.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el precursor comprende además gibbsita que contiene bauxita o gibbsita procesada térmicamente que contiene bauxita.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el precursor consiste en un mineral de origen natural, en una roca o en un residuo de un mineral sometido al proceso Bayer.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el precursor contiene menos del 15 % en peso de diáspora [$\alpha\text{-AlO(OH)}$] y menos del 15 % en peso de boehmita [$\gamma\text{-AlO(OH)}$].
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición química normalizada del precursor, tal como se deduce mediante el análisis de fluorescencia de rayos X, comprende los siguientes elementos, expresados como óxidos: 1-60 % en peso de Fe_2O_3 , 5-80 % en peso de Al_2O_3 , de 0 a 50 % en peso de SiO_2 , 0-25 % en peso de TiO_2 , 0-20 % en peso de Na_2O , 0-20 % en peso de CaO .
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la pérdida por ignición o sustancias volátiles del precursor está en el intervalo del 1 al 40 % en peso, según se determina mediante un análisis termogravimétrico llevado a cabo a una temperatura entre 25 °C y 1000 °C.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la activación alcalina es inducida por una solución alcalina, seleccionada de uno o más del grupo que consiste en hidróxidos, silicatos, sulfatos, sulfuros, sulfitos, carbonatos de Na y/o K y/o Ca, licor de Bayer agotado, solución de aluminato de Na, el componente líquido de la suspensión de residuos de bauxita.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la activación alcalina se realiza mediante una solución alcalina que tiene una concentración equivalente de 0,5 a 28 mol/l para el NaOH y una concentración equivalente de 0,5 a 22 mol/l para el KOH, o en donde la activación alcalina se realiza mediante una solución que tiene una relación molar total de $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ en el intervalo de 0 a 4 y de $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ en el intervalo de 5-200 o 5-30.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la conformación se realiza mediante colada en un molde, seguida opcionalmente de vibración, con una presión de conformación que no supera los 5 MPa, en donde la conformación del precursor mezclado activado por álcali se realiza mediante conformación por presión entre 5 y 80 MPa, o en donde la conformación del precursor mezclado activado por álcali se realiza durante un tiempo entre 1 segundo y 10 minutos.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, mediante el cual el curado hidrotérmico se realiza a una temperatura entre 90 °C y 350 °C.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde:

el precursor no comprende o comprende menos del 0,01 % en peso de silicato de sodio o potasio soluble en agua, o
 en donde el precursor no comprende o comprende menos del 0,1 % en peso de fluoruro o en donde el precursor está exento o comprende menos del 0,01 % en peso de una o más especies más seleccionadas del grupo que consiste en escoria de alto horno granulada molida, escoria de horno de oxígeno básico, relaves de caolín y ganga de carbón.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además fibras en un intervalo del 0,05 al 0,3 % en peso del precursor.

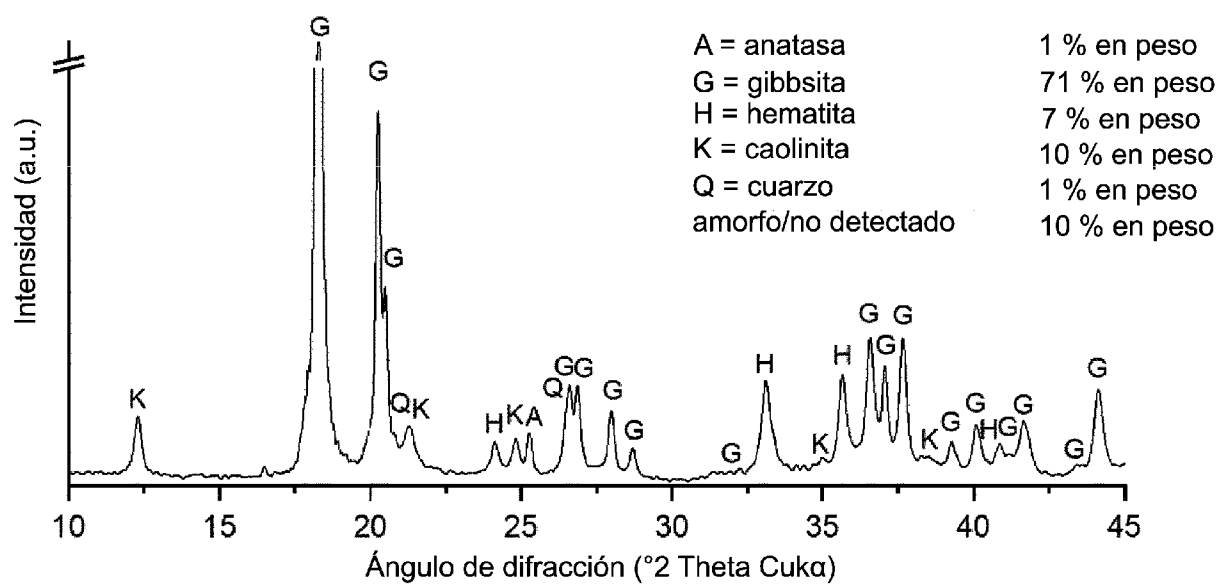


Figura 1

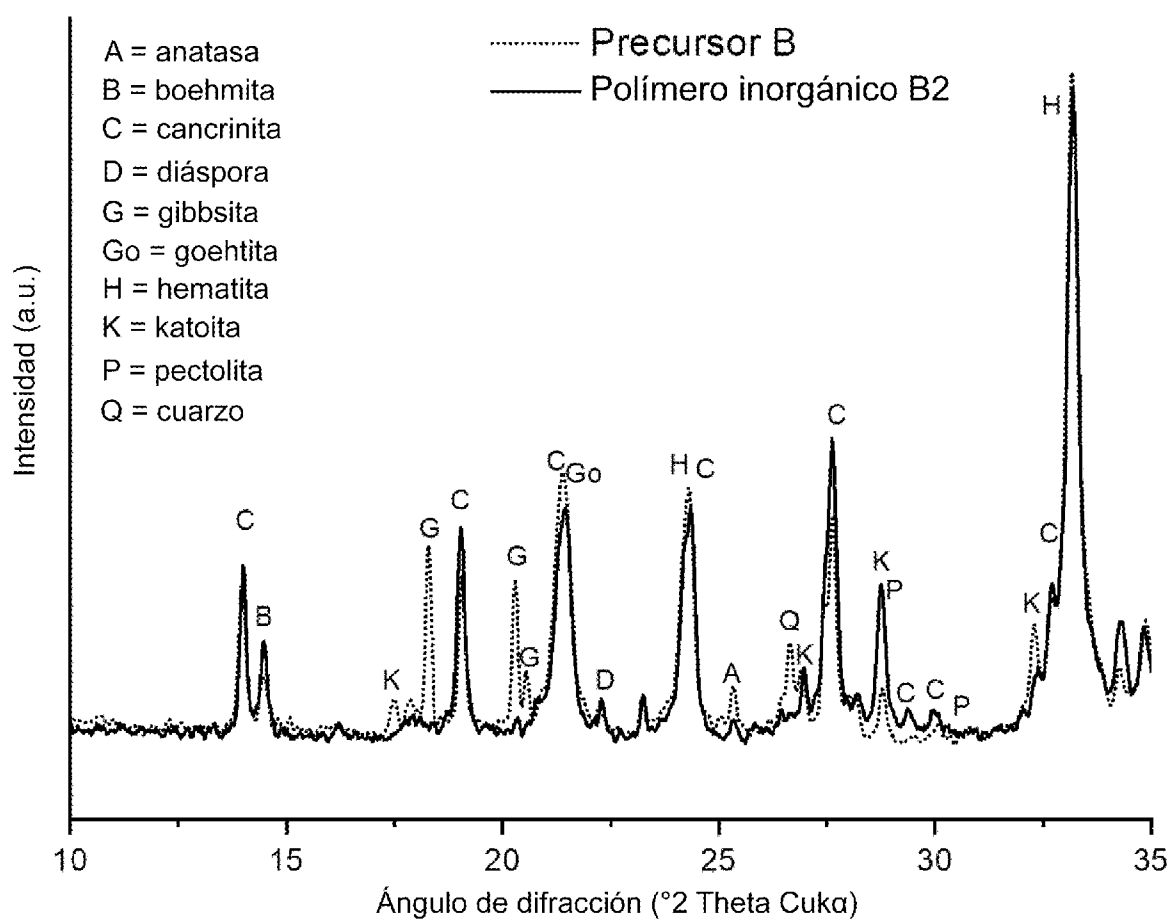


Figura 2

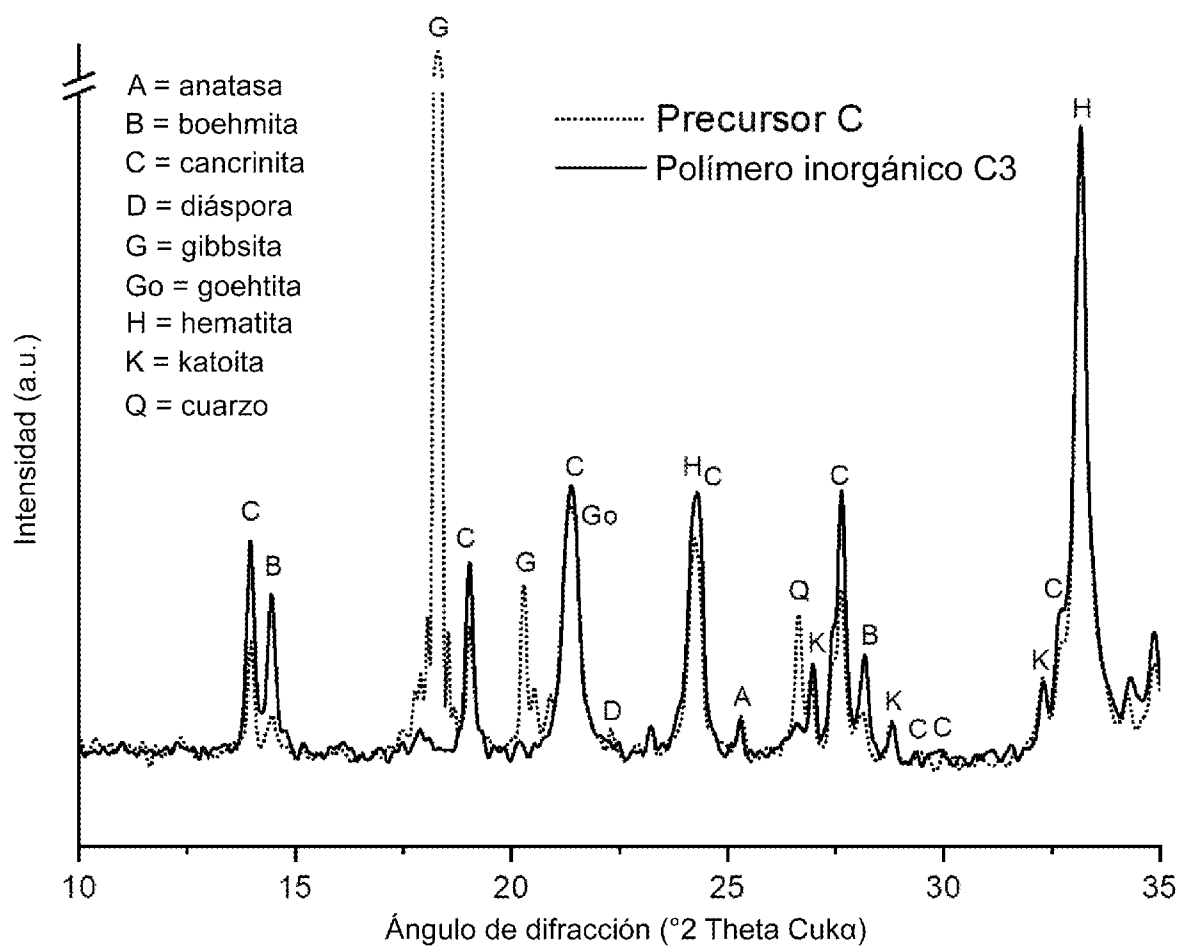


Figura 3

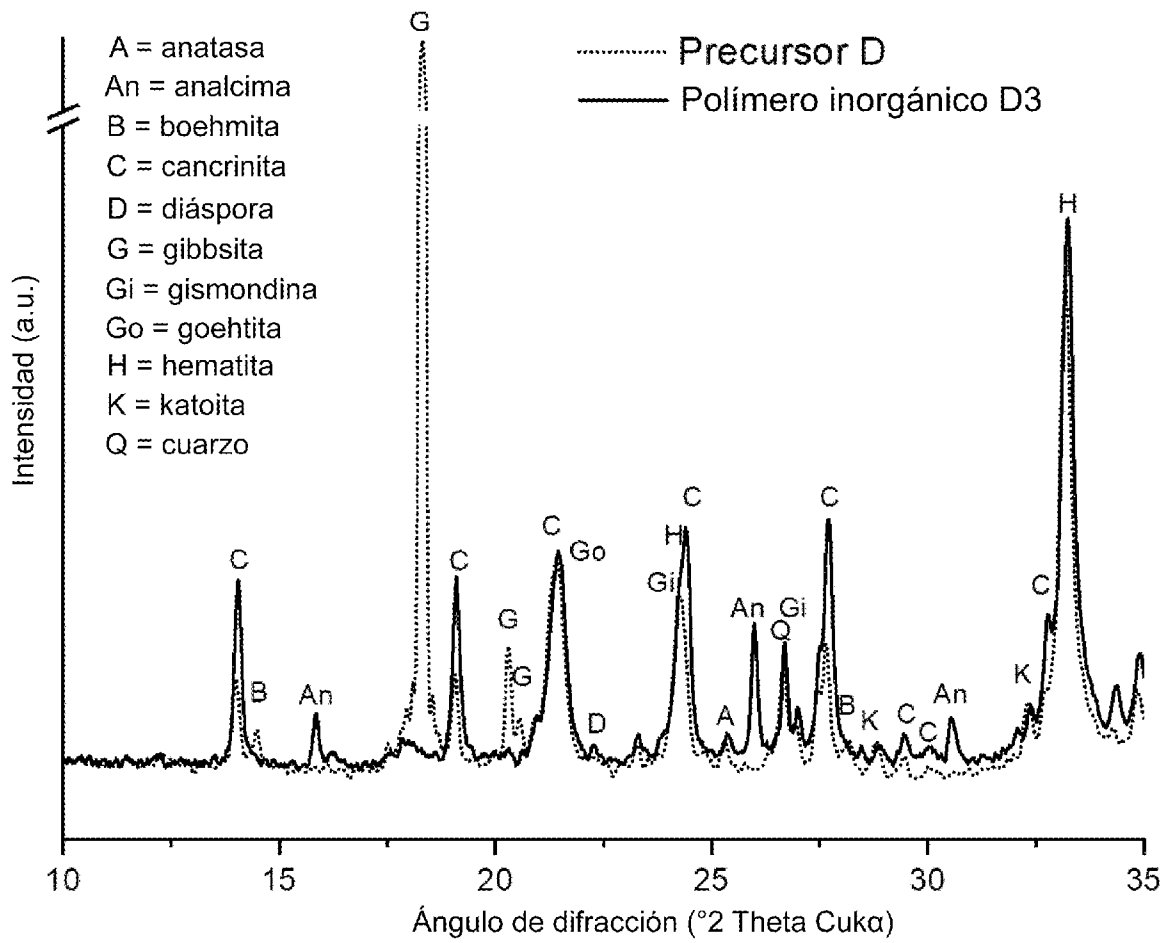


Figura 4

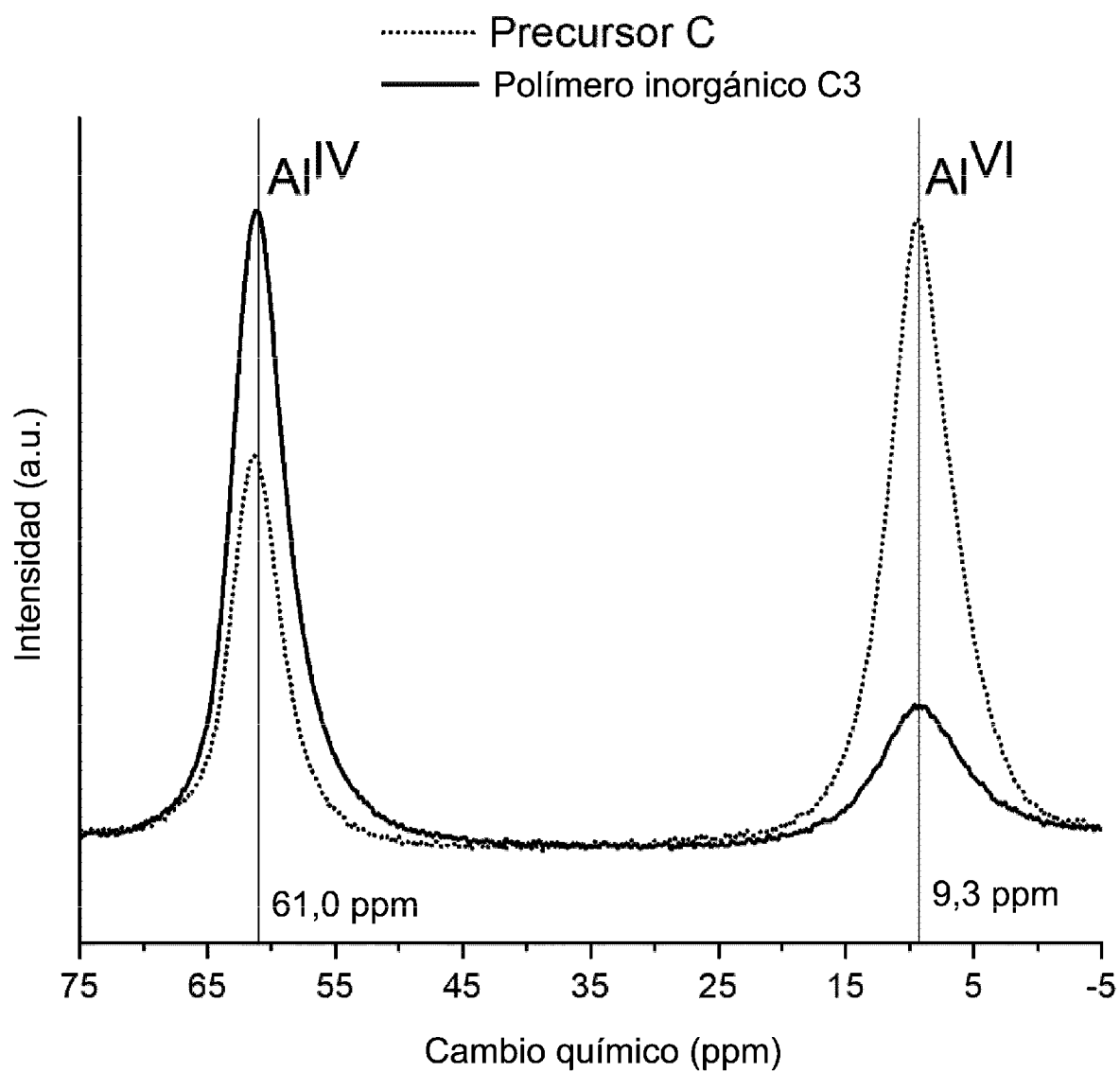


Figura 5

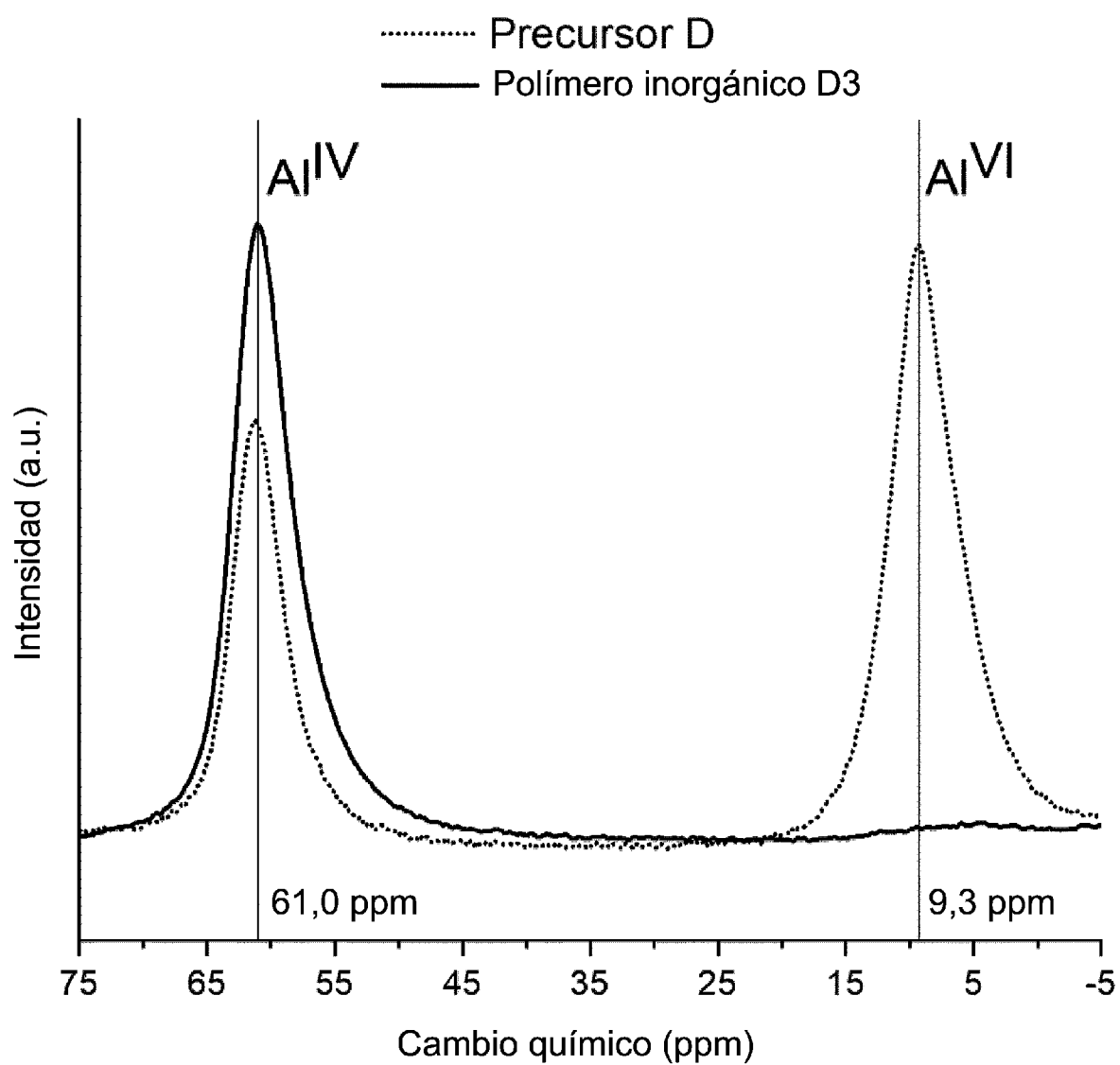


Figura 6