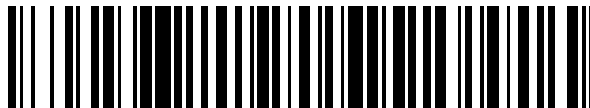


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 250**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 33/36</b>	(2006.01)
<b>C05D 1/04</b>	(2006.01)
<b>C01B 33/26</b>	(2006.01)
<b>C05D 3/00</b>	(2006.01)
<b>C05D 5/00</b>	(2006.01)
<b>C05D 9/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2018 PCT/US2018/014285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18136667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2018 E 18741131 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022 EP 3571159**

54 Título: **Material que libera potasio**

30 Prioridad:

**18.01.2017 US 201762447657 P**

**16.06.2017 US 201762520976 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2022**

73 Titular/es:

**MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY (50.0%)**

**77 Massachusetts Avenue**

**Cambridge, MA 02139, US y**

**ADVANCED POTASH TECHNOLOGIES LTD**

**(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CICERI, DAVIDE;**

**DE OLIVEIRA, MARCELO;**

**ALLANORE, ANTOINE;**

**CHEN, DENNIS y**

**CLOSE, THOMAS C.**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

ES 2 927 250 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material que libera potasio

5 **Estado de la técnica**

Los minerales, incluyendo aquellos que liberan potasio, sílice y otras sales solubles, son útiles para una variedad de fines. Por ejemplo, las fuentes de potasio soluble (potasa) son útiles para sostener la agricultura productiva, particularmente en regiones tropicales, donde grandes poblaciones dependen del suelo con poca fertilidad.

10 El documento US 2014/345348 se refiere a una fuente de iones de metal alcalino con un índice moderado de liberación de iones y divulga una composición que comprende una fase de K-feldespatos en una cantidad de aproximadamente el 66,5 % en peso y una fase de hidrato de silicato cálcico que comprende al menos una fase seleccionada del grupo que consiste en una fase de hidrato de silicato dicálcico, una fase de tobermorita en una cantidad de al menos el 1 % en peso y una fase de hidrogránate.

15 Un artículo de R. Motlep *et al.* titulado "Mineral composition of Estonian oil shale semi-coke sediments", Oil Shale, 2007, vol. 24, n.º 3, páginas 405-422, divulga una composición que comprende una fase de K-feldespatos y una fase de silicato cálcico.

20 Un artículo de S. K. Liu *et al.* titulado "Hydrothermal decomposition of potassium feldspar under alkaline conditions" RSC Advances, vol. 5, n.º 113, 1 de enero de 2015, páginas 93301-93309, divulga estudios sobre la descomposición hidrotérmica del feldespatos potásico en condiciones alcalinas, su uso potencial como fertilizante, comprendiendo también tobermorita e indicando fertilizantes a base de K-feldespatos que comprenden zeolitas.

25 Un artículo de Youssef, H. *et al.* titulado "Synthesis of 11A Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment" Ceramics International, Elsevier, Ámsterdam, NL, vol. 36, n.º 1, 1 de enero de 2010, páginas 203-209, divulga la síntesis de tobermorita a partir de roca traquita que consiste en feldespatos alcalinos.

30 **Objeto de la invención**

De conformidad con la presente invención, se proporciona una composición, tal como se define en la reivindicación independiente 1 adjunta. Las realizaciones de la invención se definen en las reivindicaciones adjuntas dependientes de la reivindicación independiente 1. También se proporciona un método de corrección del suelo que comprende 35 añadir al suelo la composición definida en cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente. También se proporciona un fertilizante que comprende la composición definida en cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente. Se divulgan en el presente documento materiales que presentan propiedades beneficiosas en una amplia variedad de industrias y aplicaciones, incluyendo, pero sin limitación, fertilidad del suelo, corrección del suelo, materiales geopoliméricos, silicato de sodio, sílice coloidal y elaboración de cemento. En 40 algunas realizaciones, los materiales de la presente divulgación son materiales que liberan iones de metal (incluyendo metales alcalinos, tales como potasio, metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio, otros metales, tales como aluminio, y elementos adicionales, tales como silicio), que son, en algunos casos (por ejemplo, potasio, calcio, magnesio y/o silicio), adecuados para usar como, por ejemplo, fertilizantes en agricultura tropical. En algunos casos, tales materiales pueden proporcionar una alternativa a los fertilizantes conocidos, tales como, por 45 ejemplo, KCl.

Se han desarrollado varias vías de proceso para preparar materiales de acuerdo con la presente divulgación. Algunas de las vías de proceso consideran la ciencia del suelo y/o los principios económicos para reducir y/o evitar 50 exceso no deseado de especies solubles (por ejemplo, potasio), formación de desechos o subproductos y/o procesamiento y coste ambiental altos, superando así una o más desventajas que se pueden asociar a ciertos procesos conocidos, tales como ciertos procesos asociados a KCl. Además o como alternativa, las vías de proceso pueden ser de una naturaleza modular, lo que puede dar como resultado una adaptación directa a cualquiera de las aplicaciones mencionadas anteriormente.

55 Cuando se usan como fertilizante de potasio, los materiales, tal como se divulgan en el presente documento, pueden proporcionar un número de propiedades ventajosas, tales como: i) una liberación continuada y controlada de potasio para satisfacer las necesidades de cultivos en las diferentes etapas de crecimiento y evitar tanto la saturación abrupta del suelo como la lixiviación excesiva; ii) un efecto residual alto (por ejemplo, proporcionando un depósito de potasio disponible) que mejora la nutrición de las plantas sobre múltiples ciclos agronómicos; iii) la capacidad de 60 regular el pH del suelo a niveles óptimos para un cultivo y microbioma determinados; iv) suministros sinérgicos de micronutrientes (por ejemplo, magnesio); v) apoyar y mejorar la resistencia mecánica y la porosidad del suelo; vi) una capacidad de intercambio catiónico mejorada (CEC, por sus siglas en inglés); viii) un índice de salinidad bajo; ix) una potenciación de la capacidad de retención de agua (WHC, por sus siglas en inglés) y una capacidad de almacenamiento de carbón; x) un coste relativamente bajo; xi) un impedimento mínimo para la adopción por 65 agricultores; y/o xii) un proceso de elaboración respetuoso con el medio ambiente implementable a escala industrial y con recursos locales.

Algunos de los procesos de la presente divulgación usan cargas de alimentación, tales como sienita ultrapotásica (véanse, por ejemplo, las FIG. 1 y 2 para otros ejemplos no limitativos de minerales que portan K), CaO (incluyendo CaO en forma hidratada y en otras formas) y agua, que son abundantes y/o disponibles. Las sienitas ultrapotásicas se encuentran generalmente disponibles a nivel mundial en cantidades a granel y pueden constituir un recurso relativamente fácil de conseguir de K<sub>2</sub>O comparativamente económico. El CaO se puede obtener por tostación de piedra caliza en hornos giratorios y es una materia prima de varias industrias (por ejemplo, vidrio y cemento), muchos de los cuales operan en base a costes y logística ya optimizados. La dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y otro material que contiene calcio son también alternativas viables. En algunas realizaciones, la presente divulgación proporciona el diseño y la configuración de reactores hidrotérmicos adecuados (por ejemplo, autoclaves).

La presente divulgación puede proporcionar procesos que son respetuosos con el medio ambiente debido a que pueden reducir (por ejemplo, minimizar) la formación de desechos y/o subproductos, particularmente en comparación con ciertas otras tecnologías de procesamiento donde la eliminación de residuos y agua residual salina junto con el uso de aditivos químicos, tales como agentes espumantes de alquilamina, dan como resultado un proceso que es menos respetuoso con el medio ambiente. Los materiales que se divulgan en el presente documento pueden ser, por ejemplo, aplicados directamente a suelos. En algunos casos, esto significa que el material modificado hidrotérmicamente que proviene de un mineral de carga de alimentación (por ejemplo, K-feldespatos) no requiere separación del resto del material sólido. El K-feldespatos, el hidrogranate y la tobermorita son fases minerales que se dan naturalmente, mientras que el hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  e hidrato de silicato cálcico no estequiométrico son componentes de hormigón, y no están considerados por plantear mayores peligros para el medio ambiente. Debido a que una porción del material de carga de alimentación inicial (por ejemplo, K-feldespatos) se puede convertir en nuevas fases minerales, los parámetros de proceso, tales como la temperatura de reacción ( $T$ ) y el tiempo de reacción ( $t$ ), se pueden seleccionar para minimizar la huella ambiental del proceso. Además, las emisiones de CO<sub>2</sub> debido al transporte se pueden reducir debido a que los materiales divulgados en el presente documento pueden ser elaborados localmente y a partir de recursos locales.

Los materiales (por ejemplo, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos) divulgados en el presente documento pueden tener valor para mejorar los mecanismos del suelo, por ejemplo, mejorando el espacio de los poros del suelo. Por ejemplo, la capacidad de retención de agua de suelos oxídicos es con frecuencia baja debido a la falta de mesoporos que son responsables de almacenar agua para la liberación a largo plazo. Sin embargo, el volumen ocupado por las partículas minerales divulgadas en el presente documento puede estar en un intervalo que sea adecuado para mejorar la población de mesoporos y reducir los índices de infiltración. Esto puede ser útil para reducir (por ejemplo, prevenir) la dispersión de coloides del suelo y/o para reducir (por ejemplo, prevenir) la dispersión de otros fertilizantes añadidos al suelo. Adicionalmente, se ha mostrado que las pastas solidificadas de hidrogranate fino e hidratos de silicato cálcico, tales como aquellas que componen al menos una porción de los materiales divulgados en el presente documento, pueden tener una resistencia a la flexión de 20 mPa, que es adecuada para mitigar la erosión y para promover la resistencia del suelo, sin proporcionar microagregados que sean demasiado grandes (>1 mm), para proporcionar índices de infiltración no deseados. Las sales de potasio convencionales (KCl o K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) generalmente no proporcionan tales mejoras a los mecanismos del suelo.

Los procesos descritos en el presente documento se pueden usar para producir materiales, tales como materiales modificados hidrotérmicamente secos que tienen propiedades de liberación de metales distintas, inesperadas y mejoradas (tal como se describe en el presente documento), en comparación con los materiales previamente conocidos.

La divulgación proporciona materiales, que incluyen materiales modificados hidrotérmicamente secos que proporcionan tanto una liberación inicial relativamente rápida de potasio como una liberación relativamente extendida de potasio. En algunos materiales, la liberación inicial de potasio (por ejemplo, tal como se mide de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de un minuto) puede ser más larga que la liberación extendida (por ejemplo, tal como se mide de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas). En general, se cree que la liberación extendida de potasio puede ser redistribuida entre varias fases formadas durante el procesamiento hidrotérmico y, por lo tanto, el potasio se puede liberar con un índice menor durante un período de tiempo más prolongado, en comparación con algunos materiales conocidos que se conocen. Los materiales modificados hidrotérmicamente secos de la presente divulgación pueden tener el beneficio adicional de liberar micronutrientes, tales como, por ejemplo, Si, Ca, Na y Mg, que también pueden ser útiles para el suelo infértil. Además, los materiales modificados hidrotérmicamente secos de la divulgación pueden tener niveles de alcalinidad que pueden reemplazar parcialmente la necesidad de añadir cal al suelo. Como tal, la mineralogía de los materiales modificados hidrotérmicamente secos de la presente divulgación pueden ser particularmente aptos para suelos tropicales.

En algunas realizaciones, una composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente o un material modificado hidrotérmicamente seco) comprende: una fase de K-feldespatos; y una fase de hidrato de silicato cálcico que comprende al menos una fase seleccionada entre fase de hidrato de silicato dicálcico, fase de tobermorita, y una fase de hidrogranate, en donde: la composición comprende del 1 % en peso al 65 % en peso de la fase de K-feldespatos; la composición comprende del 1 % en peso al 30 % en peso de la fase de hidrato de silicato cálcico; y se

## ES 2 927 250 T3

cumple al menos una de las siguientes condiciones: la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de hidrato de silicato dicálcico; la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de tobermorita; y la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de hidrogranate.

5 En algunas realizaciones, la composición comprende como máximo aproximadamente el 60 (por ejemplo, como máximo aproximadamente el 55, como máximo aproximadamente el 50, como máximo aproximadamente el 45, como máximo aproximadamente el 40, como máximo aproximadamente el 34,9, como máximo aproximadamente el 32,3) % en peso de la fase de K-feldespató y/o al menos aproximadamente el 5 (por ejemplo, al menos aproximadamente el 10) % en peso de la fase de K-feldespató.

10 En algunas realizaciones, la composición comprende al menos aproximadamente el 2 (por ejemplo, al menos aproximadamente el 3, al menos aproximadamente el 5, al menos aproximadamente el 10, al menos aproximadamente el 15, al menos aproximadamente el 20, al menos aproximadamente el 25) % en peso de la fase de hidrato de silicato cálcico y/o como máximo aproximadamente el 25 (por ejemplo, como máximo aproximadamente el 20, como máximo aproximadamente el 15) % en peso de la fase de hidrato de silicato cálcico.

15 En algunas realizaciones, la composición comprende la fase de tobermorita en una cantidad de al menos aproximadamente el 1 (por ejemplo, al menos aproximadamente el 2, al menos aproximadamente el 3, al menos aproximadamente el 4, al menos aproximadamente el 5, al menos aproximadamente el 6, al menos aproximadamente el 7, al menos aproximadamente el 8, al menos aproximadamente el 9, al menos aproximadamente el 10) % en peso y/o como máximo aproximadamente el 10 (por ejemplo, como máximo aproximadamente el 9, como máximo aproximadamente el 8) % en peso.

20 En algunas realizaciones, la composición comprende la fase de hidrogranate en una cantidad de al menos aproximadamente el 1 (por ejemplo, al menos aproximadamente el 5, al menos aproximadamente el 8, al menos aproximadamente el 9, al menos aproximadamente el 10, al menos aproximadamente el 11, al menos aproximadamente el 12, al menos aproximadamente el 13) % en peso y/o como máximo aproximadamente el 15 (por ejemplo, como máximo aproximadamente el 13,2, como máximo aproximadamente el 12,7, como máximo aproximadamente el 12, como máximo aproximadamente el 11, como máximo aproximadamente el 10, como máximo aproximadamente el 9, como máximo aproximadamente el 8, como máximo aproximadamente el 5, como máximo aproximadamente el 1) % en peso.

En algunas realizaciones, la fase de hidrogranate comprende plazolita o hidrogrosular.

35 En algunas realizaciones, la composición, además, comprende una fase amorfa.

En algunas realizaciones, la composición comprende como máximo aproximadamente el 51,1 (por ejemplo, como máximo aproximadamente el 50, como máximo aproximadamente el 49, como máximo aproximadamente el 48, como máximo aproximadamente el 47, como máximo aproximadamente el 46, como máximo aproximadamente el 45) % en peso de la fase amorfa y/o al menos aproximadamente el 18,2 % en peso de la fase amorfa.

40 En algunas realizaciones, la fase amorfa comprende una zeolita.

En algunas realizaciones, la fase amorfa comprende al menos un elemento seleccionado de sílice e hidratos de sílice cálcica.

En algunas realizaciones, la composición, además, comprende una zeolita.

50 En algunas realizaciones, la composición, además, comprende carbonatos.

En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de potasio de al menos 5.000 (por ejemplo, al menos aproximadamente 6.502, al menos aproximadamente 6.763, al menos aproximadamente 7.500, al menos aproximadamente 10.000, al menos aproximadamente 10.377, al menos aproximadamente 11.648, al menos aproximadamente 15.000) mg de potasio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M) y/o como máximo aproximadamente 15.000 mg de potasio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas.

60 En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de calcio de al menos 15 (por ejemplo, al menos aproximadamente 16, al menos aproximadamente 34, al menos aproximadamente 50, al menos aproximadamente 63, al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 250, al menos aproximadamente 315, al menos aproximadamente 355, al menos aproximadamente 500) mg de calcio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M) y/o como máximo aproximadamente 657 mg de calcio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas.

5 En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de aluminio de como máximo 50 (por ejemplo, como máximo aproximadamente 41, como máximo aproximadamente 40, como máximo aproximadamente 28, como máximo aproximadamente 25, como máximo aproximadamente 10) mg de aluminio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de aluminio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M).

10 En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de silicio de al menos 40 (por ejemplo, al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 500, al menos aproximadamente 1.000, al menos aproximadamente 1.388, al menos aproximadamente 1.500, al menos aproximadamente 1.652) mg de silicio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M) y/o como máximo aproximadamente 1.700 mg de silicio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas.

15 En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de sodio de al menos aproximadamente 6,2 (por ejemplo, al menos aproximadamente 6,4, al menos aproximadamente 10, al menos aproximadamente 15, al menos aproximadamente 20, al menos aproximadamente 30, al menos aproximadamente 40, al menos aproximadamente 50, al menos aproximadamente 60, al menos aproximadamente 70, al menos aproximadamente 80, al menos aproximadamente 90, al menos aproximadamente 100) mg de sodio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M) y/o como máximo aproximadamente 100 mg de sodio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas.

25 En algunas realizaciones, la composición (por ejemplo, un material modificado hidrotérmicamente seco) tiene una liberación de magnesio de al menos 5 (por ejemplo, al menos aproximadamente 7, al menos aproximadamente 10, al menos aproximadamente 20, al menos aproximadamente 30, al menos aproximadamente 40, al menos aproximadamente 50, al menos aproximadamente 75, al menos aproximadamente 100, al menos aproximadamente 500, al menos aproximadamente 1.000, al menos aproximadamente 2.000, al menos aproximadamente 5.000) mg de magnesio por kilogramo de la composición de acuerdo con el ensayo de liberación de magnesio de 24 horas (cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M).

35 En algunas realizaciones, la composición, además, comprende un material carbonoso. El material carbonoso puede comprender al menos un material seleccionado de  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

En algunas realizaciones, la composición comprende partículas agregadas que tienen un tamaño que va desde aproximadamente 100 micrómetros hasta aproximadamente 1.000 micrómetros.

40 En algunas realizaciones, la composición comprende partículas que tienen un área de superficie específica de acuerdo con el método BET que va desde aproximadamente 15,1 metros cuadrados por gramo hasta aproximadamente 46,9 metros cuadrados por gramo.

45 En algunas realizaciones, la composición tiene una distribución de tamaño de partícula que va desde aproximadamente 0,01 micrómetros hasta aproximadamente 100 micrómetros (por ejemplo, desde aproximadamente 0,1 micrómetros hasta aproximadamente 100 micrómetros).

En algunas realizaciones, la composición es de utilidad en la corrección del suelo.

50 En algunas realizaciones, un fertilizante comprende la composición que se divulga en el presente documento. El fertilizante puede ser, por ejemplo, un fertilizante de potasio, un fertilizante de calcio, un fertilizante de silicio, un fertilizante de sodio y/o un fertilizante de magnesio. El fertilizante puede ser un fertilizante de nutrientes múltiples.

#### **Descripción de las figuras**

55 Los dibujos tienen principalmente fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la materia objeto de la invención que se describe en el presente documento.

60 La **FIG. 1** es un gráfico que muestra la cantidad de potasio presente en una variedad de sienitas procesadas. El procesamiento del material se produjo a 200 °C durante 5 h. La **FIG. 2** es una tabla que provee una visión general de los materiales que portan potasio que se dan naturalmente con aplicaciones actuales o potenciales en la agricultura global.

La **FIG. 3** proporciona un gráfico de flujo que muestra una visión general de las diversas etapas no limitativas en un proceso que proporciona materiales, incluyendo materiales modificados hidrotérmicamente secos de la presente divulgación.

65 Las **FIG. 4A-C** muestran variaciones en las etapas de procesamiento posterior y de secado de varias realizaciones de los procesos de la presente divulgación. La **FIG. 4A** muestra una etapa de secado modificada que usa un gas

reactivo. La **FIG. 4B** muestra realizaciones de un proceso donde se pueden introducir varias soluciones en la etapa hidrotérmica, además del procesamiento posterior. La **FIG. 4C** muestra realizaciones alternativas con una adición progresiva de solución alcalinotérrica en la etapa hidrotérmica, además del procesamiento posterior. La **FIG. 4D** es una representación esquemática de un reactor hidrotérmico usado en la preparación del material modificado hidrotérmicamente seco del Ejemplo 1.

La **FIG. 4E** muestra la composición mineralógica de (a) una mezcla de alimentación calculada a partir de los datos informados para la sienita ultrapotásica MCA41, suponiendo el 100 % en peso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como fuente de Ca, y (b) un material modificado hidrotérmicamente, donde  $\text{K}_2\text{O}$  se recalculó para que fuera del 11,7 % en peso.

La **FIG. 5** muestra la composición de materiales modificados hidrotérmicamente secos en diferentes atmósferas de procesamiento para la etapa hidrotérmica y la etapa de secado. Se proporcionan datos para Ar-Ar, Ar-Aire, Aire-Aire, y  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ , donde la primera atmósfera enumerada fue para la etapa de procesamiento hidrotérmico y la segunda atmósfera enumerada se usó en la etapa de secado. La **FIG. 6** proporciona una serie de gráficos de barras que demuestran el efecto de la atmósfera de procesamiento sobre la lixiviación elemental a partir de un material modificado hidrotérmicamente seco. La etapa hidrotérmica se llevó a cabo a 200 °C durante 5 h. La **FIG. 7A** es una vista esquemática que muestra vías de reacción e implicaciones respecto a la mineralogía de lixiviación que se producen por el secado de materiales modificados hidrotérmicamente en una atmósfera de dióxido de carbono.

Las **FIG. 7B-D** muestran la lixiviación de potasio, calcio y aluminio en ya sea aire, argón (Ar), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o el secado al vacío y cuyos datos se han proporcionado para mostrar la diferencia entre el secado con fase con sobrenadante frente al secado después de retirar la fase con sobrenadante.

La **FIG. 8** representa una representación esquemática de las variables de procesamiento hidrotérmico (atmósfera, tiempo y/o temperatura) que se usan para ajustar la mineralogía del material modificado hidrotérmicamente.

Las **FIG. 9A-D** muestran el efecto del tiempo y la temperatura de procesamiento hidrotérmico en la etapa hidrotérmica sobre mineralogía y lixiviación; **(A)** ilustra el efecto del tiempo ( $t$ ) y la temperatura ( $T$ ) de procesamiento sobre las fases minerales del material modificado hidrotérmicamente seco de acuerdo con la XRD; **(B)** son gráficos de barras (unidades de g/kg) que muestran que la lixiviación de K del material modificado hidrotérmicamente seco sometido a una solución de lixiviación de ácido nítrico es independiente del tiempo y la temperatura de procesamiento cuando se evalúa a partir de 0,5-3 h a 200 °C, 220 °C, y 230 °C; la lixiviación de Al es independiente del tiempo de procesamiento, pero disminuye aumentando la temperatura; y la lixiviación de Na aumenta tanto con el tiempo como con la temperatura de procesamiento; **(C)** muestra el cambio en la fracción de peso de la fase de feldespato alcalino, de tobermorita y de las fases amorfas en el material modificado hidrotérmicamente seco a medida que aumenta el tiempo de procesamiento; **(D)** muestra una dependencia de la liberación de K y la liberación de Ca cuando se usan tiempos de procesamiento hidrotérmico  $\geq 5$  h. Esta relación no se observa cuando se emplean los tiempos de procesamiento a partir de 0,5-3 h (véase la **FIG. 9B**).

La **FIG. 10** es un gráfico de la relación entre el alcance de transformación de K-feldespato (Kfs) y la relación de Ca/Si en la carga de alimentación.

La **FIG. 11A** es un gráfico que ilustra el efecto de conversión de K-feldespato (Kfs) sobre la mineralogía del material modificado hidrotérmicamente seco a medida que la relación de Ca/Si en la carga de alimentación aumenta desde 0,075 hasta 0,9. Las **FIG. 11B-D** son gráficos de barras que muestran la liberación elemental de  $\text{K}^+$  (**B** y **C**),  $\text{Ca}^{2+}$  (**C** y **D**),  $\text{Na}^+$  (**D**) y  $\text{Al}^{3+}$  (**D**) a partir de material modificado hidrotérmicamente seco a medida que la relación de Ca/Si en la carga de alimentación aumenta desde 0,075 hasta 0,9. En el gráfico (**D**), el pH se controló en cada una de las relaciones específicas.

La **FIG. 11E** es un gráfico que muestra el pH a las 24 h para el material modificado hidrotérmicamente seco obtenido en diferentes tiempos de procesamiento usando una carga de alimentación con una relación de Ca/Si de 0,3.

La **FIG. 11F** representa una serie de gráficos que comparan la distribución de tamaño de partícula de la mezcla de materia prima para formar un material modificado hidrotérmicamente seco en diferentes relaciones de Ca/Si (0,3, 0,6, 0,15 y 0,075).

La **FIG. 12** muestra el patrón de XRPD de (a) una muestra de un material modificado hidrotérmicamente seco y (b) una muestra reforzada con el 50 % en peso de Si (NIST SRM 640) para determinar el componente amorfo. Los números de la base de datos de estructuras del cristal inorgánico (ICSD, por sus siglas en inglés) son los siguientes: ortoclasa (n.º 159347); microclina (n.º 34790); plazolita (n.º 31250); hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  (n.º 75277); tobermorita de 11 Å (n.º 40048); albita (n.º 16744); panunzita (n.º 30951). La **FIG. 13** es una visión general de micrográficos de SEM de un material modificado hidrotérmicamente seco, donde: (a) y (b) alteraron el K-feldespato; las partículas redondas de hidrogranate son claramente visibles; la flecha blanca apunta a un lado de la superficie de feldespato donde las agujas finas de fases de silicato cálcico son particularmente evidentes como recubrimiento de tipo musgo; (c) las flechas blancas apuntan a aglomerados redondos (probablemente tobermorita); (d) el primer plano de una de esas formaciones que se muestran en (c); las partículas redondas de hidrogranate son claramente

visibles. Se obtuvieron imágenes espolvoreando una pizca de polvo sobre pintura conductora (adhesivo conductor de carbón 502, Electron Microscopy Sciences).

5 La **FIG. 14** es una visión general de micrográficos de SEM de un material modificado hidrotérmicamente seco  
montado en una sección delgada, donde: (a) y (b) muestran partículas de K-feldespatos alterado con un craqueo  
interno evidente y un borde de minerales de Ca finos posiblemente nucleando en el borde del grano; las partículas  
redondas pequeñas (hidrogranate) y los cristales alargados (hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  y tobermorita) son visibles.  
Las flechas en (b) apuntan a partículas alargadas de tobermorita ubicadas fuera del borde de los minerales de  
calcio; (c) y (d) muestran formaciones de tipo aglutinación extremadamente heterogéneas. La aglutinación está  
10 delimitada por un borde de partículas pequeñas de minerales de Ca que encapsulan el K-feldespatos alterado, el  
hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  y la tobermorita. Se observa una niebla de fondo blanquecina dentro de la aglutinación  
que se puede atribuir a los cristales de tobermorita finos. En (d), las flechas apuntan a cristales gruesos alargados  
de hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$ . Tales cristales son distinguibles de aquellos de tobermoritas que se muestran  
en (b), que aparecen más finos. En (e), se muestra un detalle de gran ampliación de cristales de tobermorita alargados  
15 y fibrosos. Algunas partículas redondas de hidrogranate son también agrupaciones visibles (f). La flecha apunta al  
borde de la agrupación para resaltar su tamaño y forma global (g) el detalle de gran ampliación de cristales de  
hidrogranate redondos. La flecha apunta a un área donde múltiples cristales parecen desarrollarse en crecimiento en  
conjunto (h) caso extremo de masa relativamente grande de hidrogranate desarrollado en crecimiento.

20 La **FIG. 15** muestra mapas elementales de rayos X de microanalizador electrónico de sonda (EPMA, por sus siglas  
en inglés) de (a) K-feldespatos alterado y (b) formaciones de tipo aglutinación. Los colores más cálidos corresponden  
a mayores concentraciones de un elemento; los colores más fríos corresponden a concentraciones menores. La **FIG.**  
**16** muestra mapas elementales de rayos X de microanalizador electrónico de sonda (EPMA) con (a), (b), (c)  
partículas de K-feldespatos alterado en tres diferentes intervalos de tamaño,  $d < 50 \mu\text{m}$ ,  $50 < d < 100 \mu\text{m}$  y  $d > 100 \mu\text{m}$ ,  
25 respectivamente; (d) la formación de tipo aglutinación en el material modificado hidrotérmicamente seco; (e) la gran  
masa de hidrogranate; y (f) la formación de tipo aglutinación con la partícula central de K-feldespatos alterado que  
contiene una inclusión distinta de albita.

30 La **FIG. 17** es una fotografía que ilustra la apariencia física de un polvo de roca de sienita ultrapotásica (izquierda) y  
un material modificado hidrotérmicamente seco, HT-1 (derecha).

La **FIG. 18** es una vista de microsonda electrónica de zeolitas que se formaron en un material modificado  
hidrotérmicamente seco.

35 La **FIG. 19** muestra imágenes de retrodispersión electrónica que se obtuvieron con el microanalizador electrónico de  
sonda de (a) un compuesto amorfo y (b) especies carbonosas.

La **FIG. 20** es una curva de titulación de un material modificado hidrotérmicamente seco (0,3067 g) suspendido en  
25 ml de agua DI, con  $\text{HNO}_3$  0,1 M estandarizado.

40 La **FIG. 21 (a)-(c)** muestra un aparato, un concepto y unos resultados de ensayos de punto para carbonatos llevados  
a cabo dejando caer gotas de ácido nítrico concentrado sobre un material modificado hidrotérmicamente seco; (a) es  
una vista esquemática del aparato experimental, junto con una ecuación química que proporciona las bases para el  
ensayo de carbonato; (b) muestra los resultados de un ensayo en blanco; y (c) muestra los resultados de un ensayo  
45 con el material modificado hidrotérmicamente seco.

La **FIG. 22** muestra la distribución de tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés) en base al porcentaje en  
volumen (% en V, en la parte principal) y el número de porcentaje de partículas (% de N, en el recuadro) para HT-1,  
un material modificado hidrotérmicamente seco.

50 La **FIG. 23** muestra las isotermas de adsorción y desorción ( $-196^\circ\text{C}$ ) de gas  $\text{N}_2$  en la superficie del material  
modificado hidrotérmicamente seco.

La **FIG. 24** muestra la liberación elemental del polvo de roca (sienita ultrapotásica) y el material modificado  
hidrotérmicamente seco. Condiciones de lixiviación: ensayo discontinuo con rotación, 24 h,  $m_s:m_L=1:10$ .  $\text{HNO}_3$  en pH  
nominal inicial=5 como solución de lixiviación. Todos los valores (ppm) se refieren a los mg de elemento analizado en  
solución mediante ICP-MS por kg de material sólido. La **FIG. 25** muestra diferencias en las relaciones de lixiviación  
para el polvo a granel en condiciones convencionales ( $\text{HNO}_3$  a pH 5), condiciones reguladas con acetato  
(acetato/ $\text{HNO}_3$ , pH 5,3) y condiciones microfluídicas con pH 5 y pH 1.

60 La **FIG. 26** es un gráfico que compara la lixiviación de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y Si en condiciones microfluídicas con valores  
de pH diferentes para el material modificado hidrotérmicamente seco preparado de acuerdo con los parámetros  
descritos en la FIG. 34A.

65 La **FIG. 27** es un gráfico de la variación espontánea del pH de una solución de  $\text{HNO}_3$  con un pH nominal inicial=5  
que se pone en contacto con el polvo de roca o (sienita ultrapotásica) o el material modificado hidrotérmicamente

seco a un  $m_s:m_L = 0,1$  y temperatura ambiente.

La **FIG. 28** muestra que el agua sobrenadante retirada del material modificado hidrotérmicamente procesada a 220 °C durante 5 h se enriquece en potasio (K) lixiviable.

5 La **FIG. 29** es un gráfico del perfil de temperatura durante la etapa de procesamiento hidrotérmico que conlleva al material modificado hidrotérmicamente.

10 La **FIG. 30** es un gráfico que muestra las distribuciones de tamaño de partícula (PSD) de una materia prima de K-feldespatos molida durante 1 min y, a continuación, tamizada en seco usando un tamiz de ASTM n.º 70 (212  $\mu\text{m}$ ), 100 (150  $\mu\text{m}$ ), 140 (106  $\mu\text{m}$ ) y 325 (45  $\mu\text{m}$ ) para obtener las cuatro fracciones de lo que se muestra. Las mezclas de alimentación se prepararon mezclando el K-feldespatos molido con la cantidad deseada de CaO, en lugar de mediante molienda conjunta. Las **FIG. 31A-B** son gráficos de distribuciones de tamaño de partícula del material modificado hidrotérmicamente seco preparado de cada una de las cuatro cargas de alimentación cuyos valores de PSD se muestran en a FIG. 30; **(A)** es un gráfico combinado que muestra las distribuciones de tamaño de partícula de los cuatro materiales modificados hidrotérmicamente secos distintos; **(B)** muestra gráficos separados donde cada uno de los distintos materiales modificados hidrotérmicamente secos (líneas discontinuas) se superpone con su mezcla de carga de alimentación correspondiente (líneas continuas) que se usa en producción.

20 Las **FIG. 31C-D** muestran las propiedades de lixiviación de potasio **(C)**, sodio **(D)**, aluminio **(D)** y calcio **(D)** a partir de un material modificado hidrotérmicamente seco en función del tamaño de partícula medio.

25 La **FIG. 32** es un diagrama esquemático que muestra que el  $\text{K}^+$  soluble se puede retirar de un material modificado hidrotérmicamente seco con lavado con agua. La composición resultante es la fase sólida denominada como HT-X-enjuagada, donde X representa la atmósfera de secado usada. La **FIG. 33A** es un gráfico que muestra las distribuciones de tamaño de partícula de materiales modificados hidrotérmicamente secos enjuagados y no enjuagados, que se secaron ya sea en condiciones de argón o dióxido de carbono.

30 Las **FIG. 33B-F** son imágenes microscópicas electrónicas de barrido que comparan HT-Ar-enjuagado con HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado. **(B)** HT-Ar-enjuagado; **(C)** HT-Ar-enjuagado (sección fina); **(D)** HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado; **(E)** HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado (sección fina); **(F)** HT-Ar-enjuagado con características marcadas. La carbonatación demuestra que tiene un impacto drástico sobre la morfología de la partícula del material modificado hidrotérmicamente seco. La **FIG. 33G** es una ilustración esquemática que muestra un proceso alternativo de la presente divulgación en el que una vía de reacción de descalcificación en condiciones de flujo da como resultado SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de hidrato de silicato cálcico (C-S-H) e hidrogranate, respectivamente. El secado/procesamiento posterior se lleva a cabo con CO<sub>2</sub>, que promueve la descalcificación del material modificado hidrotérmicamente después del procesamiento hidrotérmico. La **FIG. 33H** es una ilustración esquemática que muestra una alternativa de la presente divulgación, en la que una solución alcalina se deja fluir a través de un lecho compacto de polvo mineral estacionario.

40 La **FIG. 34A** es una ilustración esquemática de un proceso global representativo de acuerdo con la presente divulgación que muestra la mezcla de carga de alimentación, los parámetros de procesamiento y las condiciones de secado usadas para preparar el material modificado hidrotérmicamente seco.

45 Las **FIG. 34B-C** muestran ejemplos de un reactor hidrotérmico **(B)** y una plataforma de secado **(C)** que se usan para preparar materiales de acuerdo con la presente divulgación, a una escala de laboratorio.

50 Las **FIG. 35A-D** son imágenes microscópicas electrónicas de barrido que muestran el comportamiento de disolución del material modificado hidrotérmicamente seco en condiciones de flujo (microfluídicas). Se proporcionan comparaciones paralelas de antes y después de la lixiviación. La **FIG. 36** es un gráfico que muestra la liberación de K de materiales modificados hidrotérmicamente secos adicionalmente sometidos a reflujo a 90 °C ya sea 34 h o 96 h a presión ambiente.

55 Las **FIG. 37A-F** muestran la lixiviación y disolución dependientes del pH y la concentración; **(A)** es un gráfico que muestra la liberación de K de cada una de las tres soluciones de lixiviación (HNO<sub>3</sub> a pH 5, CsNO<sub>3</sub> 33,33 mM en HNO<sub>3</sub> a pH 5 o hidróxido de tetrametilamonio a pH 12,5) para el material modificado hidrotérmicamente seco, que se secó en argón (Ar); **(B)** es un gráfico que muestra el efecto de las condiciones de lixiviación reguladas sobre la liberación elemental. Cada uno del K, Na, Al y Ca se evaluó y comparó con el control no regulado; **(C)** es un diagrama esquemático que muestra que el  $\text{K}^+$  soluble se puede retirar del material modificado hidrotérmicamente seco con lavado con agua. La composición resultante es la fase sólida denominada como HT-X-enjuagada, donde X representa la atmósfera de secado usada. La lixiviación se llevó a cabo en una de tres soluciones: HNO<sub>3</sub> a pH 5, CsNO<sub>3</sub> 33,33 mM en HNO<sub>3</sub> a pH 5 o hidróxido de tetrametilamonio a pH 12,5 (no se muestra); **(D)** es un gráfico que muestra el cambio en la liberación de K para los materiales modificados hidrotérmicamente secos preparados en diferentes condiciones de secado (Ar o CO<sub>2</sub>) y ya sea enjuagados con agua o dejados sin enjuagar. Se realizaron experimentos en solución de HNO<sub>3</sub> a pH 5; **(E)** es un gráfico que muestra la diferencia entre la liberación de K de muestras enjuagadas y no enjuagadas que se secaron con Ar o CO<sub>2</sub>. La diferencia entre muestras enjuagadas y no enjuagadas brinda la fracción de soluble/liberación rápida de K en el material modificado hidrotérmicamente seco;

(F) es un gráfico similar al que se encuentra en (D), con la excepción de que la lixiviación se lleva a cabo en una solución de  $\text{CsNO}_3/\text{HNO}_3$  a pH 5 (33,3 mM) para HT-Ar, HT-Ar-enjuagado y HT- $\text{CO}_2$ -enjuagado. HT- $\text{CO}_2$  ( $\text{CsNO}_3$ ) se secó en  $\text{CO}_2$  en presencia de  $\text{CsNO}_3$  y la lixiviación se llevó a cabo en una solución de  $\text{HNO}_3$  a pH 5.

- 5 La **FIG. 38** muestra una vista general en detalle de las vías de reacción que se pueden dar durante el procesamiento hidrotérmico de materias primas de CaO y feldespato. Se proporciona un fundamento químico que explica la formación de las diversas fases minerales identificadas, incluyendo el impacto de ciertas condiciones (por ejemplo, relación de Ca/Si, relación de Al/Si) sobre la distribución del producto. **Descripción detallada de la invención**
- 10 Se divulgan en el presente documento varios materiales modificados hidrotérmicamente, materiales modificados hidrotérmicamente secos y procesos para elaborar los mismos. Las propiedades de los materiales que se describen en el presente documento se pueden ajustar modificando un número de parámetros identificados (incluyendo, pero sin limitación, el tiempo y la temperatura de procesamiento, las condiciones de secado, la atmósfera de procesamiento, la relación de materias primas en la mezcla de carga de alimentación, el área de superficie de las materias primas, etc.) de tal manera que las propiedades de los materiales modificados hidrotérmicamente o
- 15 materiales modificados hidrotérmicamente secos se puedan alinear con los requerimientos de una amplia variedad de aplicaciones industriales. Varios conceptos introducidos con anterioridad y analizados en mayor detalle a continuación, que se encuentran abarcados por los procesos de la presente divulgación, se pueden implementar de cualquiera de las numerosas formas, ya que los conceptos divulgados no están limitados a ningún modo de
- 20 implementación particular. Los ejemplos de implementaciones y aplicaciones específicas se proporcionan principalmente con fines ilustrativos.

Algunos de los procesos divulgados en el presente documento producen una cantidad mínima o nula de desecho o subproductos. Esto es una desviación de ciertas tecnologías de procesamiento convencionales que pretenden

25 transformar materias primas, tales como K-feldespato, así como del procesamiento de KCl, donde la eliminación de residuos y agua residual salina junto con el uso de alquilamina como agentes espumantes proporcionan un proceso que es un proceso menos respetuoso con el medio ambiente. Algunos de los materiales modificados hidrotérmicamente y/o materiales modificados hidrotérmicamente secos son adecuados para la aplicación directa a suelos. En general, la fracción modificada del mineral que contiene potasio modificado hidrotérmicamente (por

30 ejemplo, la porción modificada hidrotérmicamente de una materia prima de K-feldespato) no se separa del resto del material sólido. El material modificado hidrotérmicamente y/o un material modificado hidrotérmicamente seco puede incluir alguna cantidad de K-feldespato, hidrogranate y tobermorita sin modificar, que son fases minerales que se dan naturalmente, así como hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  e hidrato de silicato cálcico no estequiométrico, que son componentes de hormigón y no plantean riesgos ambientales significativos. Además, en ciertos procesos de la

35 presente divulgación, dado que solo una porción del material de carga de alimentación inicial (por ejemplo, K-feldespato) se convierte en nuevas fases minerales, las temperaturas de proceso ( $T$ ) y los tiempos de proceso ( $t$ ) se determinan para minimizar la huella ambiental del proceso. Finalmente, ciertos procesos divulgados en el presente documento pueden reducir (por ejemplo, minimizar) las emisiones de  $\text{CO}_2$  ya que los materiales modificados hidrotérmicamente y/o materiales modificados hidrotérmicamente secos de la presente divulgación se pueden

40 elaborar fácilmente localmente y a partir de recursos locales.

Un gráfico de flujo que proporciona una visión general y no limitativa de un proceso de acuerdo con la divulgación que finalmente brinda un material modificado hidrotérmicamente seco se proporciona en la FIG. 3. La mezcla de

45 carga de alimentación comprende una o más primeras materias primas ( $a_1$ ) y una o más segundas materias primas ( $a_2$ ). Las primeras materias primas ( $a_1$ ) incluyen materiales, tales como materias primas que contienen metal alcalinotérreo (es decir, CaO), y/u otros materiales que contienen metales relacionados, tal como se describe en el presente documento. Las segundas materias primas ( $a_2$ ) incluyen minerales de fuentes naturales, tales como silicatos que portan metales alcalinos (por ejemplo, K-feldespato), tal como se describe en el presente documento. Los respectivos componentes de materia prima de la mezcla de carga de alimentación, a continuación, se pueden

50 moler, desmenuzar, triturar, pulverizar, etc. usando cualquier número de técnicas conocidas en la técnica, de las cuales se proporciona en el presente documento una lista no limitativa. El experto en la materia reconocerá que la primera y segunda materias primas ( $a_1$ ,  $a_2$ ) se pueden moler individualmente o en conjunto, o alguna combinación de los mismos. Tras finalizar esta etapa, la mezcla de carga de alimentación se puede transferir a un reactor hidrotérmico, tal como un autoclave o recipiente de reacción similar, donde tiene lugar la etapa de procesamiento

55 hidrotérmico. Sin especificar alguna secuencia particular de eventos, los materiales en el reactor hidrotérmico se pueden poner en contacto con agua (en forma líquida o de vapor, o alguna combinación de las mismas) en la Etapa (b) y la mezcla resultante, a continuación, se puede someter a temperatura, presión y/o condiciones atmosféricas, tal como se describe en el presente documento, durante un tiempo suficiente para proporcionar un material modificado hidrotérmicamente y una fase acuosa sobrenadante, tal como se representa mediante la Etapa (c). La etapa (d) de secado se puede llevar a cabo usando medios convencionales, tales como secadores disponibles en el mercado (o se puede secar al aire), e implementarse de acuerdo con cualquiera de los métodos no limitativos, tal como se describe en el presente documento. El material modificado hidrotérmicamente de la Etapa (c) se puede secar junto con al menos una porción (o todo) el sobrenadante o el sobrenadante se puede retirar (parcial o completamente) del

60 material modificado hidrotérmicamente, de tal manera que cada componente se seque de forma separada. En cualquiera de los casos, un material modificado hidrotérmicamente seco se obtiene del proceso global. Aunque se hace referencia a la Etapa (d) como la etapa de secado, se ha de entender que esta etapa no requiere la retirada

65

completa de todo el agua. También, se ha de entender que aunque un material modificado hidrotérmicamente seco se haya expuesto a la Etapa (d) de secado, esto no requiere que el material modificado hidrotérmicamente seco haya experimentado la retirada completa de todo el agua.

- 5 El proceso descrito con anterioridad también considera (pero no se obliga necesariamente por) la ciencia del suelo y los principios económicos para reducir (por ejemplo, evitar) la producción de un exceso no deseado de especies de ion metálico soluble (por ejemplo, potasio), así como desechos y/o subproductos.

10 Se describen en mayor detalle a continuación varias características del proceso representado en la FIG. 3. El proceso, tal como se divulga en el presente documento, se puede llevar a cabo de modo discontinuo, semidiscontinuo o continuo comenzando a partir de las materias primas que comprenden la mezcla de carga de alimentación. De acuerdo con la presente divulgación, la materia prima (a2) se puede seleccionar de entre minerales que portan K que se encuentran en la FIG. 2. En otros procesos de la presente divulgación, la materia prima (a2) es uno o más materiales de silicato de metales alcalinos seleccionados de un grupo no limitativo de minerales que  
15 incluyen K-feldespatos, kalsilita, flogopita, moscovita, biotita, traquita, riolita, micas, sienita ultrapotásica, leucita, nefelina, sienita, fonolita, fenita, ugandita, sanidina, aplita, pegmatita y combinaciones de los mismos. Cualquiera de los minerales que portan metales alcalinos anteriores es adecuado para combinar con una o más materias primas (a2). En varios procesos de la presente divulgación, las una o más materias primas de (a1) comprenden óxido de calcio, hidróxido de calcio o mezclas de los mismos. En otros procesos no limitativos, las una o más materias primas de (a1) comprenden óxido de litio, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de rubidio, óxido de cesio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio o mezclas de los mismos. En otros procesos más, las una o más materias primas de (a1) comprenden óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de berilio, óxido de estroncio, óxido de radio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de berilio, hidróxido de estroncio, hidróxido de radio o mezclas de los mismos. En algunos procesos, los  
20 uno o más compuestos de (a2) comprenden hidróxido de calcio. En ciertos procesos, los uno o más compuestos de (a2) comprenden óxido de calcio.

La Etapa (a) de formar una mezcla de partículas de materias primas (a1) y (a2), tal como se ha descrito en el presente documento con anterioridad, puede incluir triturar conjuntamente o desmenuzar por separado (a1) y (a2)  
30 usando métodos conocidos en la técnica, tales como el machacado, la molienda, la trituración, etc. de materiales secos o suspendidos, por ejemplo, usando machacadoras de mordazas, machacadoras giratorias, machacadoras de cono, molinos de bolas, molinos de rodillos, etc., tal como se describe en el presente documento.

En varios procesos de la presente divulgación, la Etapa (a) de formar una mezcla es mediante molienda (es decir, triturando, desmenuzando, pulverizando, etc.) las partículas de (a1) y (a2), ya sea de forma separada o junta. En algunos procesos, las partículas no molidas de (a1) y (a2), en primer lugar, se combinan y, a continuación, se muelen posteriormente para formar la mezcla de alimentación deseada (molienda en conjunto). En otros procesos, cada componente, (a1) y (a2) se muele por separado antes de la combinación de los componentes. En algunos procesos, solo uno de (a1) o (a2) se muele por separado antes de la combinación de los componentes, de tal  
40 manera que un componente molido se combina con un componente sin moler. En ciertos procesos de la presente divulgación, la molienda puede ser molienda de bolas, molienda de energía fluida, molienda en húmedo, molienda en medios, molienda por homogeneización a alta presión, molienda criogénica, molienda con rodillos, molienda autógena, molienda semiautónoma, molienda de muelas de piedras, molienda de impacto de eje vertical, molienda de torre o cualquier combinación de las mismas. En algunos procesos, la molienda de la mezcla de (a1) y (a2) se forma a través de molienda de bolas en conjunto. En ciertos procesos, el molino de bolas en conjunto es de una mezcla que comprende un silicato metálico alcalino (es decir, K-feldespatos) y un óxido o hidróxido de metal alcalinotérreo (es decir,  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ ).  
45

La Etapa (a) de formar una mezcla de partículas de (a1) y (a2), tal como se ha descrito en el presente documento con anterioridad, puede incluir triturar conjuntamente o desmenuzar por separado (a1) y (a2) usando métodos conocidos en la técnica, tales como el machacado, la molienda, la trituración, etc. de materiales secos o suspendidos, por ejemplo, usando machacadoras de mordazas, machacadoras giratorias, machacadoras de cono, molinos de bolas, molinos de rodillos, etc., tal como se describe en el presente documento. Cada componente, (a1) o (a2), así como la mezcla resultante, se puede realizar del tamaño que se desee, mediante, por ejemplo, tamices, pantallas y/u otros métodos conocidos. En varios procesos, los tamaños de partícula medio adecuados para (a1), (a2) o la mezcla resultante, independientemente, varían desde aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ . En ciertos procesos, el tamaño de partícula medio de (a1), (a2) o la mezcla de (a1) y (a2) es, independientemente, de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ ,  
60 aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 110  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 120  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 130  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 140  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 160  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 170  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 190  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 210  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 220  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 230  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 240  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 260  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 270  $\mu\text{m}$ ,  
65 aproximadamente 280  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 290  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 330  $\mu\text{m}$ , incluyendo todos los intervalos y valores entre cualquiera de estos valores. En ciertos procesos, (a1), (a2) o la mezcla resultante,

independientemente, tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 17  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 85  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 151  $\mu\text{m}$  o aproximadamente 220  $\mu\text{m}$ . Si se desea, los componentes (a1) y (a2) pueden tener tamaños de partícula similares o tamaños de partícula diferentes, tal como se ha descrito con anterioridad. Es decir, el componente (a) puede tener el mismo tamaño de partícula medio, más grande o más pequeño, en comparación con el componente (a2).

En varias formas del método que se describe en el presente documento, la mezcla (es decir, la carga de alimentación) de la Etapa (a) se pone en contacto con agua en la Etapa (b). El contacto de la carga de alimentación de la Etapa (a) con agua en la Etapa (b) se puede llevar a cabo mediante cualquier método adecuado, tal como mediante la adición de agua a la carga de alimentación de la Etapa (a), o mediante la adición de la carga de alimentación de la Etapa (a) al agua o mediante la adición secuencial o simultánea del agua y la carga de alimentación de la Etapa (a) a un recipiente adecuado, tal como un recipiente de reactor en el que la combinación de agua y la carga de alimentación de la Etapa (a) se puede calentar hasta una temperatura, opcionalmente a presión reducida y/o en una atmósfera adecuada, tal como se describe en el presente documento, para formar un material modificado hidrotérmicamente. En cualquiera de estos procesos, el agua se puede añadir como líquido, vapor, (es decir, vapor de agua) o alguna combinación de los mismos.

En ciertos procesos, el contacto en la Etapa (b) del método se lleva a cabo con un exceso en peso de agua con respecto a la materia prima (a2) (por ejemplo, un silicato de metal alcalino, tal como se describe en el presente documento). En algunos procesos, el exceso en peso de agua respecto a la materia prima (a2) presentado como relación es de aproximadamente 1:1, 2:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 11:1, aproximadamente 12:1, aproximadamente 13:1, aproximadamente 14:1, aproximadamente 15:1, 1 aproximadamente 6:1, aproximadamente 17:1, aproximadamente 18:1, aproximadamente 19:1 y aproximadamente 20:1; donde, por ejemplo, una relación de 4:1 significa que el agua está presente en 4 veces la cantidad en peso de la materia prima (a2) usada. En algunos procesos, el contacto en la Etapa (b) del método se da con una relación en peso de materia prima de silicato de metal alcalino (a2) respecto a agua de aproximadamente 1:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 11:1, aproximadamente 12:1, aproximadamente 13:1, aproximadamente 14:1, aproximadamente 15:1, 1 aproximadamente 6:1, aproximadamente 17:1, aproximadamente 18:1, aproximadamente 19:1 y aproximadamente 20:1; donde, por ejemplo, una relación de 4:1 significa que la materia prima de silicato de metal alcalino está presente en 4 veces la cantidad en peso del agua usada.

En algunos procesos, la mezcla de carga de alimentación molida que se pone en contacto con agua se introduce dentro de un autoclave u otro contenedor o recipiente de reacción adecuado conocido en la técnica con el fin de preparar el material modificado hidrotérmicamente formado en la Etapa (c). En otros procesos, las condiciones de reacción, tales como atmósfera, tiempo, temperatura y presión, se pueden modular para ajustar las propiedades del producto. En ciertos procesos, la modificación de estos parámetros se puede usar para ajustar las cantidades relativas de las fases constituyentes, incluyendo, pero sin limitación, la fase amorfa, el hidrato de silicato cálcico, el hidrogranate, la tobermorita y el K-feldespató. En algunos procesos, estos parámetros se pueden ajustar para impulsar la conversión del aluminosilicato alcalino (por ejemplo, K-feldespató) específicamente en otras fases, tales como fase(s) amorfa(s) y/o fase(s) de hidrato de silicato cálcico (C-S-H; tobermorita). En ciertos procesos, las propiedades de lixiviación de los materiales modificados hidrotérmicamente y/o materiales modificados hidrotérmicamente secos proporcionados en el presente documento se ajustan mediante el ajuste de los parámetros anteriormente mencionados.

En algunos procesos, la presión usada en la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico varía desde aproximadamente 49-838 MPa (5-85 atm). En ciertos procesos, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo a presiones de aproximadamente 49 MPa (5 atm), de aproximadamente 98 MPa (10 atm), de aproximadamente 148 MPa (15 atm), de aproximadamente 197 MPa (20 atm), de aproximadamente 246 MPa (25 atm), de aproximadamente 296 MPa (30 atm), de aproximadamente 345 MPa (35 atm), de aproximadamente 394 MPa (40 atm), de aproximadamente 444 MPa (45 atm), de aproximadamente 493 MPa (50 atm), de aproximadamente 542 MPa (55 atm), de aproximadamente 592 MPa (60 atm), de aproximadamente 641 MPa (65 atm), de aproximadamente 690 MPa (70 atm), de aproximadamente 740 MPa (75 atm), de aproximadamente 789 MPa (80 atm), de aproximadamente 838 MPa (85 atm) y cualquier intervalo de valores entre cualquiera de estos valores. En algunos procesos, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo en intervalos de temperatura desde aproximadamente 120 °C-300 °C. En ciertos procesos, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 120 °C, aproximadamente 130 °C, aproximadamente 140 °C, aproximadamente 150 °C, aproximadamente 160 °C, aproximadamente 170 °C, aproximadamente 180 °C, aproximadamente 190 °C, aproximadamente 200 °C, aproximadamente 210 °C, aproximadamente 220 °C, aproximadamente 230 °C, aproximadamente 240 °C, aproximadamente 250 °C, aproximadamente 260 °C, aproximadamente 270 °C, aproximadamente 280 °C, aproximadamente 290 °C, aproximadamente 300 °C y todos los intervalos de valores entre cualquiera de estos valores. En algunos procesos, la duración de la Etapa (c) del método (es decir, la etapa de procesamiento hidrotérmico) varía desde aproximadamente 0,1-20 horas. En ciertos procesos, la duración de la Etapa (c) del método es de aproximadamente 0,1 h, aproximadamente 0,25 h,

aproximadamente 0,5 h, aproximadamente 0,75 h, aproximadamente 1 h, aproximadamente 2 h, aproximadamente 3 h, aproximadamente 4 h, aproximadamente 5 h, aproximadamente 6 h, aproximadamente 7 h, aproximadamente 8 h, aproximadamente 9 h, aproximadamente 10 h, aproximadamente 11 h, aproximadamente 12 h, aproximadamente 13 h, aproximadamente 14 h, aproximadamente 15 h, aproximadamente 16 h, aproximadamente 17 h, aproximadamente 18 h, aproximadamente 19 h, aproximadamente 20 h y todos los intervalos de valores entre ellos. En algunos procesos, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo en intervalos de presión desde aproximadamente 49-838 MPa (5-85 atm), intervalos de temperatura desde aproximadamente 120 °C-300 °C, durante una duración que varía desde aproximadamente 0,1-20 horas. En general, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico se puede llevar a cabo en cualquier atmósfera apropiada, tal como, por ejemplo, una atmósfera reactiva o una atmósfera inerte. En ciertos procesos, la composición atmosférica de la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico incluye, pero sin limitación, argón (A), nitrógeno (N), aire, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o mezclas de los mismos.

El material modificado hidrotérmicamente en la Etapa (c) puede incluir, por ejemplo, una forma alterada de un aluminosilicato de metal alcalino relacionado con la forma de un aluminosilicato de metal alcalino en la materia prima. La forma alterada del aluminosilicato de metal alcalino puede contener alguna cantidad de un metal alcalino, metal alcalinotérreo u otros metales o especies iónicas intercambiadas de otros materiales (por ejemplo, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> etc., presente en la mezcla calentada en presencia de agua, opcionalmente, a presión y/o en atmósfera modificada, tal como se describe en varios procesos del presente documento). Los aluminosilicatos de metales alcalinos de ejemplo pueden incluir aluminosilicatos de potasio (por ejemplo, K-feldespato, sienita ultrapotásica o cualquiera de los otros de tales materiales divulgados en el presente documento).

En algunas formas, el método incluye una Etapa (d) de secado, donde el material modificado hidrotérmicamente formado en la Etapa (c) y al menos una porción de la fase acuosa sobrenadante formada durante el procesamiento hidrotérmico (por ejemplo, el agua añadida en la Etapa (b) que se pone en contacto con el material modificado hidrotérmicamente) se secan juntos. En algunos procesos, el secado de la Etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura que va desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 300 °C (por ejemplo, desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 290 °C, desde aproximadamente 40 °C hasta aproximadamente 280 °C, desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 270 °C, desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 260 °C, desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 250 °C, desde aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 240 °C, desde aproximadamente 90 °C hasta aproximadamente 230 °C, desde aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente 220 °C, desde aproximadamente 110 °C hasta aproximadamente 210 °C, desde aproximadamente 120 °C hasta aproximadamente 200 °C, desde aproximadamente 130 °C hasta aproximadamente 190 °C, desde aproximadamente 140 °C hasta aproximadamente 180 °C o desde aproximadamente 150 °C hasta aproximadamente 170 °C). En algunos procesos, la etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura que va desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 160 °C (por ejemplo, desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 150 °C, desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 140 °C, desde aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 130 °C, desde aproximadamente 90 °C hasta aproximadamente 120 °C o desde aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente 110 °C). En algunos procesos, la etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 20 °C (por ejemplo, al menos aproximadamente 25 °C, al menos aproximadamente 30 °C, al menos aproximadamente 40 °C, al menos aproximadamente 50 °C, al menos aproximadamente 60 °C, al menos aproximadamente 70 °C, al menos aproximadamente 80 °C, al menos aproximadamente 90 °C, al menos aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 110 °C, al menos aproximadamente 120 °C, al menos aproximadamente 130 °C, al menos aproximadamente 140 °C, al menos aproximadamente 150 °C, al menos aproximadamente 160 °C, al menos aproximadamente 170 °C, al menos aproximadamente 180 °C o al menos aproximadamente 190 °C) y/o como máximo aproximadamente 300 °C (por ejemplo, como máximo aproximadamente 290 °C, como máximo aproximadamente 280 °C, como máximo aproximadamente 270 °C, como máximo aproximadamente 260 °C, como máximo aproximadamente 250 °C, como máximo aproximadamente 240 °C, aproximadamente 230 °C, como máximo aproximadamente 220 °C o como máximo aproximadamente 210 °C). En algunos procesos, el secado se lleva a cabo a temperaturas ambientales, por ejemplo, permitiendo que el agua sobrenadante se evapore. En ciertos procesos, la Etapa (d) de secado se realiza usando secado ultrarrápido. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se produce durante una duración que va desde aproximadamente 1 minuto (min) hasta aproximadamente 24 horas (h) (por ejemplo, desde aproximadamente 5 min hasta aproximadamente 23 h, desde aproximadamente 10 min hasta aproximadamente 22 h, desde aproximadamente 20 min hasta aproximadamente 21 h, desde aproximadamente 30 min hasta aproximadamente 20 h, desde aproximadamente 40 min hasta aproximadamente 19 h, desde aproximadamente 50 min hasta aproximadamente 18 h, desde aproximadamente 1 h hasta aproximadamente 17 h, desde aproximadamente 2 h hasta aproximadamente 16 h, desde aproximadamente 3 h hasta aproximadamente 15 h, desde aproximadamente 4 h hasta aproximadamente 14 h, desde aproximadamente 5 h hasta aproximadamente 13 h, desde aproximadamente 6 h hasta aproximadamente 12 h, desde aproximadamente 7 h hasta aproximadamente 11 h o desde aproximadamente 8 h hasta aproximadamente 10 h). En algunos procesos, la etapa de secado se produce durante una duración que va desde aproximadamente 12 h hasta aproximadamente 24 h (por ejemplo, desde aproximadamente 13 h hasta aproximadamente 23 h, desde aproximadamente 14 h hasta aproximadamente 22 h, desde aproximadamente 15 h hasta aproximadamente 21 h, desde aproximadamente 16 h hasta aproximadamente 20 h o desde aproximadamente 17 h hasta aproximadamente 19 h). En algunos aspectos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo durante una duración de al menos

aproximadamente 1 min (por ejemplo, al menos aproximadamente 5 min, al menos aproximadamente 10 min, al menos aproximadamente 20 min, al menos aproximadamente 30 min, al menos aproximadamente 40 min, al menos aproximadamente 50 min, al menos aproximadamente 1 h, al menos aproximadamente 2 h, al menos aproximadamente 3 h, al menos aproximadamente 4 h, al menos aproximadamente 5 h, al menos aproximadamente 6 h, al menos aproximadamente 7 h, al menos aproximadamente 8 h o al menos aproximadamente 9 h) y/o como máximo aproximadamente 24 h (por ejemplo, como máximo aproximadamente 23 h, como máximo aproximadamente 22 h, como máximo aproximadamente 21 h, como máximo aproximadamente 20 h, como máximo aproximadamente 19 h, como máximo aproximadamente 18 h, como máximo aproximadamente 17 h, como máximo aproximadamente 16 h, como máximo aproximadamente 15 h, como máximo aproximadamente 14 h, como máximo aproximadamente 13 h, como máximo aproximadamente 12 h o como máximo aproximadamente 11 h). En algunos procesos, el secado de la Etapa (d) se lleva a cabo a una presión que va desde aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) hasta aproximadamente 3 MPa (30 bar) (por ejemplo, desde aproximadamente 0,2 MPa (2 bar) hasta aproximadamente 2,9 MPa (29 bar), desde aproximadamente 0,3 MPa (3 bar) hasta aproximadamente 2,8 MPa (28 bar), desde aproximadamente 0,4 MPa (4 bar) hasta aproximadamente 2,7 MPa (27 bar), desde aproximadamente 0,5 MPa (5 bar) hasta aproximadamente 2,6 MPa (26 bar), desde aproximadamente 0,6 MPa (6 bar) hasta aproximadamente 2,5 MPa (25 bar), desde aproximadamente 0,7 MPa (7 bar) hasta aproximadamente 2,4 MPa (24 bar), desde aproximadamente 0,8 MPa (8 bar) hasta aproximadamente 2,3 MPa (23 bar), desde aproximadamente 0,9 MPa (9 bar) hasta aproximadamente 2,2 MPa (22 bar), desde aproximadamente 1 MPa (10 bar) hasta aproximadamente 2,1 MPa (21 bar), desde aproximadamente 1,1 MPa (11 bar) hasta aproximadamente 2 MPa (20 bar), desde aproximadamente 1,2 MPa (12 bar) hasta aproximadamente 1,9 MPa (19 bar), desde aproximadamente 1,3 MPa (13 bar) hasta aproximadamente 1,8 MPa (18 bar), desde aproximadamente 1,4 MPa (14 bar) hasta aproximadamente 1,7 MPa (17 bar) o desde aproximadamente 1,5 MPa (15 bar) hasta aproximadamente 1,6 MPa (16 bar)). En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo a una presión de al menos aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) (por ejemplo, al menos aproximadamente 0,2 MPa (2 bar), al menos aproximadamente 0,3 MPa (3 bar), al menos aproximadamente 0,4 MPa (4 bar), al menos aproximadamente 0,5 MPa (5 bar), al menos aproximadamente 0,6 MPa (6 bar), al menos aproximadamente 0,7 MPa (7 bar), al menos aproximadamente 0,8 MPa (8 bar), al menos aproximadamente 0,9 MPa (9 bar) o al menos aproximadamente 1 MPa (10 bar)) y/o como máximo aproximadamente 3 MPa (30 bar) (por ejemplo, como máximo aproximadamente 25 bar, como máximo aproximadamente 20 bar, como máximo aproximadamente 15 bar, como máximo aproximadamente 1,4 MPa (14 bar), como máximo aproximadamente 1,3 MPa (13 bar), como máximo aproximadamente 1,2 MPa (12 bar) o como máximo aproximadamente 1,1 MPa (11 bar)). En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo a presiones ambientales (por ejemplo, aproximadamente 0,1 MPa (1 bar)). En algunos procesos, el secado se lleva a cabo a dos o más temperaturas diferentes (por ejemplo, durante un período de tiempo a una temperatura particular, a continuación, durante otro período de tiempo a una temperatura diferente), a dos o más temperaturas diferentes y/o durante dos o más períodos de tiempo diferentes. Se ha de entender que se pueden usar varias combinaciones de los parámetros de proceso anteriores para la Etapa (d) de secado, según sea adecuado.

En ciertos procesos, la Etapa (c) de procesamiento hidrotérmico y la Etapa (d) de secado se llevan a cabo independientemente en una atmósfera inerte o una atmósfera reactiva. Como ejemplo, en algunos procesos, la Etapa (c) se lleva a cabo en una atmósfera inerte y la Etapa (d) se lleva a cabo en una atmósfera inerte. Como otro ejemplo, en ciertos procesos, la Etapa (c) se lleva a cabo en una atmósfera reactiva y la Etapa (d) se lleva a cabo en una atmósfera inerte. Como ejemplo adicional, en algunos procesos, la Etapa (c) se lleva a cabo en una atmósfera inerte y la Etapa (d) se lleva a cabo en una atmósfera reactiva. Como otro ejemplo más, en algunos procesos, la Etapa (c) se lleva a cabo en una atmósfera reactiva y la Etapa (d) se lleva a cabo en una atmósfera reactiva. En algunos procesos, una atmósfera inerte comprende Ar y/o N<sub>2</sub>. En ciertos procesos, una atmósfera reactiva comprende aire, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o amoníaco. En algunos procesos, la Etapa (c) del método se lleva a cabo en una atmósfera inerte que comprende Ar o una atmósfera reactiva que comprende aire o dióxido de carbono. En ciertos procesos, la Etapa (d) de secado del método se lleva a cabo en una atmósfera inerte que comprende Ar o una atmósfera reactiva que comprende aire o dióxido de carbono. En algunos procesos, la Etapa (c) y/o la Etapa (d) se lleva a cabo en aire.

En algunos procesos, una atmósfera reactiva puede comprender un gas inerte, tal como Ar o N<sub>2</sub>, siempre que otros componentes de la atmósfera sean reactivos. Por ejemplo, el aire es una mezcla de N<sub>2</sub>, que es generalmente inerte, y oxígeno y trazas de CO<sub>2</sub>, que son reactivos. La expresión atmósfera reactiva, por lo tanto, no excluye las composiciones gaseosas que incluyen gases inertes, siempre que al menos uno de los gases en la atmósfera sea reactivo. El porcentaje de gas reactivo, tal como se describe en el presente documento, en una atmósfera reactiva puede ser de al menos aproximadamente el 10 % y puede ser de hasta el 100 % (en volumen), incluyendo aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 15 %, aproximadamente el 20 %, aproximadamente el 25 %, aproximadamente el 30 %, aproximadamente el 35 %, aproximadamente el 40 %, aproximadamente el 45 %, aproximadamente el 50 %, aproximadamente el 55 %, aproximadamente el 60 %, aproximadamente el 65 %, aproximadamente el 70 %, aproximadamente el 75 %, aproximadamente el 80 %, aproximadamente el 85 %, aproximadamente el 90 %, aproximadamente el 95 % o aproximadamente el 100 % en volumen, incluyendo todos los intervalos y subintervalos entre cualquiera de estos valores. Se puede usar cualquier combinación de gas reactivo e inerte descrita en el presente documento.

Las condiciones usadas para secar el material modificado hidrotérmicamente en la Etapa (c) pueden afectar a las propiedades fundamentales (por ejemplo, mineralogía) del material modificado hidrotérmicamente, tales como, por ejemplo, las propiedades de lixiviación elemental y/o la porosidad del material modificado hidrotérmicamente seco. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado del material modificado hidrotérmicamente de la Etapa (c) puede incluir

5 secar el material modificado hidrotérmicamente en presencia del sobrenadante (por ejemplo, fase acuosa) presente durante la Etapa (c), de tal manera que cualquier especie disuelta en el sobrenadante se podría recuperar potencialmente como parte del material modificado hidrotérmicamente seco. En ciertos procesos, al menos una porción del sobrenadante se puede separar del material modificado hidrotérmicamente antes de la Etapa (d) de

10 secado del material, por ejemplo, haciendo decantar o filtrar una porción (o esencialmente todo) el agua del reactor en el que se prepara el material modificado hidrotérmicamente de la Etapa (c) y, a continuación, secando el material resultante. Cuando el material modificado hidrotérmicamente de la Etapa (c) se seca sin previa retirada/decantación del sobrenadante, el secado se puede llevar a cabo mediante cualquier medio adecuado, tal como un flujo de un gas deseado, de tal manera que el gas fluya sobre una suspensión producida en la Etapa (c) (es decir, la mezcla del

15 material modificado hidrotérmicamente suspendido en el sobrenadante). En ciertos procesos, el secado del material modificado hidrotérmicamente de la Etapa (c) en presencia del sobrenadante se puede llevar a cabo mediante cualquier método apropiado conocido en la técnica, incluyendo, pero sin limitación, burbujeo de un gas directamente a través de la suspensión. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado incluye secado adiabático o secado no

20 adiabático. Con secadores adiabáticos, los materiales sólidos se pueden exponer a gases calentados mediante métodos, tales como soplando gas de un lado a otro de la superficie (circulación cruzada), soplando gas través de lechos sólidos (circulación atravesada), haciendo caer sólidos lentamente a través de una corriente de gas que se mueve lentamente (tal como en un secador giratorio), soplando gases a través de un lecho de sólidos que fluidizan las partículas (es decir, secador de lecho fluidizado) y haciendo pasar sólidos a través de una corriente de gas caliente de alta velocidad (secado ultrarrápido). El secado se puede producir mediante cualquier mecanismo apropiado de transferencia de calor, incluyendo, pero sin limitación, directo (convección), indirecto (conducción)

25 radiante o dieléctrico. En algunos procesos, los materiales modificados hidrotérmicamente preparados son, por ejemplo, secados en horno para producir materiales modificados hidrotérmicamente secos. En algunos procesos, el secado en horno se lleva a cabo a aproximadamente 90 °C durante una duración de 18 h.

En varios procesos, la Etapa (d) de secado se realiza ya sea en presencia de sobrenadante (agua) o después de

30 que al menos una porción del sobrenadante se haya separado, tal como se ha descrito anteriormente, y usa aire, argón, dióxido de carbono, vacío o cualquier combinación de los mismos. En ciertos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo con uno o más gases reactivos que comprenden amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, aire o combinaciones de los mismos. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo con uno o más gases inertes, tales como argón o nitrógeno. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se

35 realiza con aire. En ciertos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo con Ar. En algunos procesos, la Etapa (d) de secado se lleva a cabo con dióxido de carbono. En ciertos procesos, la Etapa (d) de secado se realiza al vacío. En algunos procesos, el material se seca ultrarrápidamente en la Etapa (d) de secado.

En varias formas, la presente divulgación proporciona métodos para preparar un material modificado

40 hidrotérmicamente y/o material modificado hidrotérmicamente seco, que fácilmente libera iones (por ejemplo, iones de metal alcalino, tales como K<sup>+</sup>). En una Etapa (a), los métodos pueden incluir formar una mezcla de alimentación (o carga de alimentación) que comprende partículas de una o más materias primas (a1), que pueden ser uno o más compuestos seleccionados de, por ejemplo, un óxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalinotérreo, un hidróxido de metal alcalinotérreo y combinaciones de los mismos, y la materia prima (a2),

45 que puede incluir uno o más materiales de partida silicato de metal alcalino. En la Etapa (b), la mezcla de la Etapa (a) se puede poner en contacto con agua. En la Etapa (c), la mezcla de alimentación de la Etapa (b) se puede someter a una temperatura y presión durante un tiempo suficiente para formar un material modificado hidrotérmicamente, en el que el material de partida de silicato de metal alcalino (a2) es alterado, por ejemplo, intercambiando los iones presentes en el componente (a1) con los iones presentes en el componente de partida

50 (a2). El material modificado hidrotérmicamente resultante puede comprender, por ejemplo, (c1) una forma alterada y/o no alterada del silicato de metal alcalino de (a2) que comprende hasta aproximadamente el 15 % en peso del metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de los uno o más compuestos de (a1) y (c2) una o más fases de silicato de metal alcalino y/o alcalinotérreo sustancialmente enriquecidas con iones de metal alcalinotérreo. En otras varias formas, el material modificado hidrotérmicamente comprende (c1) una forma alterada y/o no alterada del silicato de

55 metal alcalino de (a2) que comprende hasta aproximadamente el 1 % en peso, hasta aproximadamente el 2 % en peso, hasta aproximadamente el 3 % en peso, hasta aproximadamente el 4 % en peso, hasta aproximadamente el 5 % en peso, hasta aproximadamente el 6 % en peso, hasta aproximadamente el 7 % en peso, hasta aproximadamente el 8 % en peso, hasta aproximadamente el 9 % en peso, hasta aproximadamente el 10 % en peso, hasta aproximadamente el 11 % en peso, hasta aproximadamente el 12 % en peso, hasta aproximadamente el 13 % en peso, hasta aproximadamente el 14 % en peso, hasta aproximadamente el 15 % en peso del metal

60 alcalino y/o metal alcalinotérreo de los uno o más compuestos de (a1), incluyendo todos los intervalos de valores entre ellos. En la Etapa (d), el material modificado hidrotérmicamente se seca para formar un material modificado hidrotérmicamente seco que libera más fácilmente especies iónicas, tales como, por ejemplo, iones de metal alcalino (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, etc.) u otras especies iónicas, tales como silicatos, incluyendo sales de silicato, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, etc.

65 En algunas formas, la presente divulgación proporciona un método para preparar un material modificado

hidrotérmicamente seco que tiene una liberación mejorada de iones de metal alcalino (u otro), en comparación con el(los) material(es) de partida de silicato de metal alcalino (por ejemplo, que comprende(n) aluminosilicatos de potasio) a partir del(los) que se prepara.

- 5 En varias realizaciones de la presente divulgación, un material modificado hidrotérmicamente y/o material modificado hidrotérmicamente seco es un material que libera iones, tal como, por ejemplo, un material que libera iones de metal alcalino (por ejemplo, un material que libera iones de  $K^+$  y/o un material que libera iones de  $Na^+$ ). En ciertas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente seco es un material que libera iones de metal alcalinotérreo (por ejemplo, un material que libera iones de  $Ca^{2+}$  y/o un material que libera iones de  $Mg^{2+}$ ). En algunas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente seco es un material que libera iones de aluminio (por ejemplo,  $Al^{3+}$ ). En ciertas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente seco libera Si, por ejemplo, en forma de una sal de silicato.

- 15 En varios procesos, tal como se ha descrito con anterioridad, la mezcla de carga de alimentación comprende uno o más compuestos de (a1) y uno o más compuestos de (a2). En algunos procesos, la mezcla comprende un compuesto que porta calcio y un compuesto que porta silicio. En varios procesos de la presente divulgación, la relación del componente que contiene calcio (es decir,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ) respecto al material que porta silicio (es decir, aluminosilicatos alcalinos, tales como aluminosilicatos de potasio) se puede usar para modular la mineralogía, lixiviación, capacidad de regulación, así como otras propiedades del material modificado hidrotérmicamente seco. Sin el deseo de limitarnos por la teoría, se cree que, en ciertos procesos, el aumento de la relación de Ca/Si en la carga de alimentación impulsa la formación de producto hacia la formación de hidrato de silicato dicálcico y/o fase amorfa. En ciertos procesos, el aumento de la relación de Ca/Si en la carga de alimentación tiene el efecto concurrente de disminuir la fase de tobermorita. En algunos procesos, la fase de hidrato de silicato dicálcico se puede obtener en niveles mayores que la fase de tobermorita aumentando la relación de Ca/Si en la mezcla de alimentación. En varios procesos, la relación de Ca/Si es de aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 0,9. En ciertos procesos, la relación de Ca/Si es aproximadamente 0,02505, aproximadamente 0,075, aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,125, aproximadamente 0,150, aproximadamente 0,175, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,225, aproximadamente 0,250, aproximadamente 0,275, aproximadamente 0,3, aproximadamente 0,325, aproximadamente 0,350, aproximadamente 0,375, aproximadamente 0,4, aproximadamente 0,425, aproximadamente 0,450, aproximadamente 0,475, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,525, aproximadamente 0,550, aproximadamente 0,575, aproximadamente 0,6, aproximadamente 0,625, aproximadamente 0,650, aproximadamente 0,675, aproximadamente 0,7, aproximadamente 0,725, aproximadamente 0,750, aproximadamente 0,775, aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,825, aproximadamente 0,850, aproximadamente 0,875, aproximadamente 0,90, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores.

- 40 En algunas divulgaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 15-65 % en peso de una fase de K-feldespato, aproximadamente el 0-5 % en peso de una fase de tobermorita, aproximadamente el 0-20 % en peso de una fase de hidrogranate, aproximadamente el 5-30 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico, aproximadamente el 15-35 % en peso de una fase amorfa. En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 15 % en peso de una fase de K-feldespato, aproximadamente el 18 % en peso de una fase de hidrogranate, aproximadamente el 30 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico y aproximadamente el 35 % en peso de una fase amorfa. En varias realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco de la presente divulgación comprende aproximadamente el 45-65 % en peso de una fase de K-feldespato, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de tobermorita, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de hidrogranate, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico y aproximadamente el 20-40 % en peso de una fase amorfa.

- 50 En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 35 % en peso, aproximadamente el 36 % en peso, aproximadamente el 37 % en peso, aproximadamente el 38 % en peso, aproximadamente el 39 % en peso, aproximadamente el 40 % en peso, aproximadamente el 41 % en peso, aproximadamente el 42 % en peso, aproximadamente el 43 % en peso, aproximadamente el 44 % en peso, aproximadamente el 45 % en peso de una fase de K-feldespato, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. En otras realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso de una fase de tobermorita, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores.

- 65 En varias otras realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en

peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso de una fase de hidrogrenate, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores.

En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico, incluyendo todos los rangos entre cualquiera de estos valores.

En ciertas otras realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso, aproximadamente el 22 % en peso, aproximadamente el 24 % en peso, aproximadamente el 26 % en peso, aproximadamente el 28 % en peso, aproximadamente el 30 % en peso, aproximadamente el 32 % en peso, aproximadamente el 34 % en peso, aproximadamente el 36 % en peso, aproximadamente el 38 % en peso, aproximadamente el 40 % en peso, aproximadamente el 42 % en peso, aproximadamente el 44 % en peso, aproximadamente el 46 % en peso, aproximadamente el 48 % en peso, aproximadamente el 50 % en peso de una fase amorfa, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores.

En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco, además, comprende especies carbonosas. En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco, además, comprende aproximadamente el 0-20 % en peso de una especie carbonosa. En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 0 % en peso, aproximadamente el 1% en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso o aproximadamente el 20 % en peso de especies carbonosas, incluyendo todos los intervalos y valores entre cualquiera de estos valores. Las especies carbonosas pueden incluir, por ejemplo,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$  y/o  $CaCO_3$ . En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco, además, comprende carbonatos de potasio, carbonatos de calcio, carbonatos de sodio y cualquier combinación de los mismos. En varias realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco, además, comprende carbonatos de potasio, carbonatos de calcio y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las combinaciones de carbonatos de potasio y carbonatos de calcio del mismo incluyen bütschillita y/o fairchildita. Sin el deseo de limitarnos por la teoría, se cree que los carbonatos pueden contribuir a la regulación de las propiedades de pH del material y se pueden usar para capturar  $CO_2$  atmosférico. En varias realizaciones, la especie carbonosa es una fase de calcita. En algunas realizaciones, la fase de calcita está presente en aproximadamente el 0 % en peso (por ejemplo, está presente en como máximo solamente una cantidad traza), aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 11 % en peso, aproximadamente el 12 % en peso, aproximadamente el 13 % en peso, aproximadamente el 14 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso, aproximadamente el 16 % en peso, aproximadamente el 17 % en peso, aproximadamente el 18 % en peso, aproximadamente el 19 % en peso, aproximadamente el 20 % en peso, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores. En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco eleva el pH de una solución acuosa a un intervalo que va desde 10 hasta aproximadamente 12. Esta característica de los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos puede mejorar la salud del suelo y/o reducir los niveles de acidez que pueden ser perjudiciales en la agricultura. Por lo tanto, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos de la presente divulgación pueden reemplazar o reducir la necesidad de cal u otros acondicionadores modificadores del pH.

Sin el deseo de limitarnos por la teoría, se cree que el uso de un gas que comprende  $CO_2$  durante la Etapa (d) de

secado puede facilitar una reacción de descalcificación que se da cuando las fases de hidrato de silicato cálcico (C-S-H) se exponen a CO<sub>2</sub>. En algunos procesos, la descalcificación que se da en una atmósfera que comprende CO<sub>2</sub> da como resultado la producción de una fase de calcita (es decir, la forma polimorfa estable de CaCO<sub>3</sub>) proporcionada mediante la descalcificación del calcio en la fase de C-S-H. En ciertos procesos, se cree que la fase de calcita es responsable de atrapar el potasio, dando como resultado un material modificado hidrotérmicamente seco que presente una liberación de potasio relativamente lenta o continua. En algunos procesos, la liberación de potasio modificado es más lenta que la liberación de potasio en comparación con el material idéntico por lo demás no expuesto a CO<sub>2</sub> durante el secado y se prolonga durante un período de tiempo más largo. En algunos procesos, se cree que la descalcificación de C-S-H conlleva a la producción de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>). En ciertos procesos, se cree que la descalcificación de la fase de C-S-H va acompañada de la descalcificación de hidrogranate en el material modificado hidrotérmicamente seco, conllevando a la producción adicional de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Los métodos divulgados se pueden llevar a cabo en procesos discontinuos o en condiciones continuas. En algunos procesos, la fase de silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de (c2) comprende hasta aproximadamente el 23 % en peso de iones de metal alcalinotérreo. En ciertos procesos, la fase de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de (c2) comprende hasta aproximadamente el 1 % en peso, hasta aproximadamente el 2 % en peso, hasta aproximadamente el 3 % en peso, hasta aproximadamente el 4 % en peso, hasta aproximadamente el 5 % en peso, hasta aproximadamente el 6 % en peso, hasta aproximadamente el 7 % en peso, hasta aproximadamente el 8 % en peso, hasta aproximadamente el 9 % en peso, hasta aproximadamente el 10 % en peso, hasta aproximadamente el 11 % en peso, hasta aproximadamente el 12 % en peso, hasta aproximadamente el 13 % en peso, hasta aproximadamente el 14 % en peso, hasta aproximadamente el 15 % en peso, hasta aproximadamente el 16 % en peso, hasta aproximadamente el 17 % en peso, hasta aproximadamente el 18 % en peso, hasta aproximadamente el 19 % en peso, hasta aproximadamente el 20 % en peso, hasta aproximadamente el 21 % en peso, hasta aproximadamente el 22 % en peso, hasta aproximadamente el 23 %, de iones de metal alcalinotérreo, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores. En algunos procesos, la fase de silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de (c2) comprende un promedio de aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso de iones de metal alcalinotérreo, incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores. En ciertos procesos, la fase de silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de (c2) comprende un promedio de aproximadamente el 3 % en peso de iones de metal alcalinotérreo. Muchos de los materiales divulgados en el presente documento se han caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo (XRPD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microanálisis electrónico de sonda (EPMA), distribución de tamaño de partícula (PSD), área de superficie específica (de acuerdo con el método BET; BET-SSA) y ensayos de lixiviación discontinuos (así como otras técnicas conocidas por parte de los expertos en la materia) que poseen, de hecho, las propiedades deseadas anteriormente mencionadas. Se ha logrado un entendimiento de la mineralogía de los materiales de la invención a partir de los resultados de XRPD (por ejemplo, la FIG. 4E) y la adquisición de imágenes (por ejemplo, las FIG. 14 y 15), de tal manera que se pueden identificar y cuantificar las fases minerales que componen el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco, así como su grado de inclusiones elementales con respecto a las fórmulas químicas estequiométricas. Se ha observado que el almacén de feldespato, como material de partida de silicato de metal alcalino de ejemplo, experimenta cambios estructurales y químicos, un fenómeno denominado alteración o alterado en el presente documento.

A partir de la caracterización, se halló que el material presenta una mineralogía y unas propiedades químicas complejas. En algunas realizaciones, la distribución de tamaño de partícula abarca diámetros de partículas desde ~0,1 µm hasta ~100 µm. En otras realizaciones, las fases de mineral constituyentes son K-feldespato alterado, hidrogranate, hidrato de silicato dicálcico α, tobermorita de 11 Å y compuestos de hidrato de silicato de calcio y aluminio amorfos. En ciertas realizaciones, las fases nucleadas *in situ* presentan un contenido no estequiométrico de Ca, Al y Si; aparte del hidrogranate, se observa un amplio grado de inclusión de K en todas las estructuras minerales. En ciertas realizaciones, las trazas de especies carbonosas con niveles variables de K y Ca también son constituyentes del material. En varias realizaciones, el K-feldespato alterado es Ca-sustituido. En algunas realizaciones, tras la lixiviación, la disponibilidad de K, Si, Al y Ca en el material modificado hidrotérmicamente seco se potencia con respecto a la materia prima de sienita ultrapotásica original, donde se muestra el potasio liberado del material modificado hidrotérmicamente seco después de 24 h que es de dos órdenes de magnitud mayores que en la materia prima de sienita ultrapotásica correspondiente.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco proporcionado mediante los métodos descritos en el presente documento comprende una distribución de tamaño de partícula multimodal que comprende partículas que varían en diámetro desde aproximadamente 5-1.000 µm. En otra realización más de la presente divulgación, el material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco de la presente divulgación comprende partículas añadidas que varían en tamaño desde aproximadamente 100-1.000 µm. En algunas realizaciones, el área de superficie específica de acuerdo con el método BET (BET-SSA) fue 15,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el material modificado hidrotérmicamente seco y 46,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la mezcla de alimentación.

En varias realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos revelado tienen un intervalo de tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,5 µm a aproximadamente 250 µm.

En ciertas realizaciones, el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 3,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 4,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 5,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 6,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 7,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 8,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 9  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 9,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 110  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 120  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 130  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 140  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 160  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 170  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 190  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 210  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 220  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 230  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 240  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 260  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 270  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 280  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 290  $\mu\text{m}$ , aproximadamente 330  $\mu\text{m}$ , incluyendo todos los intervalos entre cualquiera de estos valores. Se reconoce en el presente documento que la mineralogía compleja, además de otras características entendidas recientemente, se puede usar para ajustar las capacidades de lixiviación del material modificado hidrotérmicamente seco. En particular, los experimentos de lixiviación (por ejemplo, las FIG. 24, FIG. 9B) se han usado para evaluar la estabilidad química de las fases minerales tras el contacto con agua. La estabilidad química en esta área se entiende en relación con la capacidad de liberar nutrientes vegetales y necesita ser contextualizada en el contexto agronómico. Con tal entendimiento, los materiales modificados hidrotérmicamente secos se pueden diseñar y preparar para cumplir e incluso ampliar la variedad de necesidades del suelo, con aplicaciones disponibles en otras industrias igualmente.

Tal como se describe en detalle a lo largo de la presente divulgación y en los Ejemplos que siguen, una característica destacada del material modificado hidrotérmicamente seco es la disponibilidad de potasio ( $\text{K}^+$ ), tal como se evidencia mediante ensayos de lixiviación (véase la FIG. 2 para un ejemplo representativo).

Sin el deseo de limitarnos por la teoría, la evidencia presentada en el presente documento indica que el mecanismo para tal disponibilidad de K potenciada es la alteración hidrotérmica mediada por Ca de K-feldespatos, es decir, la disolución hidrolítica del armazón de K-feldespatos acoplada a la inclusión de  $\text{Ca}^{2+}$  en lugar de  $\text{K}^+$ . En algunas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco libera iones de metal, tales como, por ejemplo,  $\text{K}^+$ . Tal como se usa en el presente documento, "el ensayo de liberación de potasio de 24 horas" se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M durante 24 horas. La cantidad de iones de potasio liberados del material durante el período de 24 horas es la liberación de potasio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de potasio de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los materiales diferentes es la misma. En algunas realizaciones, de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas, la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado del material modificado hidrotérmicamente seco es al menos 2 veces mayor que la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado por los uno o más materiales de partida de silicato de metal alcalino de (a2). En varias realizaciones, de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas, la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado del material modificado hidrotérmicamente seco con respecto a la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado por los uno o más materiales de partida de silicato de metal alcalino de (a2) fue 2 veces mayor, 3 veces mayor, 4 veces mayor, 5 veces mayor, 6 veces mayor, 7 veces mayor, 8 veces mayor, 9 veces mayor, 10 veces mayor, 15 veces mayor, 20 veces mayor, 25 veces mayor, 30 veces mayor, 35 veces mayor, 40 veces mayor, 45 veces mayor, 50 veces mayor, 55 veces mayor, 60 veces mayor, 65 veces mayor, 70 veces mayor, 75 veces mayor, 80 veces mayor, 85 veces mayor, 90 veces mayor, 95 veces mayor, 100 veces mayor, 150 veces mayor, 200 veces mayor, 250 veces mayor, 300 veces mayor, 350 veces mayor, 400 veces mayor, 450 veces mayor o 500 veces mayor, incluyendo todos los valores entre ellos. En algunas realizaciones, la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado del material modificado hidrotérmicamente seco de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 25 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En ciertas realizaciones, la cantidad de  $\text{K}^+$  liberado de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas es aproximadamente 5 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 6 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 7 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 8 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 9 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 10 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 11 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 12 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 13 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 14 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 15 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 16 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 17 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 18 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 19 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 20 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 21 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 22 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 23 g de  $\text{K}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco,

aproximadamente 24 g de K<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco o aproximadamente 25 g de K<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos. En ciertas realizaciones, la liberación de K de un material modificado hidrotérmicamente seco se potencia utilizando una solución de CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> a pH 5. En varias realizaciones, la liberación de K de un material modificado hidrotérmicamente seco después de la exposición de 24 h a un exceso de 10 veces de CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M es de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 2 veces mayor que la liberación de K del mismo material en una solución de lixiviación de HNO<sub>3</sub> a pH 5. En algunas realizaciones, la lixiviación es de aproximadamente 1,1 veces mayor, aproximadamente 1,2 veces mayor, aproximadamente 1,3 veces mayor, aproximadamente 1,4 veces mayor, aproximadamente 1,5 veces mayor, aproximadamente 1,6 veces mayor, aproximadamente 1,7 veces mayor, aproximadamente 1,8 veces mayor, aproximadamente 1,9 veces mayor, aproximadamente 2 veces mayor, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. Sin limitarnos por alguna teoría particular, se cree que los componentes del sólido favorecen la captación de Cs<sup>+</sup> y la liberación de K<sup>+</sup>.

Tal como se usa en el presente documento, “el ensayo de liberación de potasio de 1 minuto” se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material se expone a un exceso de 10 veces de HNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M durante un minuto. La cantidad de iones de potasio liberados del material durante el período de un minuto es la liberación de potasio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de un minuto. En algunas realizaciones, de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de un minuto, un material modificado hidrotérmicamente seco libera al menos 5.000 mg (por ejemplo, al menos 6.000 mg, al menos 7.000 mg, al menos 8.000 mg, al menos 9.000 mg, al menos 10.000 mg, al menos 11.000 mg) de potasio por kilogramo del material modificado hidrotérmicamente seco. En algunas realizaciones, una cantidad relativamente grande de potasio se libera inicialmente de un material modificado hidrotérmicamente seco, seguido de una cantidad relativamente pequeña de potasio liberada durante un período de tiempo prolongado. Esto se puede cuantificar, por ejemplo, midiendo la liberación “relativa de potasio”, que se define como X/Y, donde X es la cantidad de potasio liberado por un material de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de un minuto e Y es la cantidad de potasio liberado por el material de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de 24 horas menos la cantidad de potasio liberado por el material de acuerdo con el ensayo de liberación de potasio de un minuto. En algunas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente seco tiene una liberación de potasio relativa que va desde aproximadamente cinco hasta aproximadamente 20 (por ejemplo, desde aproximadamente siete hasta aproximadamente 15, desde aproximadamente nueve hasta aproximadamente 12). En ciertas realizaciones, un material modificado hidrotérmicamente seco tiene una liberación de potasio relativa de al menos aproximadamente cinco (por ejemplo, al menos aproximadamente seis, al menos aproximadamente siete, al menos aproximadamente ocho, al menos aproximadamente nueve, al menos aproximadamente 10, al menos aproximadamente 11, al menos aproximadamente 12, al menos aproximadamente 13) y/o como máximo aproximadamente 20 (por ejemplo, como máximo aproximadamente 19, como máximo aproximadamente 18, como máximo aproximadamente 17, como máximo aproximadamente 16, como máximo aproximadamente 15, como máximo aproximadamente 14).

En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco es capaz de liberar otros elementos, además de K. En varias realizaciones, los elementos adicionales capaces de liberar del material incluyen Al, Si, Ca, Na y Mg (por ejemplo, en forma de sales solubles, que pueden contener los elementos observados en forma iónica). Tal como se usa en el presente documento, “el ensayo de liberación de potasio de 24 horas” se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material se expone a un exceso de 10 veces de HNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M durante 24 horas. La cantidad de iones de calcio liberados del material durante el período de 24 horas es la liberación de calcio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de calcio de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los materiales diferentes es la misma. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas, la cantidad de Ca<sup>2+</sup> liberado del material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco varía desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,35 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En algunas realizaciones, la cantidad de Ca<sup>2+</sup> liberado de acuerdo con el ensayo de liberación de calcio de 24 horas fue de aproximadamente 0,01 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,025 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,05 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,075 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,1 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,125 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,15 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,175 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,2 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,225 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,25 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,275 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,3 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,325 g de Ca<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos. Tal como se usa en el presente documento, “el ensayo de liberación de aluminio de 24 horas” se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material se expone a un exceso de 10 veces de HNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M durante 24 horas. La cantidad de iones de aluminio liberados del material durante el período de 24 horas es la liberación de aluminio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de aluminio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de aluminio de acuerdo con el ensayo de

liberación de aluminio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los diferentes materiales es la misma.

5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, de acuerdo con el ensayo de liberación de aluminio de 24 horas, la cantidad de  $\text{Al}^{3+}$  liberado del material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco varía desde aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 0,35 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En algunas realizaciones, la cantidad de  $\text{Al}^{3+}$  liberado de acuerdo con el ensayo de liberación de aluminio de 24 horas fue de aproximadamente 0,02 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,05 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,075 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,1 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,125 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,15 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,175 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,2 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,225 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,25 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,275 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,3 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,325 g de  $\text{Al}^{3+}$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos.

20 Tal como se usa en el presente documento, “el ensayo de liberación de silicio de 24 horas” se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M durante 24 horas. La cantidad de silicio liberado del material durante el período de 24 horas es la liberación de silicio (por ejemplo, en forma de silicatos solubles, incluyendo ácido ortosilícico y las formas oligoméricas o poliméricas del mismo) del material de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de silicio de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los diferentes materiales es la misma.

30 En algunas realizaciones, de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas, la cantidad de silicio liberado del material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco varía desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,5 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En ciertas realizaciones, la cantidad de silicio liberado de acuerdo con el ensayo de liberación de silicio de 24 horas fue de aproximadamente 0,1 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,2 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,3 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,4 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,5 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,6 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,7 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,8 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,9 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1,1 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1,2 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1,3 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1,4 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 1,5 g de silicio/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos.

45 Tal como se usa en el presente documento, “el ensayo de liberación de sodio de 24 horas” se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M durante 24 horas. La cantidad de sodio liberado del material durante el período de 24 horas es la liberación de sodio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de sodio de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los diferentes materiales es la misma.

55 En otra realización más de la presente divulgación, de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas, la cantidad de  $\text{Na}^+$  liberado del material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco varía desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,1 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En otra más, la cantidad de  $\text{Na}^+$  liberado de acuerdo con el ensayo de liberación de sodio de 24 horas fue de aproximadamente 0,01 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,015 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,02 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,025 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,03 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,035 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,04 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,045 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,05 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,055 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,06 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material que libera ion de metal alcalino, aproximadamente 0,065 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,07 g de  $\text{Na}^+$ /kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,075 g de

Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,08 g de Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,085 g de Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,09 g de Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,095 g de Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,1 g de Na<sup>+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos.

Tal como se usa en el presente documento, "el ensayo de liberación de magnesio de 24 horas" se realiza de la siguiente forma. Una cantidad de un material modificado hidrotérmicamente o un material modificado hidrotérmicamente seco se expone a un exceso de 10 veces de HNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M durante 24 horas. La cantidad de iones de magnesio liberados del material durante el período de 24 horas es la liberación de magnesio del material de acuerdo con el ensayo de liberación de magnesio de 24 horas. Cuando se compara la cantidad de liberación de magnesio acuerdo al ensayo de liberación de magnesio de 24 horas, la cantidad de material sometido a ensayo para cada uno de los diferentes materiales es la misma.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, acuerdo al ensayo de liberación de magnesio de 24 horas, la cantidad de magnesio liberado del material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco varía desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,1 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco. En algunas realizaciones, la cantidad de Mg<sup>2+</sup> liberado acuerdo al ensayo de liberación de magnesio de 24 horas fue de aproximadamente 0,01 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,015 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,02 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,025 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,03 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,035 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,04 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,045 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,05 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,055 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,06 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material de liberación de ion de metal alcalino, aproximadamente 0,065 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,07 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,075 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,08 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,085 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,09 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,095 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, aproximadamente 0,1 g de Mg<sup>2+</sup>/kg de material modificado hidrotérmicamente seco, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos.

En base a lo anterior, y sin el deseo de limitarnos por la teoría, se cree que la mineralogía del material modificado hidrotérmicamente o material modificado hidrotérmicamente seco se adecúa a suelos tropicales. En varias realizaciones, el K-feldespato alterado, tal como se describe en el presente documento, es un depósito de nutrientes potencial y contribuye positivamente a los mecanismos del suelo. Se cree que hidrogranate estabiliza eficazmente el Al, mientras que el hidrato de silicato dicálcico α, la tobermorita de 11 Å y el hidrato de silicato cálcico amorfo son una fuente de K, Si, Ca y alcalinidad. Con mayor alcalinidad, un sustituto para abonar con cal puede estar disponible. La tobermorita puede actuar como intercambiador iónico especialmente si se producen inclusiones isomórficas, tales como aquellas confirmadas en este estudio (Tabla 1; ESI-EPMA). Además, las tobermoritas sustituidas con Al pueden mostrar una mayor selectividad para Cs y posiblemente otros metales pesados, que pueden ser particularmente útiles para corregir suelos contaminados. La carga de tales fases minerales está contemplada para beneficiar adicionalmente a los suelos. Con pH más bajos, los coloides del suelo se cargan positivamente, conteniendo aniones, tales como nitratos y fosfatos, mientras que con pH mayores, las cargas negativas contienen los cationes. Las fases minerales principales del material modificado hidrotérmicamente seco se espera que tengan una carga de superficie negativa, a menos con un pH extremadamente bajo. El feldespato en sí mismo tiene una carga de superficie negativa por encima de pH~2. Aunque tal valor se ve influenciado por la resistencia iónica de la solución del suelo, la fracción de feldespato alterada sola puede colaborar a limitar las pérdidas de K<sup>+</sup> inmediatamente disponible, contribuyendo a un secuestro activo de Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+/3+</sup> igualmente.

En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco, tal como se describe en el presente documento, posee la capacidad de liberar una primera porción del(los) elemento(s) (por ejemplo, K, Ca, Mg, Na, Al y/o Si) relativamente rápido (por ejemplo, es fácilmente soluble en agua y se disuelve dentro de minutos u horas de contacto con agua), mientras que una o más porciones adicionales se liberan en un modo relativamente retardado y/o continuo durante un período de tiempo prolongado (por ejemplo, está en una forma menos soluble y se libera más lentamente, durante un período de días a entre semanas y meses). Por lo tanto, en algunas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente secos divulgados en el presente documento poseen la propiedad deseada de tener la liberación de K relativamente rápida y la liberación de K relativamente lenta, tal como se ha observado con anterioridad.

En algunas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente secos que tienen una liberación de K predominante y relativamente lenta se pueden preparar enjuagando el material seco con agua purgada en gas inerte. Se cree que tal tratamiento retira el K soluble, dejando atrás el potasio con capacidad de liberación retardada

y continua. En ciertas realizaciones, los materiales enjuagados liberan desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 20 % del potasio disponible en un material sin enjuagar. En algunas realizaciones, los materiales enjuagados liberan aproximadamente el 1 %, aproximadamente el 2 %, aproximadamente el 3 %, aproximadamente el 4 %, aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 6 %, aproximadamente el 7 %, aproximadamente el 8 %, aproximadamente el 9 %, aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 11 %, aproximadamente el 12 %, aproximadamente el 13 %, aproximadamente el 14 %, aproximadamente el 15 %, aproximadamente el 16 %, aproximadamente el 17 %, aproximadamente el 18 %, aproximadamente el 19 %, aproximadamente el 20 % del potasio disponible en un material sin enjuagar, incluyendo todos los valores e intervalos entre ellos

En algunas realizaciones, se cree que el material modificado hidrotérmicamente seco posee un componente carbonoso o hidróxido inmediatamente soluble (por ejemplo, hidróxido de potasio) que puede, por ejemplo, proporcionar a los cultivos una fuente inmediata de K libre de cloro. Sin embargo, se cree que, en algunas realizaciones, la pequeña porción de liberación relativamente prolongada de K liberado del material modificado hidrotérmicamente seco se redistribuye entre varias fases y, por lo tanto, es probable que se encuentre disponible en un índice más lento.

En varias realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco es un fertilizante. En algunas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de  $K^+$ . En ciertas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de  $Ca^{2+}$ . En algunas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de  $Na^+$ . En ciertas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de  $Mg^{2+}$ . En algunas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de silicio. En ciertas realizaciones, el fertilizante es un fertilizante de múltiples nutrientes (por ejemplo, liberando una o más de las especies observadas en este párrafo).

También se ha mostrado en varias realizaciones de la presente divulgación que el elemento catiónico disponible para la liberación se puede intercambiar en una o más etapas, por ejemplo, durante el secado en la Etapa (d) o durante la Etapa (c). Estas características de intercambio iónico pueden ser útiles para ajustar el material que libera iones de metal a aplicaciones particulares, incluyendo, pero sin limitación, fertilizantes de corrección del suelo ( $Cs^+$  o  $Cd^{2+}$ ) y de liberación de N lenta ( $NH_4^+$ ). En algunas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente secos que son fertilizantes de liberación lenta pueden responder a señales de plantas (por ejemplo, la excreción de exudados), dando como resultado la liberación de nutrientes específicos a través del intercambio mineral. En varias realizaciones, la liberación de iones de metal moderada beneficiosa y sorprendente se debe, en parte, a las propiedades de intercambio iónico mencionadas anteriormente del material modificado hidrotérmicamente seco.

La naturaleza que se puede ajustar del proceso que se describe en el presente documento posibilita la formación de cualquier número de composiciones diferentes con varios intervalos de fases mineralógicas descritas a lo largo de la divulgación, a través de la modificación de las condiciones de reacción, procesamiento y secado.

En varias realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos comprenden: aluminosilicato de potasio alterado (por ejemplo, un aluminosilicato de potasio en el que al menos aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 15 %, aproximadamente el 20 %, aproximadamente el 25 % o aproximadamente el 30 % del potasio originalmente presente en la red de aluminosilicato de la materia prima se reemplaza con otro catión, tal como  $Ca^{2+}$ ); aluminosilicato de calcio; e hidrato de silicato cálcico; en donde la cantidad de potasio disponible en el material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco es de al menos aproximadamente el 10 % en peso del contenido de potasio total del material, en donde el potasio disponible es la cantidad de potasio disuelta cuando el material se somete a condiciones de lixiviación que comprenden agitar 1 parte en peso del material en polvo en 10 partes en peso de  $HNO_3$  que tiene un pH inicial de 5 durante 24 horas. En algunas realizaciones, la cantidad de potasio disponible es de al menos aproximadamente el 1 %, al menos aproximadamente el 2 %, al menos aproximadamente el 3 %, al menos aproximadamente el 4 %, al menos aproximadamente el 5 %, al menos aproximadamente el 6 %, al menos aproximadamente el 7 %, al menos aproximadamente el 8 %, al menos aproximadamente el 9 %, al menos aproximadamente el 10 %, al menos aproximadamente el 11 %, al menos aproximadamente el 12 %, al menos aproximadamente el 13 %, al menos aproximadamente el 14 %, al menos aproximadamente el 15 %, al menos aproximadamente el 16 %, al menos aproximadamente el 17 %, al menos aproximadamente el 18 %, al menos aproximadamente el 19 % o al menos aproximadamente el 20 % en peso del contenido de potasio total del material.

En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco comprende sienita ultrapotásica que tiene al menos aproximadamente el 1-10 % en peso del potasio de la red reemplazado con calcio. En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente o modificado hidrotérmicamente seco comprende sienita ultrapotásica que tiene al menos aproximadamente el 1 el %, aproximadamente el 2 %, aproximadamente el 3 %, aproximadamente el 4 %, aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 6 %, aproximadamente el 7 %, aproximadamente el 8 %, aproximadamente el 9 % o aproximadamente el 10 %, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos.

En algunas realizaciones, se proporcionan materiales modificados hidrotérmicamente secos que comprenden aproximadamente el 45-65 % en peso de una fase de potasio-feldespato alterada, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de tobermorita, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de hidrogranate, aproximadamente el 1-10 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico y aproximadamente el 20-40 % en

- peso de una fase amorfa. En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 45 % en peso de una fase de K-feldespato, aproximadamente el 46 % en peso, aproximadamente el 47 % en peso, aproximadamente el 48 % en peso, aproximadamente el 49 % en peso, aproximadamente el 50 % en peso, aproximadamente el 51 % en peso, aproximadamente el 52 % en peso, aproximadamente el 53 % en peso, aproximadamente el 54 % en peso, aproximadamente el 55 % en peso, aproximadamente el 56 % en peso, aproximadamente el 57 % en peso, aproximadamente el 58 % en peso, aproximadamente el 59 % en peso, aproximadamente el 60 % en peso, aproximadamente el 61 % en peso, aproximadamente el 62 % en peso, aproximadamente el 63 % en peso, aproximadamente el 64 % en peso, aproximadamente el 65 % en peso, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. En otras realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 1 % en peso de una fase de tobermorita, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. En ciertas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 1 % en peso de una fase de hidrogranate, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. En algunas realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 1 % en peso de una fase de hidrato de silicato dicálcico, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos. En ciertas otras realizaciones, el material modificado hidrotérmicamente seco comprende aproximadamente el 20 % en peso de una fase amorfa, aproximadamente el 22 % en peso, aproximadamente el 24 % en peso, aproximadamente el 26 % en peso, aproximadamente el 28 % en peso, aproximadamente el 30 % en peso, aproximadamente el 32 % en peso, aproximadamente el 34 % en peso, aproximadamente el 36 % en peso, aproximadamente el 38 % en peso, aproximadamente el 40 % en peso, incluyendo todos los intervalos y valores entre ellos.
- En algunas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos divulgados en el presente documento, además, comprenden uno o más carbonatos, por ejemplo,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  y las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos, además, comprenden carbonatos de potasio, carbonatos de calcio, carbonatos de sodio y cualquier combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos, además, comprenden carbonatos de potasio, carbonatos de calcio y las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la combinación de carbonatos de potasio y carbonatos de calcio de los mismos incluyen bütschillita y/o fairchildita.
- En algunas realizaciones, se proporcionan materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos, en donde uno o más de los elementos siguientes se disuelven cuando los materiales se someten a dichas condiciones de lixiviación: al menos aproximadamente 1.000 ppm de Si; al menos aproximadamente 200 ppm de Al; al menos aproximadamente 200 ppm de Ca, aproximadamente 5 ppm de Na y al menos aproximadamente 5 ppm de Mg. En algunas realizaciones, al menos aproximadamente 50 ppm de Si, al menos aproximadamente 100 ppm de Si, al menos aproximadamente 150 ppm de Si, al menos aproximadamente 200 ppm de Si, al menos aproximadamente 250 ppm de Si, al menos aproximadamente 300 ppm de Si, al menos aproximadamente 350 ppm de Si, al menos aproximadamente 400 ppm de Si, al menos aproximadamente 450 ppm de Si, al menos aproximadamente 500 ppm de Si, al menos aproximadamente 550 ppm de Si, al menos aproximadamente 600 ppm de Si, al menos aproximadamente 650 ppm de Si, al menos aproximadamente 700 ppm de Si, al menos aproximadamente 750 ppm de Si, al menos aproximadamente 800 ppm de Si, al menos aproximadamente 850 ppm de Si, al menos aproximadamente 900 ppm de Si, al menos aproximadamente 950 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.000 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.050 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.100 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.150 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.200 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.250 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.300 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.350 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.400 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.450 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.500 ppm de Si, al menos aproximadamente 1.550 ppm de Si, incluyendo todos los valores entre ellos, se disuelve cuando los materiales se someten a dichas condiciones. En varias realizaciones, al menos aproximadamente 10 ppm de Al, al menos aproximadamente 20 ppm de Al, al menos aproximadamente 30 ppm de Al, al menos aproximadamente 40 ppm de Al, al menos aproximadamente 50 ppm de Al, al menos aproximadamente 60 ppm de Al, al menos aproximadamente 70 ppm de Al, al menos aproximadamente 80 ppm de Al, al menos aproximadamente 90 ppm de Al, al menos aproximadamente 100 ppm de Al, al menos aproximadamente 110 ppm de Al, al menos aproximadamente 120 ppm de Al, al menos aproximadamente 130 ppm de Al, al menos aproximadamente 140 ppm de Al, al menos aproximadamente 150 ppm de Al, al menos aproximadamente 160 ppm de Al, al menos aproximadamente 170 ppm de Al, al menos aproximadamente 180 ppm de Al, al menos aproximadamente 190 ppm de Al, al menos aproximadamente 200 ppm de Al, al menos aproximadamente 210 ppm de Al, al menos aproximadamente 220 ppm de Al, al menos aproximadamente 230 ppm de Al, al menos aproximadamente 240 ppm de Al, al menos aproximadamente 250 ppm

de Al, al menos aproximadamente 260 ppm de Al, al menos aproximadamente 270 ppm de Al, al menos aproximadamente 280 ppm de Al, al menos aproximadamente 290 ppm de Al o al menos aproximadamente 300 ppm de Al, incluyendo todos los valores entre ellos, se disuelve cuando los materiales de composición se someten a dichas condiciones. En ciertas realizaciones, al menos aproximadamente 10 ppm de Ca, al menos aproximadamente 20 ppm de Ca, al menos aproximadamente 30 ppm de Ca, al menos aproximadamente 40 ppm de Ca, al menos aproximadamente 50 ppm de Ca, al menos aproximadamente 60 ppm de Ca, al menos aproximadamente 70 ppm de Ca, al menos aproximadamente 80 ppm de Ca, al menos aproximadamente 90 ppm de Ca, al menos aproximadamente 100 ppm de Ca, al menos aproximadamente 110 ppm de Ca, al menos aproximadamente 120 ppm de Ca, al menos aproximadamente 130 ppm de Ca, al menos aproximadamente 140 ppm de Ca, al menos aproximadamente 150 ppm de Ca, al menos aproximadamente 160 ppm de Ca, al menos aproximadamente 170 ppm de Ca, al menos aproximadamente 180 ppm de Ca, al menos aproximadamente 190 ppm de Ca, al menos aproximadamente 200 ppm de Ca, al menos aproximadamente 210 ppm de Ca, al menos aproximadamente 220 ppm de Ca, al menos aproximadamente 230 ppm de Ca, al menos aproximadamente 240 ppm de Ca, al menos aproximadamente 250 ppm de Ca, al menos aproximadamente 260 ppm de Ca, al menos aproximadamente 270 ppm de Ca, al menos aproximadamente 280 ppm de Ca, al menos aproximadamente 290 ppm de Ca, al menos aproximadamente 300 ppm de Ca, al menos aproximadamente 310 ppm de Ca, al menos aproximadamente 320 ppm de Ca, al menos aproximadamente 330 ppm de Ca, al menos aproximadamente 340 ppm de Ca, al menos aproximadamente 350 ppm de Ca, al menos aproximadamente 360 ppm de Ca, al menos aproximadamente 370 ppm de Ca, al menos aproximadamente 380 ppm de Ca, al menos aproximadamente 390 ppm de Ca o al menos aproximadamente 400 ppm de Ca, incluyendo todos los valores entre ellos, se disuelve cuando los materiales se someten a dichas condiciones. En algunas realizaciones, al menos aproximadamente 0,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 0,5 ppm de Mg, al menos aproximadamente 0,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 1 ppm de Mg, al menos aproximadamente 1,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 1,5 ppm de Mg, al menos aproximadamente 1,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 2 ppm de Mg, al menos aproximadamente 2,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 2,50 ppm de Mg, al menos aproximadamente 2,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 3 ppm de Mg, al menos aproximadamente 3,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 3,5 ppm de Mg, al menos aproximadamente 3,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 4 ppm de Mg, al menos aproximadamente 4,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 4,50 ppm de Mg, al menos aproximadamente 4,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 5 ppm de Mg, al menos aproximadamente 5,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 5,50 ppm de Mg, al menos aproximadamente 5,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 6 ppm de Mg, al menos aproximadamente 6,75 ppm de Mg, al menos aproximadamente 7 ppm de Mg, al menos aproximadamente 7,25 ppm de Mg, al menos aproximadamente 7,5 ppm de Mg, al menos aproximadamente 7,75 ppm de Mg o al menos aproximadamente 8 ppm de Mg, incluyendo todos los valores entre ellos, se disuelve cuando los materiales se someten a dichas condiciones. En algunas otras realizaciones, al menos aproximadamente 0,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 0,5 ppm de Na, al menos aproximadamente 0,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 1 ppm de Na, al menos aproximadamente 1,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 1,5 ppm de Na, al menos aproximadamente 1,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 2 ppm de Na, al menos aproximadamente 2,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 2,50 ppm de Na, al menos aproximadamente 2,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 3 ppm de Na, al menos aproximadamente 3,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 3,5 ppm de Na, al menos aproximadamente 3,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 4 ppm de Na, al menos aproximadamente 4,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 4,50 ppm de Na, al menos aproximadamente 4,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 5 ppm de Na, al menos aproximadamente 5,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 5,50 ppm de Na, al menos aproximadamente 5,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 6 ppm de Na, al menos aproximadamente 6,75 ppm de Na, al menos aproximadamente 7 ppm de Na, al menos aproximadamente 7,25 ppm de Na, al menos aproximadamente 7,5 ppm de Na, al menos aproximadamente 7,75 ppm de Na o al menos aproximadamente 8 ppm de Na, incluyendo todos los valores entre ellos, se disuelve cuando los materiales se someten a dichas condiciones.

En varias realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos pueden ser útiles como fertilizantes (tropicales) por razones que incluyen, pero sin limitación: i) la liberación continua de potasio para satisfacer las necesidades de los cultivos en diferentes etapas de crecimiento y evita la saturación repentina del suelo y la lixiviación excesiva; ii) el efecto residual alto (por ejemplo, proporcionando un depósito de potasio disponible) que mejora la nutrición de las plantas durante múltiples ciclos agronómicos; iii) la capacidad de regular el pH del suelo a niveles óptimos para un cultivo y un microbioma determinados; iv) los suministros sinérgicos de micronutrientes (por ejemplo, magnesio); vi) el apoyo y la mejora de la resistencia mecánica y la porosidad del suelo; vii) la capacidad de intercambio catiónico (CEC) mejorada; viii) el índice de salinidad bajo; ix) la potenciación de la capacidad de retención de agua (WHC) y la capacidad de almacenamiento de carbón; x) el coste relativamente bajo; xi) el impedimento mínimo para la adopción por agricultores; y/o xii) el proceso de elaboración respetuoso con el medio ambiente implementable a escala industrial y con recursos locales.

En varias realizaciones, los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos puede tener valor para para mejorar el espacio de poros del suelo. En el suelo oxidico, existen tanto macroporos (>75 µm; no pueden contener agua que se pierde por gravedad) como microporos (5-30 µm; contienen agua tan fuertemente debido a las fuerzas capilares), pero no hay mesoporos intermedios (30-75 µm), que son aquellos capaces de almacenar agua para la liberación a largo plazo. Por consiguiente, la capacidad de retención de agua es baja. En algunas realizaciones, el volumen ocupado por las partículas minerales se encuentra en un intervalo

adecuado para mejorar la población de mesoporos y reducir los índices de infiltración (por ejemplo, la FIG. 18). Esto también reduciría (por ejemplo, prevendría) la dispersión de coloides del suelo y otros fertilizantes. En ciertas realizaciones, se ha mostrado que las pastas solidificadas de hidrogranate fino e hidratos de silicato cálcico, tales como aquellas que componen el material modificado hidrotérmicamente seco, tienen una buena resistencia a la flexión de 20 mPa. Esta característica podría mitigar la erosión y promover la resistencia del suelo, sin dar como resultado microagregados demasiado grandes (>1 mm) que producirían índices de infiltración no deseados. Resulta sumamente improbable que cualquier sal de potasio (KCl o K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se pueda esperar que ofrezca una mejoría similar a los mecanismos del suelo.

Aunque las características del material modificado hidrotérmicamente seco pueden convertirlo en un fertilizante de suelo tropical de alta calidad, la capacidad de ajustar las propiedades mediante la modificación de diversos parámetros de procesamiento permite la producción de materiales nuevos para usarse adicional o alternativamente en la corrección del suelo, las aplicaciones de silicato de sodio, las aplicaciones de geopolímeros, las aplicaciones de cemento y las aplicaciones de sílice coloidal. Sin limitarnos por alguna teoría particular, la utilidad de estos nuevos materiales puede ser mejor entendida por cualquier número de composiciones mineralógicas distintas, posiblemente obtenidas mediante las vías de reacción de la FIG. 38. En algunas realizaciones, los parámetros de procesamiento se pueden ajustar de acuerdo con las vías ilustradas por los procesos alternativos que se muestran en las FIG. 33G y 33H. Por ejemplo, a partir del proceso abarcado por la FIG. 33H, se puede obtener una variedad de productos diferenciados haciendo pasar una solución alcalina a través de un lecho mineral estacionario (por ejemplo, K-feldespato) y procesando adicionalmente los productos de disolución resultantes en corrientes separadas de composición variable.

El análisis del material modificado hidrotérmicamente seco que sigue proporciona nuevas perspectivas sobre los procesos que se describen en el presente documento, cumpliendo con un déficit de conocimiento entre la ciencia de materiales, la tecnología de procesamiento y su aplicación en agricultura. En general, el análisis global se enmarca de acuerdo con el objetivo determinante de la ingeniería de un proceso de química respetuoso con el medio ambiente escalable a resultados industriales que puedan verdaderamente beneficiar a los suelos pobres en nutrientes y escasamente productivos. Se ha reconocido, de forma inesperada, que la composición (es decir, mineralogía) y las propiedades de lixiviación del material modificado hidrotérmicamente seco, tal como se divulga en el presente documento, se pueden ajustar a través de alteraciones de las condiciones de procesamiento. Los ejemplos que siguen ofrecen apoyo para este hallazgo, al tiempo que enfatizan que los materiales modificados hidrotérmicamente o modificados hidrotérmicamente secos divulgados en el presente documento son adaptables a un número de aplicaciones importantes.

### 35 Ejemplos

Un gráfico de flujo de una vía de procesamiento general usada para preparar materiales modificados hidrotérmicamente secos se proporciona en la FIG. 3. En los ejemplos a continuación, excepto donde se indique, los materiales modificados hidrotérmicamente secos se procesaron a 200 °C y se secaron en las condiciones especificadas a 90 °C.

Un bloque de "procesamiento posterior" adicional después del bloque hidrotérmico (calentando en la presencia de agua), pero antes o conjuntamente con el secado, y tres componentes adicionales, que incluyen 1) soluciones alcalinas solubles; 2) aditivos o soluciones de sal; y 3) gases reactivos se incorporan en el diagrama de flujo del proceso global. Estas modificaciones afectan a la 1) capacidad de intercambio iónico; 2) la sensibilidad a la descalcificación; y 3) la lixiviación y disolución dependiente del pH del producto final. Los parámetros de proceso, tales como la cantidad relativa de CaO en la mezcla de alimentación y el área de superficie de la materia prima, influyen en estas propiedades (por ejemplo, tal como se demuestra a partir de la liberación elemental) del material modificado hidrotérmicamente seco. Las modificaciones representan métodos que potencian la modularidad del material modificado hidrotérmicamente seco (FIG. 4A-C). Por ejemplo, la etapa de reducción de tamaño de partícula (por ejemplo, "molienda") se puede llevar a cabo en condiciones húmedas o secas. En las etapas de procesamiento hidrotérmico o secado, se puede añadir una solución de un ion alcalinotérreo (por ejemplo, Ca<sup>2+</sup>) progresivamente (por ejemplo, para cambiar la relación de Ca<sup>2+</sup>/Si en el procesamiento hidrotérmico) o se pueden añadir soluciones de sal o de otros nutrientes.

#### 55 Ejemplo 1: síntesis y caracterización del material modificado hidrotérmicamente seco (HT-1)

La sienita ultrapotásica que se usa en el presente documento se obtuvo del batolito Triunfo, localizado en el Estado de Pernambuco, Brasil. El contenido de K-feldespato fue del 94,5 % en peso. El contenido de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O fue del 62,4 % en peso, 17,0 % en peso y 14,3 % en peso, respectivamente. Las muestras de campo de un tamaño realizado a mano se machacaron en una machacadora de mordazas y se tamizaron para obtener partículas con un tamaño <2 mm. Se usó CaO (calidad reactiva, Alfa Aesar) tal como se recibió. Debido al almacenamiento, en el momento de los experimentos, este se hidrató en Ca(OH)<sub>2</sub>. Un barrido de XRPD mostró que la composición real en el momento de los experimentos fue la siguiente: CaO: 5,5 % en peso; Ca(OH)<sub>2</sub>: 93,7 % en peso; CaCO<sub>3</sub>: 0,8 % en peso. De acuerdo con el fabricante, el nivel de impurezas en el material recibido es el siguiente: 0,005 % de Cl máx.; 0,05 % de NO<sub>3</sub> máx.; 0,1 % de Fe máx.; 0,1 % de SO<sub>4</sub> máx.; material insoluble: 1,5 % máx. es ácido acético e

hidróxido de amonio.

### Molienda en seco en conjunto

5 La mezcla de alimentación para el procesamiento hidrotérmico se obtuvo mediante la molienda en conjunto en condiciones secas de 21,28 g de sienita ultrapotásica (<2 mm) y 3,72 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es decir, la forma hidratada del CaO adquirido. La relación molar nominal de Ca/Si fue 0,23, en base a la suposición de tanto el 100 % de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como el 0 % en peso Ca en la sienita ultrapotásica. La molienda se realizó en una jarra de molienda de alúmina de 10 50 ml precargada con Ar (gas de aire, calidad prepurificada 4,8). La jarra se cargó con bolas de acero inoxidable y se evacuó. El molino de bolas (molino de bolas con vibrador de alta energía VQ-N, Across International) se ensayó durante 1 min. El polvo molido (mezcla de alimentación) se transfirió posteriormente a un contenedor de plástico y se almacenó temporalmente con Ar. El procesamiento se produjo dentro de 20 min de operaciones de molienda.

15 El agua (Ricca Chemical Company®, calidad reactiva ACS) se hirvió y se enfrió hasta temperatura ambiente en una corriente de Ar burbujeante. Una cantidad patrón se almacenó en Ar. La carga del recipiente hidrotérmico no pudo evitar completamente el contacto de tanto la mezcla de alimentación como el agua con el aire.

### Procesamiento hidrotérmico y aislamiento

20 Una vista esquemática del reactor hidrotérmico usado en este estudio (Parker, EZE-Seal®, 300 ml) se proporciona en la FIG. 4D. El reactor se cargó con 25 g de mezcla de alimentación y 100 ml de agua. El reactor se selló y la rotación del impulsor se fijó a 400 rpm. El punto de fijación de temperatura de 200 °C se alcanzó en ~40 min y se sostuvo durante 5 h. La presión interna del reactor fue de ~138 MPa (~14 atm) (Tabla 1). Un perfil de temperatura global para el proceso hidrotérmico se proporciona en la FIG. 29. Posteriormente, el reactor se enfrió con un sistema de recirculación de agua, hasta que la  $T$  interna alcanzó ~60 °C (~15 min). El reactor se abrió rápidamente y la suspensión (es decir, la mezcla del material modificado hidrotérmicamente suspendido en el sobrenadante) se transfirió cuantitativamente a un vaso de precipitados de vidrio ( $SA \sim 44 \text{ cm}^2$ ). El componente sólido se dejó reposar en el fondo del vaso de precipitados y la solución de exceso (sobrenadante) se separó sobre la parte superior del mismo. El sobrenadante, enriquecido en potasio lixiviable (FIG. 28), se secó sobre la parte superior de la fase sólida durante la noche (18 h) en un horno de laboratorio fijado a  $90 \pm 5 \text{ °C}$ . El material modificado hidrotérmicamente seco se trituró homogéneamente en un mortero de ágata para obtener un polvo que se marcó como HT-1 (FIG. 17). La masa del material modificado hidrotérmicamente seco no se midió. Sin embargo, los experimentos de pérdida por ignición (LOI, por sus siglas en inglés) a 1.000 °C durante 1 h (tres réplicas) mostraron una pérdida del  $4,4 \pm 0,5 \%$  en peso, más probablemente debido al agua y/o contenido carbonoso. En consecuencia, la masa recalculada del material modificado hidrotérmicamente seco fue de 26,1 g. El almacenamiento a largo plazo del material se produjo en Ar.

Tabla 1. Variación de temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ) durante procesamiento hidrotérmico de la mezcla de suministro.

$t$ (h)	$T$ (°C)	$P$ (MPa [atm])
0,0	200	138 (14,0)
0,1	200	138 (14,0)
0,3	199	136 (13,8)
1,0	200	137 (13,9)
1,2	200	138 (14,0)
1,7	200	138 (14,0)
3,0	200	136 (13,8)
4,0	200	138 (14,0)
5,0	200	138 (14,0)

40

### Determinación de la mineralogía de HT-1

#### Difracción de rayos X en polvo (XRPD)

45 La FIG. 4E describe la composición mineralógica de una mezcla de alimentación (a) y un material modificado hidrotérmicamente seco (b). La mineralogía del material modificado hidrotérmicamente seco en la FIG. 4E se determinó mediante difracción de rayos X en polvo (XRPD). La muestra se micronizó, se cargó dentro de un vaso y se puso dentro de un difractómetro (Panalytical X'Pert MPD) que usó como fuente de rayos X la radiación  $\text{CuK}\alpha$  a 45 kV y 40 mA. Se ensayaron barridos en el intervalo  $2\theta$  de  $6^\circ$ - $90^\circ$ , con un tamaño de etapa de  $0,0131^\circ$  y un tiempo de recuento de 250 s etapa<sup>-1</sup>. Una vez identificadas, las fases minerales se cuantificaron mediante refinamiento Rietveld. Unos pocos picos pequeños (1 % de los patrones de difracción global) no se pudieron identificar positivamente y se ignoraron. Un 1,1 % en peso adicional se atribuyó a la panunzita, pero esta fase no se confirmó independientemente. El contenido amorfo se determinó cuantitativamente añadiendo y mezclando exhaustivamente

50

en la muestra una fracción de peso equivalente de polvo de Si (NIST SRM 640). Un segundo barrido de XRPD se ensayó en las mismas condiciones que el barrido inicial. Se realizó un nuevo refinamiento Rietveld, que permite una comparación, ajustada por las diferencias de potencia de dispersión, entre la intensidad integrada de los picos de Si y la intensidad integrada de las fases cristalinas conocidas determinadas en el análisis inicial. La diferencia entre estos valores como una porción del total se supuso que se debía al contenido amorfo de la muestra. La cantidad final de cada componente cristalino es el resultado del refinamiento Rietveld inicial normalizado para tener en cuenta el contenido amorfo estimado.

El patrón de difracción del material modificado hidrotérmicamente seco se proporciona en la FIG. 12. El análisis de XRPD detectó el K-feldespató ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y nuevas fases minerales formadas *in situ* durante el procesamiento hidrotérmico y/o secado, en concreto, hidrogranate ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ), hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ ), tobermorita de 11 Å ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y material(es) amorfo(s). Algunas de tales fases minerales se han observado previamente en estudios de literatura sobre sistemas hidrotérmicos de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Tabla 2).

Tabla 2. Visión general de la reactividad hidrotérmica de sistemas de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Reactivos	Relaciones molares		T °C	t h	Disolvente	S:L	Agitación	Fases observadas <sup>B</sup>	Referencia
	Al/(Si+Al)	Ca/(Si+Al)							
Ca(OH) <sub>2</sub> Gel de SiO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (amorfo)	0,67	1,00	150	6	Agua + KOH	1:10	n.d.	Ca(OH) <sub>2</sub> Hidrogrosular CaCO <sub>3</sub>	46
CaO SiO <sub>2</sub> (amorfo) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (amorfo)	0,15	0,83	150	0-190	Agua NaOH	+ 1:10, 1:5	N	C-S-H Tobermorita de 11 Å	47
CaO Ceniza de carbón Al(OH) <sub>3</sub> o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol)	0,57	0,86	100-180	15	Agua	1:6	S	Hidrogrosular Tobermorita de 11 Å CaCO <sub>3</sub>	48
CaO (meta)caolinita SiO <sub>2</sub> (precipitado) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10-0,13	6,50-1,00	175	0,5-24	Agua	2:1	N	Cuarzo Ca(OH) <sub>2</sub> C-S-H; α-C <sub>2</sub> SH Tobermorita de 11 Å CaCO <sub>3</sub>	38
K-feldespató	0,25	0,22	190-220	20	Agua NaOH Agua + KOH Agua + Ca(OH) <sub>2</sub>	+ 1:6	N	K-feldespató alterado Hidrogrosular C-S-H; C-A-S-H; α-C <sub>2</sub> SH Tobermorita de 11 Å CaCO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30
Ca(OH) <sub>2</sub> Sienita ultrapotásica	0,24	0,17	200	5	Agua	1:4	S	K-feldespató alterado Hidrogrosular C-A-S-H; α-C <sub>2</sub> SH Tobermorita de 11 Å Carbonatos no identificados	Este estudio

K-feldespató es el componente mineral principal de la sienita ultrapotásica usada en la mezcla de alimentación. En el material modificado hidrotérmicamente seco, el K-feldespató residual aún detectado mediante XRPD constituyó el 66,5 % en peso, indicando una conversión del 17,4 % en peso del mineral original. En el presente documento, se demuestra que, después del procesamiento hidrotérmico, la porción restante de K-feldespató ha experimentado modificaciones, es decir, se ha alterado. El hidrogranate fue el 6,5 % en peso y, en base a la fórmula molecular, es posiblemente el único hidrato de silicato de calcio y aluminio. Se determinó como plazolita ( $x=1,47$ ) en el

refinamiento Rietveld (FIG. 12), pero más probablemente fue una solución sólida de fases con niveles variables de reemplazo de iones de hidroxilo ( $0 < x < 3$ ), tal como se muestra posteriormente con el análisis de EPMA. El hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  y la tobermorita de 11 Å son el 3,3 % en peso y 3,2 % en peso, respectivamente, y, en base a la fórmula molecular, son fases de hidrato de silicato cálcico. Por último, un componente amorfo que corresponde al 18,2 % en peso también se detectó en el material modificado hidrotérmicamente seco. Además de tales componentes principales, también se detectaron el 1,2 % en peso de albita y el 1,1 % en peso de panunzita mediante XRPD.

### Determinación de la estructura y composición química de HT-1

El material modificado hidrotérmicamente seco montado en secciones delgadas (27 mm x 46 mm, 30  $\mu$ m de espesor, diamante pulido por los dos lados de 0,5  $\mu$ m, vidrio de borosilicato, resina acrílica; Spectrum Petrographics Inc.) se observó con un microscopio electrónico de barrido (JEOL 6610 LV) funcionando en modo de alto vacío ( $< 10^{-3}$  Pa). La tensión de aceleración fue de 10-20 kV, el tamaño de punto de 45-60 y la distancia de trabajo de 9-10 mm. Antes de observación, las secciones se recubrieron con carbón (Quorum, EMS 150T ES). A largo plazo, las secciones delgadas se almacenaron al vacío.

La composición química del material modificado hidrotérmicamente seco montada en la sección delgada se determinó con un microanalizador electrónico de sonda (EPMA) (JEOL JXA-8200), usando una tensión de aceleración de 15 kV, una corriente de haz de 10 nA y un diámetro del haz de 1  $\mu$ m. Las fases minerales se analizaron con tiempos de recuento de 20-40 s. A partir de las estadísticas de recuento, las desviaciones típicas de  $1\sigma$  sobre los valores de concentración fueron del 0,3-1,0 %, en el caso de los elementos principales, y del 1,0-5,0 %, en el caso de los elementos inferiores. Las imágenes de electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y mapas elementales de rayos X (4,5 cm x 2,7 cm) se obtuvieron usando una tensión de 15 kV, una corriente de haz de 1 nA y una resolución de 10  $\mu$ m. El uso de tales configuraciones, así como operaciones en modo de etapa entramada con un haz estacionario, evitó la pérdida de señal y pérdida de enfoque de rayos X. Debido al posible daño en el montaje de epoxi de las secciones delgadas, se llevaron a cabo análisis de EPMA después de la obtención de imágenes de SEM. La sección delgada se alojó en un soporte hecho a medida, que permitió localizar cualquier partícula y analizarla con múltiples técnicas.

Las observaciones de SEM preliminares del material modificado hidrotérmicamente seco se realizaron en el polvo como tal (FIG. 13). Posteriormente, este se montó en la sección delgada, para la exploración detallada de características morfológicas (SEM) y el análisis químico (EPMA). Los resultados (FIG. 14, FIG. 15, Tabla 3, ESI-EPMA) confirman los hallazgos de XRPD, aunque se evidenció un alto grado de heterogeneidad.

Tabla 3. Óxido medio y concentración elemental (F y Cl) por fase mineral en el material modificado hidrotérmicamente seco.

Fase Mineral		K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SO <sub>3</sub>	F	Cl	Total
K-feldespato alterado (<50 $\mu$ m)		13,4	17,1	59,8	0,5	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,1	0,1	92,8
K-feldespato alterado (<50 $\mu$ m < x < 100 $\mu$ m)		14,6	18,4	64,3	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	98,5
K-feldespato alterado (>100 $\mu$ m)		15,0	18,3	64,1	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	98,6
Hidrogrosular		0,6	13,4	17,2	0,0	27,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	0,2	0,6	66,1
Hidrato de silicato dicálcico		1,1	1,0	12,8	0,2	20,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	40,5
Tobermorita de 11 Å		1,2	2,9	16,4	0,2	17,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,7	41,2
Amorfo		6,7	9,9	30,2	0,3	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,8	59,9

Todos los números son % en peso. Los datos se obtienen mediante análisis de EPMA sobre un gran número de observaciones (ESI-EPMA). El resto hasta el 100 % en peso es probablemente debido al contenido de agua.

En la sección delgada, los cristales de K-feldespato podían ser claramente distinguidos (FIG. 14a-b, FIG. 15) y mostraron alteraciones claras con respecto al polvo de roca. Tales alteraciones se evidenciaron mediante formaciones heterogéneas (FIG. 14a-d) y análisis químico de EPMA (FIG. 16, Tabla 3, ESI-EPMA). La composición química cambió a través de las clases de tamaño de feldespato ( $d < 50 \mu$ m;  $50 \mu$ m  $< d < 100 \mu$ m;  $d > 100 \mu$ m), siendo los cristales más pequeños más ricos en Ca y más pobres en K, Si y Al (Tabla 3, ESI-EPMA). Cabe señalar que la activación de mecano en estado sólido podría reemplazar el Ca con K de tanto superficie como de armazón en la etapa de molienda y tal posibilidad no podría ser descartada completamente, especialmente para los granos más pequeños (FIG. 16; ESI-EPMA). Sin embargo, en el material modificado hidrotérmicamente seco, una característica diferente fue que ciertos granos de K-feldespato de tamaño medio ( $50 \mu$ m  $< d < 100 \mu$ m) se enriquecieron inusualmente en Ca (FIG. 16; ESI-EPMA), lo que no fue el caso para los cristales con tamaño equivalente en la mezcla de alimentación. Esto fue una evidencia de la inserción de átomos de Ca en el armazón de feldespato durante el procesamiento hidrotérmico. Cabe señalar que tales conclusiones no son inmediatamente evidentes a partir de los valores de concentración medios (Tabla 3), resaltando el alto grado de heterogeneidad composicional.

Los cristales de K-feldespatos se rodearon con frecuencia de fases hidrotérmicas, tales como hidrogranate, hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  y tobermorita de 11 Å (FIG. 14a-d). El craqueo y la fracturación fueron características comunes adicionales del K-feldespatos y hubo evidencia de picadura (FIG. 14a-b).

- 5 Los cristales de hidrogranate tenían una forma predominantemente esférica de ~1  $\mu\text{m}$  de diámetro, aunque algunos cristales tenían ~5  $\mu\text{m}$  de diámetro (FIG. 14g). El hidrogranate se encontró ya sea rodeando al K-feldespatos o disperso a través del material. Más raramente, se dio como agregados de masas más grandes hasta ~30  $\mu\text{m}$  y con un aspecto coloidal (FIG. 14h; FIG. 16). Era difícil distinguir la tobermorita de 11 Å del hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  en base solamente a la morfología y las características de textura. La tobermorita se dio en dos formas principales: i) como numerosos cristales individuales, más desarrollados, hasta 20  $\mu\text{m}$  de largo y 1  $\mu\text{m}$  de ancho (FIG. 14b) o ii) como agregado dentro de formaciones de tipo aglutinación y agrupaciones con cada cristal que lo compone de nuevo de <1  $\mu\text{m}$  (FIG. 14c-f). En ambas apariciones, la tobermorita tenía una textura fibrosa, apareciendo comúnmente como agujas finas. La textura del hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  era similar al primer tipo de aparición de tobermorita, pero era más desarrollado y bien formado. Adicionalmente, una distinción entre los dos minerales era que para la tobermorita algún punto de análisis mostró un enriquecimiento en K tan alto como el 5,3 % en peso y para el hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  el contenido de óxido total tendió a ser menor (ESI-EPMA).

Una característica morfológica adicional del material modificado hidrotérmicamente seco se dio mediante algunas estructuras grandes en el orden de 2 mm. Tales estructuras se denominan *agrupaciones* (FIG. 14f). Eran con frecuencia redondas y más ricas en hidratos de aluminosilicato sustituido por Ca y K que el resto del material modificado hidrotérmicamente seco. Ocasionalmente, presentaban bordes externos enriquecidos en hidrato de silicato dicálcico  $\alpha$  y tobermorita. Es probable que tales formaciones se deban a la naturaleza de enlace de hidratos de silicato cálcico. De hecho, las fases de  $\text{C}_2\text{S}$  se observan con frecuencia como fenocristal aglomerado en hormigón. No se realizó un análisis cuantitativo riguroso de la densidad del material modificado hidrotérmicamente seco. Sin embargo, las observaciones visuales de los agrupamientos (FIG. 14f) muestran una alta fracción del espacio vacío y sugieren una baja densidad para tales formaciones. Esto puede explicar, al menos parcialmente, el aspecto macroscópico del material modificado hidrotérmicamente seco cuando se compara con aquel de los polvos de roca (FIG. 17).

- 30 El análisis de microsonda electrónica también revela pequeñas cantidades de zeolitas que están presentes en el material modificado hidrotérmicamente seco (FIG. 18). Se encontró que se da la formación en todos los momentos de procesamiento hidrotérmico, pero solamente a una temperatura por encima de 220 °C.

Por último, varias fases minerales podrían contribuir a lo que se detecta como amorfo mediante XRPD, tal como i) K-feldespatos severamente alterado ii) partículas cristalinas, pero muy pequeñas iii) compuestos realmente amorfos, por ejemplo, hidrato de silicato cálcico pobremente cristalizado no estequiométrico (C-S-H). Sin embargo, la exploración de la muestra con EPMA mostró que la fase amorfa se dio en dos formas principales: i) como material que se origina a partir del K-feldespatos en bruto, a partir del que mantuvo proporciones en peso similares de K, Al y Si, pero que ha sido tan severamente alterado que el contenido de óxidos total es mucho más bajo; tal material presenta un contenido de Ca expresivo ii) como formas completamente anhídras, sin evidencia de cristalinidad o proporciones estequiométricas de óxidos atribuibles a silicatos, óxidos, cloruros, carbonatos o sulfuros conocidos (ESI-EPMA). Una observación detallada de las secciones delgadas reveló también la presencia en el material modificado hidrotérmicamente seco de fases carbonosas que no se detectan mediante XRPD (FIG. 19b) y que no son atribuibles a impurezas en el reactivo de CaO. Esto se debe probablemente a las concentraciones por debajo del límite de detección. Tales carbonatos se dieron subordinadamente y fueron principalmente carbonatos de K-Ca no estequiométricos (relación atómica de Ca/K entre 7 y 28; ESI-EPMA), en agregados cristalinos de 5-10  $\mu\text{m}$  de diámetro (FIG. 19b). Los cristales presentaron dos hábitos principales, formas tabulares o prismas. Los carbonatos se confirmaron independientemente mediante una titulación a base de ácido (FIG. 20), así como mediante un ensayo de punto de carbonato cualitativo (FIG. 21).

#### 50 **Características de partícula de HT-1**

La distribución de tamaño de partícula (PSD) de muestras en polvo se determinó con un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Beckman Coulter Inc., LS 13 320) equipado con un módulo hecho a medida para la introducción de muestras. Las muestras se suspendieron en agua durante el análisis y no se sometieron a ultrasonido.

El área de superficie específica de acuerdo con Brunauer, Emmet y Teller (BET-SSA) se determinó con un analizador de área de superficie y porosidad Micromeritics ASAP 2020. El gas usado para la adsorción fue  $\text{N}_2$ . Las muestras (~0,5 g) se desgasificaron a 200 °C hasta que un índice de desgasificación constante de  $10^{-5}$  mm Hg  $\text{min}^{-1}$  se alcanzó en el tubo de muestra (12 h). SSA se determinó en el brazo de adsorción de la isoterma con el método de puntos múltiples en el intervalo  $p/p_0$  de 0,08-0,35. Sin embargo, se registraron las isotermas de adsorción y desorción completa (hasta  $p/p_0 = 0,99$ ).

- 65 La distribución de tamaño de partícula (PSD) de la mezcla de alimentación ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + sienita ultrapotásica) se compara con aquella del material modificado hidrotérmicamente seco en la FIG. 22. Se muestra que, después del

procesamiento hidrotérmico y secado, las partículas son más pequeñas. En base al volumen, se observan tres poblaciones principales a  $\sim 30 \mu\text{m}$ ,  $\sim 10 \mu\text{m}$  y  $\sim 1 \mu\text{m}$ , respectivamente. Por consiguiente, el procesamiento desplaza el pico de población principal de un orden de magnitud, desde  $\sim 100 \mu\text{m}$  en la mezcla de alimentación hasta  $\sim 10 \mu\text{m}$  en el material modificado hidrotérmicamente seco. El mismo desplazamiento se observa en base al número de partículas, desde  $\sim 1 \mu\text{m}$  en la mezcla de alimentación hasta  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  en el material modificado hidrotérmicamente seco. Estas observaciones son consecuentes con el tamaño de partícula observado con el SEM (FIG. 14). En conjunto, la PSD se puede usar como una forma rápida, eficiente y económica para evaluar la eficiencia del proceso dado que la población de tamaño principal en el polvo de roca y en el material modificado hidrotérmicamente seco se encoge y crece, respectivamente, con la conversión progresiva del K-feldespató.

El área de superficie específica de acuerdo con el método BET (BET-SSA) fue de  $15,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el material modificado hidrotérmicamente seco y de  $46,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para la mezcla de alimentación, que fue un valor particularmente alto debido a la fracción fina de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Tal valor es solamente parcialmente relevante, debido a que, con el contacto con agua, la mezcla de alimentación reacciona inmediatamente, cambiando su área de superficie con el paso del tiempo. El BET-SSA debido a la fracción de roca en la mezcla de alimentación no se muestra, pero se puede considerar razonablemente de  $\sim 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tal como indicaron Ciceri *et al.* (D. Ciceri, M. de Oliveira, R. M. Stokes, T. Skorina y A. Allanore, *Miner. Eng.*, 2017, **102**, 42-57). Una comparación entre las áreas de superficie del material modificado hidrotérmicamente seco y la fracción de roca es entonces consecuente con una población de partículas más pequeñas en el material procesado. La isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  del material modificado hidrotérmicamente seco (Tipo III de acuerdo con la clasificación BET) no muestra alguna histéresis apreciable (FIG. 23).

#### Experimentos de lixiviación y espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés)

Los experimentos de lixiviación tanto para la sienita ultrapotásica como el material modificado hidrotérmicamente seco se ensayaron en modo discontinuo, lo que significa que  $0,3 \text{ g}$  de material sólido se puso en contacto con  $3 \text{ ml}$  de solución de lixiviación ( $m_S:m_L=0,1$ ) y rotó continuamente durante  $24 \text{ h}$  en un vial cerrado. Antes de comenzar la rotación, los viales se cargaron previamente con Ar. Las limitaciones de transferencia de masa se consideran insignificantes en las condiciones de agitación dadas. El  $\text{HNO}_3$  con pH inicial=5 se usó como solución de lixiviación y se imitó una solución de suelo ácida. La solución de lixiviación patrón se preparó mediante la dilución apropiada de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  estandarizado (Alfa Aesar) en agua hirviendo, seguido del vigoroso burbujeo de Ar durante  $\sim 15 \text{ min}$ . Al final de experimento, la suspensión se filtró (Whatman  $13 \text{ mm GD/X}$ ,  $0,45 \mu\text{m}$ ) y se diluyó  $1:100$  en  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  estandarizado. La filtración se dio dentro de los  $15 \text{ min}$  de detención de la pieza giratoria. Cada uno de los experimentos de lixiviación se repitió en tres réplicas. Las barras de error representan la dispersión de los datos experimentales sobre las tres réplicas (FIGS. 24 y 9B). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La temperatura de la solución de lixiviación permaneció constante después del contacto con el material modificado hidrotérmicamente seco, según se demostró mediante un ensayo independiente (no se muestra).

La espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) determinó la concentración de K, Al, Si, Na, Ca y Mg en el lixiviado diluido (ICP MS, Agilent Technologies 7700 Series). El instrumento usó un sistema de reacción octopolar (ORS, por sus siglas en inglés) que se ensayó en "modo de He" ( $\text{He}=4,0 \text{ ml min}^{-1}$ ), excepto para Ca, que se determinó en "modo sin gas". Una solución a  $1 \text{ ppm}$  de In se usó como patrón interno.

Los resultados de los ensayos de lixiviación tanto para la sienita ultrapotásica como el material modificado hidrotérmicamente seco se indican en la FIG. 24 (Condiciones de lixiviación: ensayo discontinuo con rotación,  $24 \text{ h}$ ,  $m_S:m_L=1:10$ .  $\text{HNO}_3$  con pH nominal inicial=5 como solución de lixiviación. Todos los valores (ppm) se refieren a los mg de elemento analizado en solución mediante ICP-MS por kg de material sólido. Cabe señalar que el BET-SSA inicial y la PSD fueron diferentes para los dos materiales: polvo de roca (pH inicial=5, BET-SSA= $17,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , polvo obtenido a partir de la molienda de bolas en  $1 \text{ min}$  de la fracción de  $<2 \text{ mm}$  descrita en la sección Reactivos); material modificado hidrotérmicamente seco (pH inicial=5, BET-SSA= $15,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , PSD indicada en la FIG. 19). Dado que las condiciones de pH existente, PSD y BET-SSA son diferentes para los dos materiales sólidos, los resultados se comparan solamente para una visualización cualitativa del orden de magnitud de la disponibilidad elemental. En el material modificado hidrotérmicamente seco, hay  $14.065 \pm 744 \text{ ppm}_K$  disponibles para la disolución, que es el equivalente al  $14,5 \%$  del contenido de K total de la mezcla de alimentación. Por consiguiente, a las  $24 \text{ h}$  el potasio está dos órdenes de magnitud más disponible que en la sienita ultrapotásica original lixiviada con el mismo pH inicial. Para el Si, Al y Ca, la disponibilidad es de  $1.520 \pm 132 \text{ ppm}_{Si}$ ,  $222 \pm 38 \text{ ppm}_{Al}$  y  $335 \pm 20 \text{ ppm}_{Ca}$ , respectivamente (FIG. 24), que corresponde al  $0,6 \%$ ,  $0,3 \%$  y  $0,2 \%$  del contenido total de Si, Al y Ca, en la mezcla de alimentación, respectivamente. La lixiviación de Ca se controló en parte debido a su papel como macronutriente de plantas y debido a su capacidad de corregir el pH del suelo. El Ca en la composición varietal de la sienita ultrapotásica se toma en consideración en este cálculo. El Na y Mg también se controlaron debido a que son un componente mayor de la composición varietal y elementos importantes para los científicos del suelo. El Na puede conllevar a la salinización del suelo potencial y Mg es un micronutriente de plantas. En el material modificado hidrotérmicamente seco, hay  $6,5 \pm 0,3 \text{ ppm}_{Na}$  y  $6 \pm 1 \text{ ppm}_{Mg}$  disponibles para la disolución, equivalentes al  $0,2 \%$  del contenido total tanto del Na como del Mg en la mezcla de alimentación. La disponibilidad global del Na es baja y disminuye en el material modificado hidrotérmicamente seco con respecto a la sienita ultrapotásica.

Que la fracción de nutrientes de Si, Al y Ca disponibles en el material modificado hidrotérmicamente seco fuera en términos absolutos muy poca es una evidencia de la estabilidad química de todas las fases de silicato cálcico en las condiciones de lixiviación dadas. Sin embargo, la cantidad absoluta de nutrientes disponibles puede ser significativa para las plantas. A modo de referencia, en la solución de suelo, las concentraciones de Si están en el orden de 0,09-23,4 mg<sub>Si</sub> L<sup>-1</sup>, al ser comparadas con el valor de 152 mg<sub>Si</sub> L<sup>-1</sup> en la solución de lixiviación indicada en el presente documento. Cabe señalar también que, en el experimento de lixiviación, la concentración de Si corresponde al límite de solubilidad de SiO<sub>2</sub> amorfo con un pH muy bajo. Esto es debido a que la solución de lixiviación existente se diluyó en HNO<sub>3</sub> concentrado antes del análisis de ICP-MS. Por lo tanto, es posible que el Si en el vial de lixiviación existente sea aún mayor de lo que se haya medido.

#### Titulación de base ácida de material modificado hidrotérmicamente seco

Una titulación de base ácida del material modificado hidrotérmicamente seco se llevó a cabo de la siguiente manera:

(a) Primero, se suspendieron 0,3 g de material modificado hidrotérmicamente seco en 10 ml de agua DI agua con agitación.

(b) Segundo, se añadió HNO<sub>3</sub> 0,1 M estandarizado (Alfa Aesar) al vaso de precipitados. Después de cada adición ácida (2,5 ml), el sistema se dejó estabilizar durante 15 min, antes de tomar la lectura. Cabe señalar que el pH no se estabilizó debido a la reactividad de superficie del material modificado hidrotérmicamente seco.

(c) Tercero, la curva de titulación se representa tal como se muestra en la FIG. 20 y los puntos equivalentes se usan para cálculos deducidos del contenido base en el material modificado hidrotérmicamente seco.

Se observan dos puntos equivalentes distintos, con pH=10,0 (3,0 ml) y pH=5,8 (12,0 ml). El primer punto equivalente se puede atribuir razonablemente a los carbonatos, dado que el valor pKa<sub>2</sub> tabulado para H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es 10,33 (25 °C). Las diferencias entre los valores experimental y teórico se pueden explicar por las interferencias producidas por la reactividad de superficie de las otras fases minerales, tales como K-feldespatos, hidrogranate y tobermorita. El segundo punto equivalente parece más lejano del valor pKa<sub>1</sub> tabulado para H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que es 6,35 (25 °C). Suponiendo que el primer punto equivalente se debe, de hecho, a los carbonatos, esto correspondería a 0,3 mmol de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, equivalente al 4,3 % en peso de CO<sub>2</sub> en el material modificado hidrotérmicamente seco. Tal cantidad no se detectó mediante XRPD, pero se encuentra en excelente acuerdo con los datos de LOI (véase la sección sobre Procesamiento hidrotérmico con anterioridad). Los carbonatos fueron cristales anhídridos, pero no eran amorfos, de modo que la XRPD no los detectó más probablemente debido a que están presentes por debajo del límite de detección. Si todos los carbonatos determinados con la titulación en el primer punto equivalente eran K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entonces el ensayo de lixiviación de K esperado sería de 78.000 ppmK, muy por encima de los datos experimentales (FIG. 19). Los carbonatos en el material modificado hidrotérmicamente seco son, por lo tanto, una mezcla no identificada, que probablemente comprenda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, pero posiblemente también otra especie de carbonato doble, tal como K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (bütschililita y/o fairchildita). El segundo punto equivalente no concuerda con el contenido de carbonato detectado en el primer punto equivalente. Suponiendo que el segundo punto equivalente se debe al equilibrio de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entonces además de los 0,3 mmol de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, están presentes otros 0,6 mmol de la especie de bicarbonato HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en el material modificado hidrotérmicamente seco. Tal cantidad correspondería al 8,6 % en peso adicional de contenido de CO<sub>2</sub> en el material modificado hidrotérmicamente seco, por un total del 12,9 % en peso de CO<sub>2</sub>, que es improbable que no se detecte mediante XRPD. Estos datos apuntan a una presencia efectiva de los carbonatos en el material modificado hidrotérmicamente seco. Tales valores de pH altos son importantes en los materiales usados para mejorar la calidad del suelo y salud del suelo, particularmente donde los suelos con pH bajo son un problema.

#### Ensayo de punto cualitativo para la determinación de carbonatos

El ácido nítrico concentrado (15,6 M) se deja caer en la parte de arriba del material usando el aparatado que se muestra en la FIG. 21(a)-(c). Si hay carbonatos presentes, generan CO<sub>2</sub>, que se canaliza dentro de un segundo compartimento del aparato y se precipita como BaCO<sub>3</sub> a partir de una solución de Ba(OH)<sub>2</sub>. El panel (b) proporciona el resultado de un ensayo en blanco, donde el material es sienita ultrapotásica (no se forma BaCO<sub>3</sub>). El panel (c) proporciona el resultado de un ensayo con el material modificado hidrotérmicamente seco. Se forma una nube blancuzca de BaCO<sub>3</sub>, confirmando la presencia de carbonatos.

#### Relación entre composición de mineralogía y lixiviación

El silicato de aluminio y potasio principal (KAS) detectado mediante XRPD en el material modificado hidrotérmicamente seco fue K-feldespatos (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) (FIG. 4E). La XRPD mostró que 14,0 g de K-feldespatos se convirtieron durante el procesamiento hidrotérmico (FIG 14). El análisis de PSD confirmó que la población de tamaño atribuible al K-feldespatos se redujo en el material modificado hidrotérmicamente seco con respecto a la mezcla de alimentación (FIG. 22). Sin embargo, tal fase mineral sigue siendo el componente principal del material modificado hidrotérmicamente seco (66,5 % en peso) y, por lo tanto, también la fase que porta K principal. Esto es una

característica cuidadosamente diseñada y deseada del material. Una transformación completa del K-feldespatos sería de coste prohibitivo y generaría una gran cantidad de K soluble inmediatamente disponible en la solución de suelo, en oposición a los atributos deseables de los materiales modificados hidrotérmicamente secos divulgados en el presente documento, es decir, el diseño de un fertilizante para suelos tropicales con un índice de liberación de K que se ajuste a las necesidades de cultivo. Sin embargo, cabe señalar que lo que se detecta mediante XRPD como K-feldespatos es, de hecho, una fase mineral alterada. La alteración *estructural* se evidencia mediante el estudio de obtención de imágenes (FIG. 14a-d). Además, la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> careció de histéresis (FIG. 23), lo que se puede explicar considerando que los craqueos, las fracturas u otras estructuras porosas no generan un comportamiento de histéresis si están en el orden de micrómetros (FIG. 14a-b), aunque su contribución al área de superficie se sigue capturando mediante el valor BET-SSA. La alteración *química* se evidenció mediante mapas elementales (FIG. 15), concentraciones de punto (Tabla 3, ESI-EPMA), así como la exploración detallada de la muestra (FIG. 13, FIG. 16). Las distorsiones en la célula unitaria de K-feldespatos debido a la inserción de Ca son una causa probable del efecto de craqueo mencionado anteriormente. De hecho, una característica del material modificado hidrotérmicamente seco es que los granos más pequeños de partículas de K-feldespatos alterado mostraron un contenido elemental no estequiométrico, sumamente deficiente en K y enriquecido en Ca (FIG. 15, FIG. 16, ESI-EPMA). Independientemente del tamaño, ningún grano individual de K-feldespatos conservó su composición original y los minerales de calcio se observaron en la interfaz entre granos de K-feldespatos y la solución hidrotérmica. Sin limitarnos por alguna teoría particular, tales fases se pueden originar de la inserción de Ca en el feldespatos o mediante reprecipitación a partir de la solución debido a la saturación local. En ausencia de un entorno alcalino, estarían implicadas unas temperaturas más altas (600 °C) para observar un intercambio significativo entre el K en el feldespatos y los iones alcalinos de la solución hidrotérmica. Los datos presentados en el presente documento, por lo tanto, proporcionan una evidencia de que los entornos con pH alto son necesarios para una transformación exitosa y un intercambio de iones de K por iones de Ca. Suponiendo para el K-feldespatos tanto alterado como no alterado el mismo índice de disolución, y un pH existente de lixiviación de 12 unidades (FIG. 27), entonces la cantidad de K disponible estaría en el orden de 10-200 ppm<sub>K</sub>, en base al área de superficie existente de K-feldespatos alterado. Tal cantidad es insignificante cuando se compara con los datos indicados en la FIG. 24 y confirma que el K-feldespatos alterado actúa como depósito de nutriente principal para la liberación a largo plazo potencial, pero no es posible que sea responsable de la liberación de K a corto plazo. Por el contrario, los cálculos de equilibrio de masa (por ejemplo, en base a la conversión que se muestra en la FIG. 4E) muestran que la fracción de K en el K-feldespatos que se convirtió por completo podría proporcionar todo el K disponible de lixiviación. Tal K es probable que se localice en fases de K sustituidas en lugar de K-feldespatos alterado, o en la fracción de carbonato soluble (la solubilidad de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25 °C) es de 1,110 g L<sup>-1</sup>) no detectada mediante XRPD, pero evidenciada mediante análisis de EPMA (FIG. 15, ESI-EPMA).

La fase mayor de hidrato de silicato de aluminio y calcio (C-A-S-H) detectada mediante XRPD en el material modificado hidrotérmicamente seco fue hidrogranate (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub>; C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>). Dentro del grupo hidrogranate más amplio, el hidrogranate define una clase de minerales donde se da la inclusión de 4OH<sup>-</sup> en lugar de un SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> tetraédrico, generando grosular (x=0), hibschita (x=0,2-1,5), katoita (x=1,5-3) y sus soluciones sólidas. En los sistemas artificiales, se observa el hidrogranate en hormigón como el único hidrato de silicato de aluminio y calcio y se detecta con frecuencia como el producto de hidratación de materiales sometidos a autoclave (Tabla 2). Apareció como pequeños cristales octaédricos a redondos (1,5-4 μm). Una comparación de micrográficos del material modificado hidrotérmicamente seco (FIG. 14) con datos de PSD (FIG. 22) revela que, en estos experimentos, la fase de hidrogranate tenía principalmente forma de partículas pequeñas y redondas en el orden de ~1 μm. El análisis de EPMA mostró un contenido del ~30 % en peso de SiO<sub>2</sub> (Tabla 3; ESI-EPMA), sugiriendo la hibschita en lugar de la katoita, y de acuerdo con un predominio de cristales redondos (FIG. 14g). Cabe señalar que el contenido de SiO<sub>2</sub> es también en acuerdo relativamente bueno con el valor teórico del 22 % en peso en la fase de plazolita usada en el refinamiento Rietveld. Junto con el K-feldespatos, el hidrogranate es el mineral que porta Al clave. En el ensayo de lixiviación, la disponibilidad de Al del material modificado hidrotérmicamente seco aumentó con respecto a la de la sienita ultrapotásica, aunque permaneció comparable. Sin embargo, cabe señalar que el pH de lixiviación existente del polvo de roca es ~6 y el del material modificado hidrotérmicamente seco es ~12 (FIG. 27). En este último caso, la disponibilidad de Al es, por lo tanto, máxima, lo que indica que, en los suelos regulados con pH ácido, el Al debe estar casi completamente no disponible. El nivel de inclusión de K en los cristales de hidrogranate fue poco (Tabla 3).

Los hidratos de silicato cálcico (C-S-H) fueron hidrato de silicato dicálcico α (α-Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)(OH); α-C<sub>2</sub>SH) y tobermorita de 11 Å (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; C<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). La síntesis hidrotérmica del hidrato de silicato dicálcico α se ha indicado previamente. Generalmente, aparece como comprimidos rectangulares, que se forman por encima de ~150 °C. La relación molar de Ca/Si de la mezcla de alimentación gobierna la formación de α-C<sub>2</sub>SH cristalino (Ca/Si=2) con respecto a la de otro hidrato de silicato cálcico pobremente cristalino y no estequiométrico (Ca/Si<1,75). Por consiguiente, el α-C<sub>2</sub>SH es probable que se forme en entornos ricos en calcio, en reacción incipiente, mientras que la tobermorita se formaría más tarde, como una fase en desarrollo a partir de hidratos de silicato cálcico metaestables. La tobermorita se ha observado en sistemas de CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O artificiales, en intervalos de temperatura de ~80 °C hasta ~150 °C, composición molar a granel inicial de Ca/Si=0,8-1,0 y tiempos de procesamiento en el orden de días. A mayor solubilidad de la fuente de Si, menor es la cristalinidad de la tobermorita que se forma. La tobermorita puede existir como un mineral metaestable por encima de 200 °C, aunque la xonolita (Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) se convierte en la fase termodinámicamente favorecida. El Al acelera la

transformación de hidratos de silicato cálcico en tobermorita y previene su conversión en xonolita. La inclusión de  $Al^{3+}$  en lugar de  $Si^{4+}$  involucra la introducción de iones entre las capas para mantener la neutralidad eléctrica, generalmente,  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $Ca^{2+}$ , proporcionando tobermoritas con CEC alto de  $\sim 70$  mequiv./100 g. Se han indicado varias formas de cristal para las tobermoritas, incluyendo cristales laminares, de tipo listón y fibrosos. Este último tipo se confirmó en este estudio (FIG. 14b, FIG. 14e). Sin embargo, las tobermoritas K-sustituídas (kalitobermorita) son extremadamente raras en la naturaleza. En el material modificado hidrotérmicamente seco, la tobermorita era el 3 % en peso (FIG. 4E) y contenía tanto K como Al (Tabla 3, ESI-EPMA). Globalmente, la cantidad de potasio absoluta en la tobermorita era pequeña y en el experimento de lixiviación estaba probablemente enmascarada por el componente K inmediatamente disponible. Por último, en el material modificado hidrotérmicamente seco, se observó una fase adicional de C-A-S-H, probablemente un compuesto con cristalinidad pobre o sin cristalinidad detectado como amorfo mediante XRPD. Tal fase amorfa se mostró que tenía una composición extremadamente variable (ESI-EPMA). Aunque el contenido de K y Al se halló que era alto, su capacidad de liberación de iones no se ha establecido actualmente.

Además de las fases de XRPD, se ha demostrado que el material modificado hidrotérmicamente seco contiene especies carbonosas también (FIG. 19, ESI-EPMA). Los carbonatos son importantes, dado que contribuyen a regular las propiedades de pH del material y se pueden usar para capturar  $CO_2$  atmosférico. En el presente trabajo, existen solo tres fuentes posibles de carbón: i) impurezas en la materia prima (el 0,8 % en peso de  $CaCO_3$  en el reactivo de  $Ca(OH)_2$ , que es equivalente al 0,12 % en peso en la mezcla de alimentación; véase la sección Experimental) ii)  $CO_2$  atmosférico en el reactor hidrotérmico (insignificante) iii)  $CO_2$  atmosférico durante la etapa de secado (suponiendo que sea 400 ppm a lo largo de la duración de la etapa de secado). Puede ser posible que la carbonatación de ciertas fases, por ejemplo, el KOH que se forma durante el secado del sobrenadante después del procesamiento, se dé *ex situ*, durante la producción y el montaje del polvo en la sección delgada. Sin embargo, es más probable que sea efectivamente la etapa de secado la que regule la formación de carbonatos. Dada la complejidad mineralógica del material, es improbable que el K disponible en solución se origine a partir de una única fase, tal como carbonatos solubles. Sin embargo, la cantidad de  $K_2CO_3$ , que justificaría el valor experimental de la FIG. 24, es equivalente al 2,50 % en peso, que es lo suficientemente bajo como para que posiblemente no se detecte mediante XRPD. Tal como se demuestra en ESI-EPMA, los carbonatos formados durante el procesamiento son realmente especies complejas con una relación atómica variable de K/Ca y con valores de solubilidad no inmediatamente disponibles en la literatura. Globalmente, la configuración de la lixiviación no permite discriminar el origen de K disponible, aunque los datos presentados en este estudio sugieren las especies carbonosas como las responsables probables. Otros depósitos de nutrientes, tales como K-feldespató alterado, tobermorita o las fases amorfas, se supone que liberan el K con un índice más lento y posiblemente más controlable que el de una especie iónica soluble.

Los datos de lixiviación presentados en el presente documento (FIG. 24) subrayan la importancia de enlazar la disponibilidad de nutrientes a las fases minerales, a fin de pronosticar el rendimiento agrícola del material. Tales datos muestran que, excepto para Na y Mg, la disponibilidad elemental a partir del material modificado hidrotérmicamente seco es mayor que en la sienita ultrapotásica sometida a lixiviación con el mismo pH inicial. Para el Ca, la disponibilidad no es inmediatamente comparable debido a que en la materia prima estaba disponible a partir de minerales de variedad, mientras que en el material modificado hidrotérmicamente seco se introdujo artificialmente mediante la adición de  $Ca(OH)_2$  al sistema. Un visión holística del material modificado hidrotérmicamente seco revela que el K-feldespató presentada actividad puzolánica, que es un comportamiento único en el sistema de  $[K_2O-Al_2O_3-SiO_2]_{K-feldespató}-CaO-H_2O$ . Dado que tal sistema se encuentra lejos del equilibrio termodinámico, se puede impulsar para redistribuir intencionalmente los elementos de armazón dentro de las fases minerales que liberen nutrientes beneficiosos para mejorar la fertilidad del suelo.

Los ejemplos que siguen (2-8) se llevaron a cabo en condiciones microfluídicas de acuerdo con los parámetros y la configuración resaltadas en las FIG. 34A-C. El tiempo de procesamiento hidrotérmico (5 h, 16 h o 24 h), las condiciones de secado (Ar, aire,  $CO_2$  y vacío) y las relaciones de alimentación de Ca/Si (0,075, 0,15, 0,3, 0,45, 0,6 y 0,9) se estudiaron cuidadosamente para determinar su efecto sobre la mineralogía, la lixiviación, el pH y otras propiedades importantes (es decir, la distribución de tamaño de partícula) del material modificado hidrotérmicamente seco. Tal como se especificó, el material modificado hidrotérmicamente se secó con o sin sobrenadante usando el aparato de secado que se representa en la FIG. 34C.

### **Ejemplo 2: disolución del material modificado hidrotérmicamente seco en condiciones de flujo (microfluídicas)**

Las FIG. 35A-D muestran el comportamiento de disolución del material modificado hidrotérmicamente seco en condiciones microfluídicas. El material modificado hidrotérmicamente seco se evaluó antes y después de la lixiviación. Las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran que las fases del hidrato de silicato de aluminio y calcio (CASH) se disuelven en flujo, mientras que la fase de K-feldespató no. Sin limitarnos por alguna teoría particular, se postula que esto se debe al pH regulado en lugar de al flujo en sí mismo.

Lixiviación a granel frente a en flujo de polvos hidrotérmicos

La FIG. 25 compara la lixiviación a granel ( $\text{HNO}_3$  a pH 5) con la lixiviación que usa una configuración microfluídica, para materiales modificados hidrotérmicamente secos. Con pH 5, las relaciones de K/Al y K/Ca en condiciones de flujo se disminuyen significativamente en comparación con la lixiviación que se da del polvo a granel en la solución de lixiviación estándar. La configuración microfluídica también posibilita la liberación de los elementos clave (Al, Si, K y Ca) para examinarse en varias secciones y entornos de pH (FIG. 26). Estos datos muestran cómo cambia la liberación de cada elemento en función de las condiciones de lixiviación y la mineralogía subyacente. En resumen, se puede concluir que liberación elemental en condiciones a granel difiere de la lixiviación en condiciones de flujo.

### Ejemplo 3: efecto de las condiciones de procesamiento y secado sobre el material modificado hidrotérmicamente seco

#### Liberación de K del material modificado hidrotérmicamente seco en diferentes condiciones de secado

Se llevaron a cabo experimentos de lixiviación de la siguiente forma: se suspendieron 300 mg de material modificado hidrotérmicamente en 3 ml de solución de  $\text{HNO}_3$  a pH 5 (se realizó por triplicado). Las muestras se agitaron, a continuación, a temperatura ambiente durante 24 h. La lixiviación de minerales se determinó mediante ICP-MS en condiciones ácidas ( $\text{HNO}_3$  0,1 N). Las mediciones de pH se realizaron en triplicados en viales separados de las muestras de lixiviación, que se prepararon en las mismas condiciones que el experimento de lixiviación mencionado anteriormente. El  $\text{pH}_{t=0}$  se registró dentro de los 3 minutos de cuando el líquido se puso en contacto con el material. El  $\text{pH}_{t=24}$  se registró después de la agitación de 24 h. Excepto donde se observó, los materiales modificados hidrotérmicamente se procesaron a 200 °C y se secaron en las condiciones especificadas a 110-120 °C.

Una serie de materiales modificados hidrotérmicamente secos se produjo usando cuatro conjuntos distintos de condiciones atmosféricas (Ar-Ar, Ar-Aire, Aire-Aire y  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$ ) para la reacción de las cargas de alimentación y, posteriormente, para secar los productos resultantes.

Resulta evidente a partir de la FIG. 5 (y Tabla 4 debajo) que alterar la atmósfera de procesamiento y de secado afecta notablemente a la composición del material modificado hidrotérmicamente seco producido. En particular, la cantidad de la fase amorfa, el hidrato de silicato dicálcico, el hidrogranate, la tobermorita y el K-feldespató varían en cada conjunto de condiciones. En una atmósfera de Ar-Ar, el K-feldespató (Kfs) presenta la conversión más alta en productos con solamente el 56 % de Kfs restante después de finalizar el proceso. Eso deja cerca del 29 % de la composición identificada como fase amorfa. Tanto Ar-Ar como Ar-Aire también contienen una fase de hidrato de silicato dicálcico al 8-9 %, una fase que está marcadamente ausente en los otros dos conjuntos de condiciones.  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$  da como resultado la conversión más baja de Kfs y un material modificado hidrotérmicamente seco con un contenido amorfo sustancialmente reducido.

Tabla 4. Composición de materiales modificados hidrotérmicamente secos en diferentes atmósferas de procesamiento para la etapa hidrotérmica y etapa de secado

Atmósfera	Ar-Ar	Ar-Aire	Aire-Aire	$\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$
Kfs	56,1	68,2	66,5	68,1
Tobermorita			7,2	
Hidrogranate	6,1	7,1	6,5	
Hidrato de silicato dicálcico	8,2	8,7		
Calcita				23,8
Contenido amorfo	28,7	14	18,2	5,6

Además, las atmósferas de procesamiento hidrotérmico y de secado alteran las propiedades de lixiviación de materiales modificados hidrotérmicamente secos (FIG. 6). A 200 °C durante 5 h, las condiciones de Aire-Aire proporcionan un nivel mayor de liberación de potasio, aluminio, silicio y calcio. Solamente en el sodio se disminuye la liberación, en comparación con las otras opciones.

Se llevaron a cabo estudios adicionales para aislar los efectos de las condiciones de secado sobre la lixiviación de potasio de dos conjuntos de materiales modificados hidrotérmicamente secos. Para el primer conjunto, el material modificado hidrotérmicamente seco se secó con el sobrenadante separadamente usando aire, Ar,  $\text{CO}_2$  y vacío. Tal como se muestra en la FIG. 7B, la liberación de K es más alta en condiciones de Ar y más baja cuando se utiliza  $\text{CO}_2$ . La aplicación de vacío entre 13,3-1,33 Pa ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Torr) también proporciona la liberación sustancial de  $\text{K}^+$  del material modificado hidrotérmicamente seco. El secado con aire proporciona un valor intermedio, claramente indicando que la cantidad más pequeña de  $\text{CO}_2$  presente naturalmente tiene poco impacto sobre la lixiviación. En estos experimentos, la liberación de K se halló que es independiente de la temperatura de secado (<90 °C).

Una tendencia similar se observó en las muestras sólidas secadas después de la retirada del sobrenadante (FIG 7B). La lixiviación de potasio fue de nuevo la más baja cuando se usó  $\text{CO}_2$  para secar el material modificado hidrotérmicamente seco. Los datos agregados destacan que las muestras sólidas son sensibles a la carbonatación,

de tal manera que el equilibrio de CO<sub>2</sub>/carbonato en el suelo probablemente sea crucial para la operación a largo plazo de las muestras de campo.

5 La FIG. 7A proporciona un fundamento para el comportamiento antes observado. Sin limitarnos por alguna teoría particular, la disolución de CO<sub>2</sub> dentro de la solución de secado puede posiblemente conllevar a la coprecipitación de potasio con CaCO<sub>3</sub> (supuestamente CaCO<sub>3</sub> K-sustituido). La captación de potasio en fases minerales finalmente reduce el alcance de lixiviación posible.

10 Se proporciona apoyo para el atrapamiento de K posible mediante un estudio del material modificado hidrotérmicamente secado con aire, Ar o CO<sub>2</sub> (Tabla 5). A diferencia de las otras condiciones de atmósfera, una fase de calcita significativa se precipita (14 % en peso) cuando las muestras se secan con CO<sub>2</sub>. Dado que los parámetros de la red en el material modificado hidrotérmicamente seco son mayores que la referencia (radio iónico de K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>), es razonable que el potasio se coprecipite con CaCO<sub>3</sub> en una fase pobremente soluble designada mediante K<sub>2x</sub>Ca<sub>(1-x)</sub>CO<sub>3</sub>. Además, la presencia de una fracción más grande de fase amorfa puede indicar la aparición de CaCO<sub>3</sub> amorfo.

Tabla 5. Mineralogía de materiales modificados hidrotérmicamente secos producidos mediante diferentes condiciones de secado.

Fase	Fracción de peso de fase		
	aire	Ar	CO <sub>2</sub>
Feldespató alcalino	0,57	0,64	0,51
Tobermorita	0,06	0,03	0,03
α-C <sub>2</sub> S	0,00	0,06	0,00
Hidrogrosular	0,12	0,09	0,08
Biotita+CO <sub>2</sub> **	0,07	0,07	0,00
Calcita	0,01	0,00	0,14
Amorfo	0,16	0,11	0,21*

20 \*Posible aparición de CaCO<sub>3</sub> amorfo, \*\* Masa de CO<sub>2</sub> obtenida de calcita en muestra secada de CO<sub>2</sub>

A diferencia del potasio, la liberación de Ca aumentó sustancialmente en materiales modificados hidrotérmicamente secados sin sobrenadante (FIG. 7C). La máxima cantidad de lixiviación se dio usando vacío para secar el material, aunque se obtuvieron niveles similares con argón. No se dio lixiviación de calcio medible a partir del material seco con CO<sub>2</sub>, en lo posible debido a la solubilidad limitada de una fase que porta CaCO<sub>3</sub>.

La lixiviación de aluminio también se determinó para el material modificado hidrotérmicamente seco en diferentes atmósferas (FIG. 7D). A través de todos los conjuntos de condiciones, la lixiviación fue la máxima para el material secado con sobrenadante, aunque la diferencia en magnitud fue variable. El secado al vacío proporcionó la liberación de Al más alta, seguido del aire, argón y CO<sub>2</sub>.

### Efecto de las condiciones de secado sobre el pH de las muestras

35 Aunque las muestras modificadas hidrotérmicamente secas junto con sobrenadante no muestran cambios en el pH en el punto de tiempo de 24 h cuando se secan con aire, Ar, CO<sub>2</sub> o vacío, se observan cambios en el pH con las muestras de material modificado hidrotérmicamente secadas después de retirar el sobrenadante mediante filtración al vacío. De un modo interesante, la basicidad tiende a aumentar con el aire, Ar y vacío, pero tiende a disminuir cuando el material modificado hidrotérmicamente se seca con CO<sub>2</sub> (Tabla 6).

40 Tabla 6. pH de muestras secadas en diferentes condiciones con y sin sobrenadante.

Muestras secadas con sobrenadante	Aire	Ar	CO <sub>2</sub>	Vacío
Lixiviación pH <sub>t=0</sub>	12,2	12,3	12,3	12,3
Lixiviación pH <sub>t=24 h</sub>	12,4	12,4	12,2	12,3
Muestras secadas sin sobrenadante	Aire-sólido	Ar-sólido	CO <sub>2</sub> -sólido	Vacío-sólido
Lixiviación pH <sub>t=0</sub>	11,3	11,6	11,8	11,5
Lixiviación pH <sub>t=24 h</sub>	11,9	12,3	10,8	12,1

45 Estos resultados de pH y lixiviación de potasio son congruentes con la reacción del hidrato de silicato cálcico propuesto (C-S-H) que se muestra en la FIG. 7A (reacción superior). Tras la disolución de la fase de Ca<sub>1,67</sub>SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>3,33</sub>·0,43H<sub>2</sub>O, se producen iones de hidróxido que efectivamente aumentan el nivel de pH. Al mismo tiempo, el potasio se libera de la fase de C-S-H, conduciendo a los niveles observados de lixiviación. Por el contrario, en presencia de CO<sub>2</sub>, se da una reacción de carbonatación de C-S-H (FIG. 7A, reacción inferior). La descalcificación de la fase de C-S-H proporciona un mecanismo para la liberación de potasio, mientras que también produce una tendencia hacia una reducción en basicidad (pH 11,8 → pH 10,8). La formación de xCaCO<sub>3</sub> también explica por qué

la lixiviación de calcio se minimiza o no se da cuando las muestras sólidas se secan con CO<sub>2</sub> (FIG. 7C).

La lixiviación de otros minerales también se ve alterada por el pH. La liberación de aluminio, por ejemplo, avanza con el pH en las muestras secadas sin sobrenadante. El Ar con pH 12,3 proporciona la liberación más alta de Al, mientras que el CO<sub>2</sub> con pH 10,8 libera la cantidad más baja de Al (FIG. 7D).

En resumen, la fase sólida parece ser bastante sensible a la carbonatación. La carbonatación tiene efectos múltiples sobre el material modificado hidrotérmicamente seco. La lixiviación se reduce posiblemente mediante el atrapamiento de K en las fases de K<sub>2x</sub>Ca<sub>(1-x)</sub>CO<sub>3</sub>. El secado con CO<sub>2</sub> también produce una disminución en alcalinidad, posiblemente bajando la capacidad de regulación del material modificado hidrotérmicamente seco. En estas condiciones, el calcio se libera dentro de la solución mediante la disolución de minerales. Cuando se utiliza aire, Ar o vacío para secado, el material modificado hidrotérmicamente seco tiene una capacidad de regulación de pH. Por lo tanto, se considera la compatibilidad con aditivos y materiales compuestos. Sin embargo, la capacidad de ajustar el pH en función de la atmósfera de secado facilita el uso de estos materiales modificados hidrotérmicamente secos para la corrección del suelo o para la producción de soluciones alcalinas para varios tipos de industrias/aplicaciones, incluyendo, pero sin limitación, geopolímero, silicato de sodio, sílice coloidal y soluciones de KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### Ejemplo 4: dependencia del tiempo y la temperatura del material modificado hidrotérmicamente seco

Tanto el tiempo (*t*) como la temperatura (*T*) son variables de procesamiento hidrotérmico que se ha hallado que afectan a la composición del material modificado hidrotérmicamente seco (FIG. 8). Por ejemplo, la elevación de la temperatura desde 200 °C hasta 230 °C durante duraciones de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h, 2,0 h, 2,5 h y 3,0 h no solo mejora la conversión de K-feldespatos, sino que también aumenta la cantidad de fase amorfa que está presente (FIG. 9A). La tobermorita, un silicato cálcico que está K-sustituido, se halló que también aumenta a medida que el tiempo de procesamiento aumentaba. El hidrogranate, por otro lado, permanece constante independientemente de los cambios a las variables. Un componente menor que es la suma de fases menores, es decir, albita, biotita, panunzita, está típicamente presente en menos del 10 %.

La lixiviación mineral también se evaluó en función del tiempo y la temperatura. Durante los tiempos que varían entre 0,5 h y 3,0 h y las temperaturas de 200 °C, 220 °C y 230 °C, la lixiviación de K se mantiene relativamente constante. Por lo tanto, se ha concluido que la magnitud de lixiviación de potasio es independiente del tiempo y la temperatura de procesamiento (FIG. 9B). Por otro lado, la lixiviación de Al es relativamente constante para cualquier tiempo de procesamiento, pero se ha hallado que disminuye significativamente a medida que la temperatura de procesamiento se eleva. Aunque la lixiviación de Si y Ca no son fácilmente resolubles durante los intervalos dados, la liberación de Na avanza con ambos tiempo y temperatura de procesamiento aumentados (FIG. 9B).

La pregunta de si la conversión de K-feldespatos en el material modificado hidrotérmicamente seco se puede aumentar durante tiempos de procesamiento más largos también se ha abordado (Tabla 7). Los tiempos de procesamiento de 5 h, 16 h y 24 h se evaluaron y la temperatura se mantuvo a 200 °C. Cabe señalar que el Kfs disminuyó en aproximadamente el 13,6 % entre 5 h y 16 h (FIG. 9C), lo que muestra que se puede presionar efectivamente la conversión. El cambio comparativamente pequeño del 2,4 % observado durante las 8 horas finales (de las 16 h a 24 h) se puede justificar parcialmente por el incremento de tobermorita durante el mismo período (FIG. 9C). El contenido de tobermorita permanece esencialmente estable durante las primeras 11 horas de tiempo de proceso, solamente para ir desde una fracción al 7 % en peso a una al 9,2 % en peso durante las 8 horas finales. Con respecto al contenido amorfo, un aumento sustancial en esta fase es fácilmente evidente entre las 5 h y 16 h, alcanzando una meseta en el tiempo posterior hasta finalizar el punto de tiempo de 24 h. En base a la aplicación pretendida del material modificado hidrotérmicamente seco, las fluctuaciones menores en mineralogía pueden ser cruciales y necesitan tener en cuenta la composición. De acuerdo con los parámetros de red y composiciones químicas obtenidas a partir de XRPD y WDS, respectivamente, las fases cristalinas existen como soluciones sólidas. Tales alteraciones pueden tener importancia en la lixiviación. Tales alteraciones pueden tener importancia en la lixiviación. Por ejemplo, en 1 g de material modificado hidrotérmicamente seco que típicamente libera 10 mg de K/kg de material, hay 2,6 X 10<sup>-7</sup> moles de K y 2,3 X 10<sup>-5</sup> moles de tobermorita (en base al 2,4 % en peso de tobermorita). Solamente el 1,1 % en moles del silicio en la tobermorita necesita cosustituirse con Al y K para justificar la masa de K observada durante la lixiviación, lo que refuerza que los pequeños cambios en la redistribución de fases pueden tener un impacto significativo sobre las propiedades del material modificado hidrotérmicamente seco.

Tabla 7. Efecto de prolongar los tiempos de proceso en la composición del material modificado hidrotérmicamente seco.

Fase	5 h	16 h	24 h
Feldespatos alcalinos	0,631	0,552	0,528
Tobermorita	0,061	0,07	0,092
α-C <sub>2</sub> S	0	0	0
Hidrogranular	0,127	0,112	0,114
Biotita	0,002	0	0

CaCO <sub>3</sub>	0,007	0	0
Amorfo	0,172	0,266	0,266

Sorprendentemente, la liberación de K no coincide con una disminución en la fracción de peso de Kfs. De hecho, el tiempo de procesamiento hidrotérmico prolongado en realidad disminuye la lixiviación de K, probablemente debido a que el K se está captando en una o más de las fases del material modificado hidrotérmicamente seco (FIG. 9D). Por el contrario, la lixiviación de Ca se potencia considerablemente en el material modificado hidrotérmicamente seco procesado durante 24 h a 200 °C en comparación con aquellos procesados durante menos cantidad de tiempo (FIG. 9D). Resulta ser que el cambio en pH es proporcional a la liberación de Ca de tal manera que, a medida que la alcalinidad disminuye con el transcurso del tiempo, la lixiviación de Ca aumenta sustancialmente. A pesar de los cambios en pH en cada uno de los puntos de tiempo, los datos sostienen el concepto de que el material modificado hidrotérmicamente seco posee una capacidad de regulación de utilidad ya que la alcalinidad en todos los casos no solo se mantiene, sino que realmente tiende hacia una basicidad levemente elevada a medida que la lixiviación prosigue durante el período de 24 h (Tabla 8).

Tabla 8. pH del lixiviado medido para materiales modificados hidrotérmicamente secos procesados a 200 °C durante varios tiempos.

	5 h	16 h	24 h
Lixiviación pH <sub>t=0</sub>	12,2	11,6	11,2
Lixiviación pH <sub>t=24 h</sub>	12,4	12,2	11,8

#### Ejemplo 5: el efecto de la relación de alimentación de Ca/Si sobre las propiedades del material modificado hidrotérmicamente seco

##### Efecto de Ca/Si sobre la transformación de Kfs.

Una serie de experimentos ha demostrado que la relación de alimentación de Ca/Si afecta a la conversión de Kfs  $[(Kf_{\text{inicial}} - Kf_{\text{final}}) / Kf_{\text{inicial}}]$ , mineralogía, liberación mineral, distribución de tamaño de partícula (PSD) y capacidad de regulación. En consecuencia, la modulación de este parámetro se puede utilizar de manera beneficiosa para alinear las propiedades del material modificado hidrotérmicamente seco con una aplicación particular.

Para responder la pregunta de si se puede identificar un mínimo de CaO/Kfs que proporcione el material modificado hidrotérmicamente seco deseado, se llevaron a cabo estudios con diferentes proporciones de Ca/Si. A partir de los datos iniciales, fue claro que la alteración de la relación de alimentación de Ca/Si efectúa las fracciones de peso de varios componentes en el material modificado hidrotérmicamente seco (Tabla 9). En particular a medida que se aumenta la relación de Ca/Si, el Kfs restante en la composición de producto se volvió cada vez menor. Al mismo tiempo, tanto el hidrogranate como las fases amorfas están presentes en fracciones de peso significativamente mayores desplazándose de Ca/Si = 0,075 al valor máximo sometido a ensayo donde Ca/Si = 0,3. La tobermorita, por el contrario, alcanza el máximo en Ca/Si = 0,15, mientras disminuye levemente en Ca/Si = 0,3 (Tabla 9).

Tabla 9. Fracciones de peso de fase de varios componentes del material modificado hidrotérmicamente seco con diferentes relaciones de alimentación de Ca/Si.

Fase	Fracción de peso de fase		
	Ca/Si = 0,075	Ca/Si = 0,15	Ca/Si = 0,3
Feldespatos alcalinos	0,868	0,728	0,631
Tobermorita	0,024	0,075	0,061
Hidrogrosular	0,028	0,062	0,127
Amorfo	0,08	0,129	0,172

\*Biotita omitida por claridad

La representación gráfica del alcance de transformación de K-feldespatos en función de Ca/Si en la mezcla de alimentación ("fuerza de conducción") realza que hay un "punto clave" que se puede utilizar (FIG. 10). Aunque el alcance de K-feldespatos salta drásticamente para la primera duplicación de la relación de alimentación de Ca/Si, esencialmente se alcanza una meseta tras el aumento a Ca/Si = 0,30. Por lo tanto, el impacto del alcance de transformación más allá de la relación intermedia que se muestra en la FIG. 10 parece ser mínimo.

##### El efecto de Ca/Si sobre la mineralogía del material modificado hidrotérmicamente seco

La FIG. 11A muestra que la conversión de Kfs avanza con la Ca/Si en la mezcla de alimentación para las fracciones de peso desde 0,075 hasta 0,9 (gráfico de barras). En este estudio, la fracción de peso de fase se normaliza a Ca/Si=0,9, es decir, una fracción de fase artificial que corresponde a la diferencia entre el CaO en la Ca/Si=0,9 y la muestra más baja de Ca/Si se añadió a los resultados de XRD para las muestras con Ca/Si<0,9. El error analítico de cuantificación de fase mediante XRD para el material modificado hidrotérmicamente seco típicamente varía desde 5-

20 % para una fase determinada. El valor de conversión calculado para  $Ca/Si=0,075$  fue negativo y considerado no físico. Por lo tanto, no se indica ningún valor para la conversión de Kfs para  $Ca/Si=0,075$ .

5 Las fases de hidrato de silicato dicálcico, amorfas y de hidrogranate avanzan con el % de conversión de Kfs de tal manera que el % en peso de cada uno aumente a medida que la  $Ca/Si$  en la mezcla de alimentación aumente desde 0,075 hasta 0,9. Por el contrario, la tobermorita permanece bastante estable, iniciando realmente un descenso en el % en peso en  $Ca/Si = 0,45$ . Por consiguiente, a partir de los datos, parece que se puede obtener el hidrato de silicato dicálcico sobre la tobermorita aumentando la  $Ca/Si$  en la mezcla. Globalmente, la alteración de K-feldespatos a una fase amorfa sustancial también se puede promover simplemente aumentando la  $Ca/Si$  en la mezcla de alimentación. La capacidad de impulsar los productos hacia la formación de fases de hidrato de silicato dicálcico y amorfas simplemente modificando la relación de  $Ca/Si$  se espera que tenga impactos beneficiosos en la química del cemento y sea relevante para una variedad de aplicaciones de cemento en general.

**Efecto de  $Ca/Si$  sobre la liberación mineral**

15 La liberación de K se puede modular variando la  $Ca/Si$  en la mezcla de alimentación. El aumento de la  $Ca/Si$  conlleva a que se libere más K por el material modificado hidrotérmicamente seco, donde el valor máximo se logra cuando  $Ca/Si = 0,45$  (FIG. 11B). Por lo tanto, se ha encontrado que la liberación de K es proporcional al  $Ca/Si$ .

20 La lixiviación para Ca se distingue de K debido a la falta de una tendencia lineal, así como también al impacto de cambiar el pH. De hecho, los niveles de liberación de Ca son bastante similares cuando  $Ca/Si$  es 0,15, 0,30 y 0,6 (FIG. 11C). Esto se relaciona con los materiales modificados hidrotérmicamente secos donde la capacidad de regulación de pH permanece intacta o en su mayor parte intacta (Tabla 10). En la relación de alimentación más baja, la alcalinidad cae hasta 11,0 y, en este caso, la liberación de Ca es sustancialmente más alta (FIG. 11C). En base a los datos, la alimentación de  $Ca/Si$  influye en la alcalinidad del material modificado hidrotérmicamente seco (es decir, la capacidad de regulación se disminuye con un  $Ca/Si$  bajo), lo que a su vez puede tener un impacto sobre la liberación de minerales, tales como Ca. Inesperadamente, se da una adición de lixiviación de Ca cuando la relación de mezcla de alimentación de  $Ca/Si = 0,45$ , de tal manera que el valor sea comparable a aquel observado con las mezclas de alimentación de  $Ca/Si$  bajo (FIG. 11D). Una adición incluso más grande se observa cuando  $Ca/Si = 0,9$ , tal vez indicando el  $Ca(OH)_2$  sin reaccionar del proceso hidrotérmico.

Tabla 10. pH del lixiviado medido para materiales modificados hidrotérmicamente secos preparados usando diferentes relaciones de alimentación de  $Ca/Si$ .

	<b>0,075</b>	<b>0,15</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>
Lixiviación $pH_{t=0}$	10,9	11,2	12,2	12,3
Lixiviación $pH_{t=24 h}$	11,0	11,5	12,3	12,3

35 La liberación de sodio (Na) u aluminio (Al) también se puede modular variando la  $Ca/Si$  en la mezcla de alimentación (FIG. 11D). La lixiviación de Al aumenta a través del intervalo total de valores de  $Ca/Si$ , pareciendo que posiblemente se estabilice en la relación máxima sometida a ensayo (0,9). Una observación similar se aplica a la lixiviación de Na, con la excepción de que se observa una leve reducción en 0,6, la mezcla de alimentación de  $Ca/Si$  más alta sometida a ensayo.

40 En resumen, la relación de  $Ca/Si$  controla la extensión de la reacción hidrotérmica y necesita una optimización durante el tiempo de proceso deseado ( $t$ ), la temperatura (T), la composición de alimentación y la mineralogía deseada en el material modificado hidrotérmicamente seco. Cabe señalar que una  $Ca/Si$  baja agota la capacidad de regulación del material, lo que a su vez puede afectar a la lixiviación mineral. Tal como se analizó previamente, la capacidad de ajustar el pH en función de la atmósfera de secado facilita el uso de estos materiales modificados hidrotérmicamente secos para la corrección del suelo o para la producción de soluciones alcalinas para varios tipos de industrias/aplicaciones, incluyendo, pero sin limitación, geopolímero, silicato de sodio, sílice coloidal y soluciones de  $KOH/K_2CO_3$ .

**Efecto de  $Ca/Si$  sobre la distribución de tamaño de partícula (PSD) para los materiales modificados hidrotérmicamente secos.**

55 La PSD se evaluó para cada una de las relaciones de  $Ca/Si$  utilizadas en el estudio con comparaciones realizadas entre la mezcla en bruto y el material modificado hidrotérmicamente seco. El análisis de tamaño de partícula se realizó con agua como medio dispersivo en ausencia de ultrasonificación. Para las mezclas de  $Ca/Si$  más baja, el gráfico de diámetro efectivo frente al volumen diferencial muestra poca desviación entre los materiales preprocesados y posprocesados. Solamente en la  $Ca/Si = 0,3$  y 0,6 se observan cambios significativos (FIG. 11F). En las mezclas en bruto con  $Ca/Si = 0,6$ , es posible que la aglomeración de partículas produzca el borde  $<20 \mu m$ . Se halló que la conversión de K-feldespatos se potenció cuando la relación de  $Ca/Si$  aumentaba. Además, la conversión de K-feldespatos aumentada también se refleja en el aumento en la población de partículas pequeñas.

60 En resumen, la relación de  $Ca/Si$  juega un papel significativo en el procesamiento. El componente alcalinotérreo en

la mezcla de alimentación controla la alcalinidad/el pH del proceso hidrotérmico, lo que a su vez dictamina la disolución cinética del aluminosilicato de armazón alcalino y potencialmente el progreso de la reacción global. La distribución de fases es sensible a la concentración de Ca/Si acuosa, por ejemplo, el medio enriquecido con Ca preferencialmente promueve el crecimiento de hidrato de silicato dicálcico, un compuesto con una estequiometría rica en Ca. La recaptación de catión alcalino a través de fases de silicato cálcico formadas recientemente depende de la Ca/Si en la solución, por ejemplo, las soluciones de Ca/Si baja aumentan el fraccionamiento del armazón alcalino en la fase sólida como una parte de las fases de silicato cálcico. Estas observaciones muestran que la química y distribución de fases del material modificado hidrotérmicamente seco se puede ajustar controlando el alcalinotérreo/Si y/o alcalinotérreo/alcalino en la solución del proceso hidrotérmico.

#### Ejemplo 6: entendiendo del papel de la PSD de la mezcla en bruto en el procesamiento

La materia prima que contiene K-feldespatos (<2 mm) se molió (50 g/ensayo) durante 1 min. El material molido, a continuación, se tamizó en seco usando un tamiz de ASTM E11 n.º 70 (212 µm), 100 (150 µm), 140 (106 µm) y 325 (45 µm) para obtener las cuatro fracciones que se muestran en la PSD (FIG. 30).

Las mezclas de alimentación se prepararon, a continuación, mezclando físicamente dichas fracciones con la cantidad deseada de CaO en lugar de mediante molienda conjunta. Los materiales modificados hidrotérmicamente secos se produjeron a partir de las cuatro fracciones. Las PSD de los materiales modificados hidrotérmicamente secos se midieron (FIG. 31A) y superpusieron con la PSD de la materia prima correspondiente (FIG. 31B) a fin de observar similitudes y desviaciones. En su mayor parte, había un fuerte parecido de los materiales antes y después del procesamiento con solamente algunas diferencias menores observadas cuando  $\bar{d}=85\ \mu\text{m}$  y  $\bar{d}=17\ \mu\text{m}$ . En consecuencia, la PSD del material modificado hidrotérmicamente seco se puede modular variando la PSD de la materia prima.

El efecto de la PSD en la mezcla en bruto sobre la lixiviación elemental se examinó. La liberación de K se maximizó para un tamaño de partícula medio de 85 µm. Los tamaños de partícula más grandes de 151 µm y 220 µm brindaron cantidades casi equivalentes de la liberación de K, proporcionando el tamaño de partícula más pequeño un valor intermedio (FIG. 31C). Para el Na y Al, la liberación elemental más alta se dio en el tamaño de partícula medio más pequeño. La lixiviación tendió a disminuir cuando el tamaño de partícula aumentaba. La lixiviación de calcio se maximizó cuando la PSD de la mezcla en bruto era de 220 µm, sin lixiviación detectada ya sea a 85 µm o 17 µm (FIG. 31D).

De acuerdo con los datos, la reactividad de la materia prima se puede modular variando el grado de molienda de la materia prima. Por lo tanto, el área de superficie de la materia prima se puede aumentar para promover la reactividad de la materia prima. Debido a la fuerte correlación, la PSD de la materia prima se puede ajustar para obtener una PSD deseada del material modificado hidrotérmicamente seco.

#### Ejemplo 7: sensibilidad del material modificado hidrotérmicamente seco para la descalcificación

Tal como se muestra en la FIG. 7A, el secado del material modificado hidrotérmicamente seco con CO<sub>2</sub> conlleva a una reacción de descalcificación que elimina la fase de hidrato de silicato dicálcico α y la reemplaza con una fase de calcita (Tabla 11). Una fase amorfa está aún presente y levemente aumentada. Para llegar a los datos de la Tabla 1, la fracción de peso de fase de HT-aire se normalizó a HT-CO<sub>2</sub>, es decir, una fracción de fase artificial se añadió a la cuantificación de las fases de HT-aire que corresponde a la cantidad de CO<sub>2</sub> incorporado en HT-CO<sub>2</sub>, según se determinó de la fracción de peso de CaCO<sub>3</sub>.

Tabla 11. Cuantificación de fase de XRD usando la atmósfera de secado de CO<sub>2</sub> o aire.

Fase	Atmósfera de secado	
	CO <sub>2</sub>	Aire
K-feldespatos	50,2	51,9
Tobermorita	3,3	4,1
Hidrato de silicato dicálcico α	0	5,5
Hidrogranate	8,4	10,9
Albita	0,6	3,1
Panuzita	2,1	2,5
Biotita	0	0,3
Calcita	14,2	0
"CO <sub>2</sub> "	n.d.	6,5
Contenido amorfo	21,2	15,2

La siguiente configuración experimental se implementó a fin de estudiar adicionalmente el impacto del secado de CO<sub>2</sub> sobre la estructura y composición del material modificado hidrotérmicamente seco:

- 1) El material hidrotérmico (HT) se seca con el sobrenadante protegido con una atmósfera X (Ar o CO<sub>2</sub>).
- 5 2) El material HT seco se enjuaga con agua purgada con Ar para retirar el K soluble (FIG. 27; por ejemplo, KOH o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).
- 3) Después de la filtración para retirar el agua, el material enjuagado (retenido) se seca al vacío en un matraz Schlenk a ~13,3 Pa (~10<sup>-2</sup> Torr) durante 24-36 h.
- 10 4) El material enjuagado seco se somete a experimentos de lixiviación.

Una vez que el material modificado hidrotérmicamente seco se enjuagó y se secó (Ar o CO<sub>2</sub>), se usó la XRD para determinar la mineralogía de cada una de las fases (Tabla 12). Cabe señalar que la fase de calcita del material enjuagado secado con CO<sub>2</sub> aumentó de 14,2 hasta 18,2, mientras que el contenido amorfo disminuyó de 21,2 hasta 13,0. Otros cambios en la composición son también detectables.

15

Tabla 12. Cuantificación de XRD de fases enjuagadas usando la atmósfera de secado de CO<sub>2</sub> o aire.

Fase	Atmósfera de secado	
	CO <sub>2</sub>	Ar
K-feldespató	55,5	52,0
Tobermorita	4,0	4,8
Hidrato de silicato dicálcico α	0	5,1
Hidrogranate	6,8	11,6
Albita	2,5	2,8
Panunzita	0	2,1
Biotita	0	0,3
Calcita	18,2	0
"CO <sub>2</sub> "	n.d.	6,5
Contenido amorfo	13,0	14,9

20 La población de tamaño de partícula grande es menor en los materiales modificados hidrotérmicamente secos enjuagados que en los no enjuagados (FIG. 33A). Una cubierta de HT-CO<sub>2</sub> y HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado indica que el diámetro efectivo de las partículas permanece igual.

25 Las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de HT-Ar-enjuagado revelan que las láminas de hidrato de silicato de calcio y aluminio (C-A-S-H) se pueden encontrar recubriendo el K-feldespató. Además, las fases de hidrogranate globular están incrustadas en la matriz de C-A-S-H (FIG. 33B y 33C). La fase de biotita también se identifica.

30 Las imágenes de SEM de HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado proporcionan una evidencia adicional de que la carbonatación conlleva a la compactación y descalcificación de las láminas de C-A-S-H. El hidrogranate descalcificado también se representa claramente. La carbonatación promueve el crecimiento de las partículas poliédricas ricas en Ca proporcionando otra característica distinta estructuralmente (FIGS 33D y 33E).

35 El micrógrafo de SEM de HT-Ar-enjuagado se muestra en la FIG. 33F. Los números en la imagen se refieren a características típicas en una fase correspondiente, que se asignaron de la siguiente forma: 1) K-feldespató (microclina y ortoclasa), 2) C-A-S-H (tobermorita, hidrato de silicato dicálcico α y amorfo), 3) hidrogranate y 4) CaCO<sub>3</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>. Se usaron características similares para identificar las fases en HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado.

40 La espectrometría de energía dispersada de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se ha usado para cuantificar la fracción atómica nominal de los elementos K, Ca, Al y Si en cada fase (Tabla 13). Aunque no hay grandes discrepancias en tres de los elementos, las fases que portan Ca presentan la Ca/(Al+Si) más baja en las muestras secadas con CO<sub>2</sub> que cuando se secan con Ar. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> es capaz de "extraer" Ca de los minerales durante el procesamiento. En consecuencia, la acción del CO<sub>2</sub> sobre la mineralogía del material también demuestra la factibilidad de un proceso de "descalcificación" que conlleva a la formación de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fuera del K-feldespató, tal como se representa en la FIG. 33G. La transformación de K-feldespató en sus componentes constituyentes sirve para, además, destacar la utilidad de los métodos divulgados en una diversidad de industrias y aplicaciones.

45

Tabla 13. Fracción atómica nominal de las fases identificadas mediante SEM y EDS.

Material hidrotérmico	Fracción atómica nominal			
	K/(M <sup>a</sup> +Al+Si)	Ca/(M+Al+Si)	Al/(M+Al+Si)	Si/(M+Al+Si)

<b>HT-Ar-enjuagado</b>				
K-feldespatos	0,18(2)	n.d.	0,22(2)	0,6(1)
C-A-S-H	0,01(1)	0,47(4)	0,09(2)	0,43(3)
Hidrogranate	n.d.	0,54(3)	0,16(3)	0,30(2)
CaCO <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	n.d.	0,97(1)	n.d.	0,3(2)
<b>HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado</b>				
K-feldespatos	0,22(3)	n.d.	0,17(3)	0,61(2)
C-A-S-H	0,05(4)	0,08(5)	0,14(3)	0,73(4)
Hidrogranate	n.d.	0,23(3)	0,26(4)	0,51(2)
CaCO <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	0,01(1)	0,96(1)	0,01(1)	0,01(1)

<sup>a</sup>M corresponde a K o Ca o la suma de K y Ca.

### Ejemplo 8: lixiviación y disolución dependiente del pH y la concentración

#### Comparación de la lixiviación en CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> e hidróxido de tetrametilamonio

5 Es posible que la extensión de la lixiviación se pueda potenciar con el intercambio efectivo de un catión con potasio en las fases relevantes. En base a la proposición de que se da el intercambio de catión entre las capas hidratadas de tobermorita y/o las fases de C-A-S-H amorfas, debería haber un límite en cuanto al tamaño del catión en el que los sitios de intercambio supuestos se puedan adaptar. Por consiguiente, la lixiviación se evaluó en soluciones múltiples de lixiviación para ganar un entendimiento en cuanto al tamaño del catión capaz de intercambio y posterior liberación de potasio (K). En particular, se compararon el Cs<sup>+</sup> y NMe<sub>4</sub><sup>+</sup> (TMA), con radios catiónicos de 1,67 Å y ~4,5 Å, respectivamente. Mediante el uso de una solución de lixiviación de CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> (pH 5), la cantidad de K liberado se aumentó significativamente en comparación con el HNO<sub>3</sub> a pH 5 (FIG. 37A). Se encontró que el Cs<sup>+</sup>, en base a su tamaño apropiado, es sumamente efectivo en el intercambio catiónico con K<sup>+</sup>. Por otro lado, el catión de TMA grande de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) es inefectivo en el intercambio iónico con sitios que contienen K<sup>+</sup>. También resulta claro, a partir de los resultados, que la disolución de armazón intermediada por hidróxido no es el mecanismo primario para la liberación de K de la fase sólida. No obstante, el material modificado hidrotérmicamente seco se muestra que es estable en condiciones básicas a ~pH 12.

#### 20 Liberación mineral en regulador de acetato

Las condiciones de lixiviación reguladas se compararon con la solución de HNO<sub>3</sub> estándar (pH 5). La liberación de K en presencia de regulador de acetato (pH 5,3) solamente se aumentó ligeramente, pero las condiciones de regulador levemente ácidas sustancialmente promueven la disolución de fases que portan Ca (FIG. 37B). Tal como se demuestra en las soluciones reguladas de pH 5,3, los componentes del material modificado hidrotérmicamente seco se pueden disolver cuando el material se somete a niveles de pH ácidos. Además, el material puede servir como fuente útil de Al soluble en condiciones ácidas (véanse las FIG. 37B y 26 para datos).

#### 30 Lixiviación elemental en CsNO<sub>3</sub> en el material modificado hidrotérmicamente seco enjuagado

De manera parecida a las condiciones usadas en el Ejemplo 7 (FIG. 32), el material modificado hidrotérmicamente seco se enjuagó con agua para separar la contribución de liberación K de la fase sólida de los componentes solubles. La diferencia clave en este estudio fue que se utilizó una solución de lixiviación de CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> para entender si la liberación de K de la fase sólida también se podía potenciar mediante el intercambio catiónico efectivo con Cs<sup>+</sup> (FIG. 37C).

El K de la fase sólida comprende una fracción del K disponible para liberar, por lo tanto, los materiales enjuagados secados ya sea con Ar o CO<sub>2</sub> presentan menos liberación de K que las muestras sin enjuagar correspondientes en las solución de lixiviación de HNO<sub>3</sub> (FIG. 37D). Esta diferencia proporciona la fracción de K soluble/de liberación rápida en el material modificado hidrotérmicamente seco. En el caso con secado de CO<sub>2</sub>, el equilibrio de masa dictamina que el K faltante en HT-CO<sub>2</sub> está en la fase sólida (es decir, el K nuevamente fraccionado por carbonatación, véase la FIG. 37E).

En las FIG. 37D y 37F, se realiza una comparación entre la lixiviación de K en el material modificado hidrotérmicamente seco posteriormente enjuagado con agua y, a continuación, secado nuevamente en diferentes condiciones atmosféricas. En base a los datos, se encontró que los componentes de la fase sólida favorecen la recaptación de Cs y liberación de K. Eso se evidencia en los tres materiales (HT-Ar, HT-Ar-enjuagado y HT-CO<sub>2</sub>-enjuagado) cada uno sometido a lixiviación en CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> que todos mostraron que se libera más K que cuando se usa la solución de HNO<sub>3</sub> sola (la FIG. 37F frente a la FIG. 37D). Adicionalmente, se encontró que el secado en CO<sub>2</sub> en presencia de CsNO<sub>3</sub> tiene el mismo efecto que la lixiviación en CsNO<sub>3</sub>, lo que proporciona otra metodología para aumentar el K soluble.

#### Ejemplo 9: efecto del sometimiento a reflujo adicional del material modificado hidrotérmicamente seco

El material modificado hidrotérmicamente seco se preparó de la siguiente manera:

- 1) 25 g de mezcla de alimentación (Ca/Si=0,3) en 100 g de agua.
- 5      2) El procesamiento hidrotérmico se llevó a cabo a 200 °C durante 5 h.
- 3) Los sólidos/el sobrenadante combinados se secaron en una atmósfera de aire a 100-110 °C durante 18 h.

10 El material modificado hidrotérmicamente seco, a continuación, se sometió a reflujo adicional a 90 °C para examinar los efectos de este tratamiento. Con un tiempo de procesamiento de 5 h y usando una atmósfera de aire, se logró la mineralogía compleja sintetizada en la Tabla 14. Los componentes primarios fueron Kfs (44,5 % para ortoclasa/microclina combinada), una fase amorfa (26,7 %) y tobermorita (17 %). La tobermorita estaba presente en una cantidad significativamente mayor que en el material modificado hidrotérmicamente seco preparado sin someter a reflujo adicional.

15

Tabla 14. Mineralogía de material sometido a reflujo.

		aire-aire-5 h-96 h_reflujo_90 °C
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	(Ortoclasa/Feldespato)	12,2
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	(Microclina)	32,3
Ca <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(Tobermorita)	17
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	(Hidrato de silicato dicálcico α)	0
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3-x</sub> (OH) <sub>4x</sub>	(Plazolita/Hidrorogosular)	7,3
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	(Albita)	2
(K,Na)AlSiO <sub>4</sub>	(Panunzita)	2,5
K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>	(Biotita)	0
CaCO <sub>3</sub>	(Calcita)	0
Contenido amorfo		26,7
KFS (sin panunzita)		44,5
KFS (con panunzita)		47
Total		100

20 El material modificado hidrotérmicamente seco sometido a reflujo también se estudió para determinar sus propiedades de liberación de K (FIG. 36). Al comparar las condiciones sometidas a ensayo, se halló que la lixiviación era mayor cuando el reflujo se llevaba a cabo durante 24 h. La prolongación de la cantidad de tiempo hasta 96 h atenuó significativamente la capacidad del material para liberar K. El atrapamiento de K en una o más de las fases particulares puede explicar los resultados obtenidos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición, que comprende:
  - 5 una fase de K-feldespatos; y  
una fase de hidrato de silicato cálcico que comprende al menos una fase seleccionada del grupo que consiste en una fase de hidrato de silicato dicálcico, una fase de tobermorita y una fase de hidrogranate;
  - 10 en donde:  
la composición comprende del 1 % en peso al 65 % en peso de la fase de K-feldespatos;  
la composición comprende del 1 % en peso al 30 % en peso de la fase de hidrato de silicato cálcico; y
  - 15 se cumple al menos una de las siguientes condiciones:  
la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de hidrato de silicato dicálcico;  
la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de tobermorita; o  
la composición comprende al menos el 1 % en peso de la fase de hidrogranate.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1, en donde la fase de hidrogranate comprende plazolita o hidrogrosular.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende, además, una fase amorfa que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en sílice e hidratos de sílice cálcica.
- 25 4. La composición de la reivindicación 3, en donde la fase amorfa comprende una zeolita.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, uno o más carbonatos.
- 30 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene un índice de liberación de 24 horas por kilogramo de la composición, cuando se expone a un exceso de 10 veces de  $\text{HNO}_3$   $10^{-5}$  M, de al menos uno de:
  - 35 al menos 5.000 mg de potasio;
  - al menos 15 mg de calcio;
  - al menos 10 mg de aluminio;
  - al menos 40 mg de silicio;
  - al menos 5 mg de sodio; o
  - 40 al menos 5 mg de magnesio.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un material carbonoso.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende partículas agregadas que tienen un tamaño de 100 micrómetros a 1.000 micrómetros.
- 45 9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende partículas que tienen un área de superficie específica de acuerdo con el método BET de 15,1 metros cuadrados por gramo a 46,9 metros cuadrados por gramo.
- 50 10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una distribución de tamaño de partícula de 0,01 micrómetros a 1.000 micrómetros.
11. Un método de corrección del suelo que comprende añadir la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores al suelo.
- 55 12. Un fertilizante que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

FIG. 1

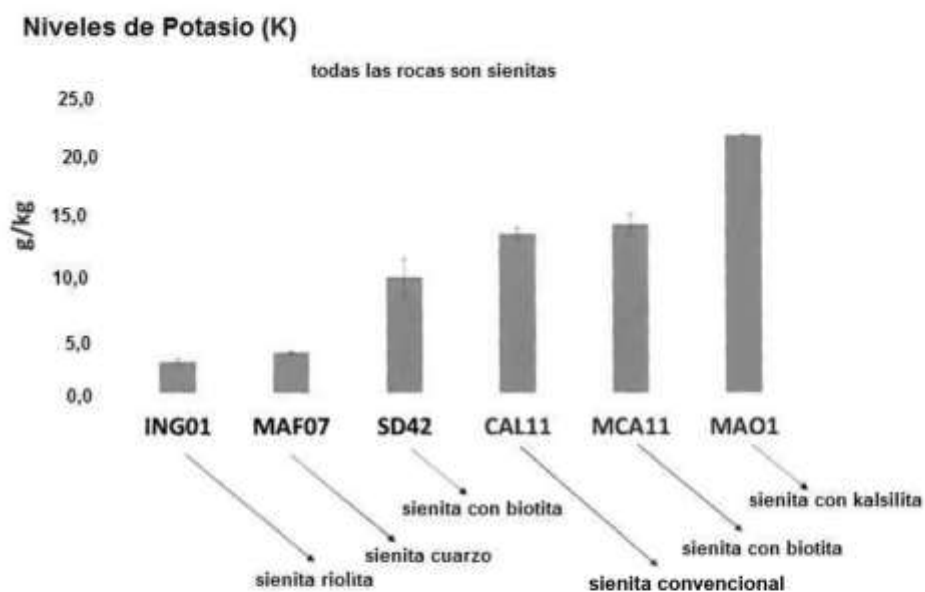


FIG.2

Mineral que porta K	Fuente de K
Silvinita	KCl
n.d.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Otros minerales evaporíticos:	
Langbeinitita	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Carnallitita	KMgCl <sub>3</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)
Polihalita	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Micas:	
Flogopita	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>
Muscovita	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Biotita	K(Mf,Fe <sup>++</sup> ) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>
Sienita ultrapotásica	KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Sienita ultrapotásica	Material procesado hidrotérmicamente (este estudio)

FIG. 3

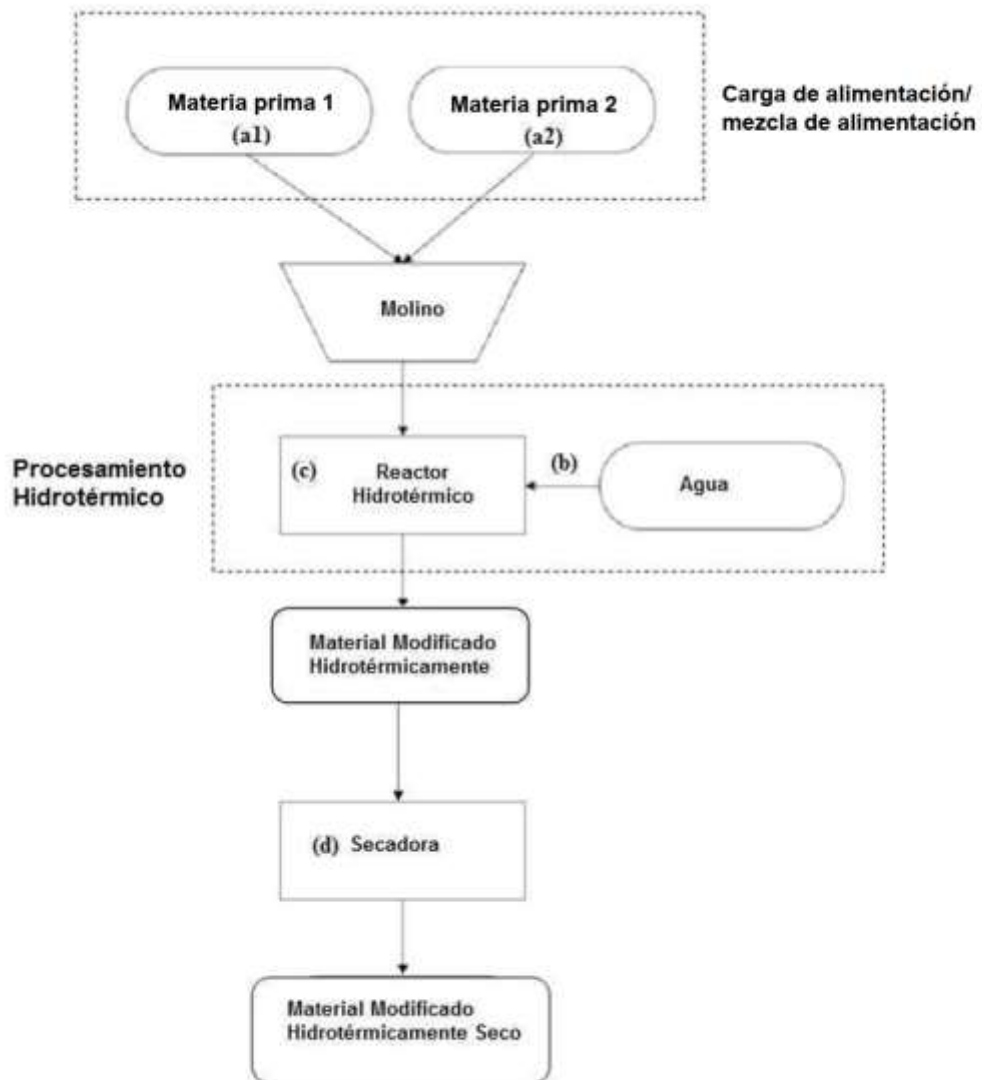


FIG. 4A

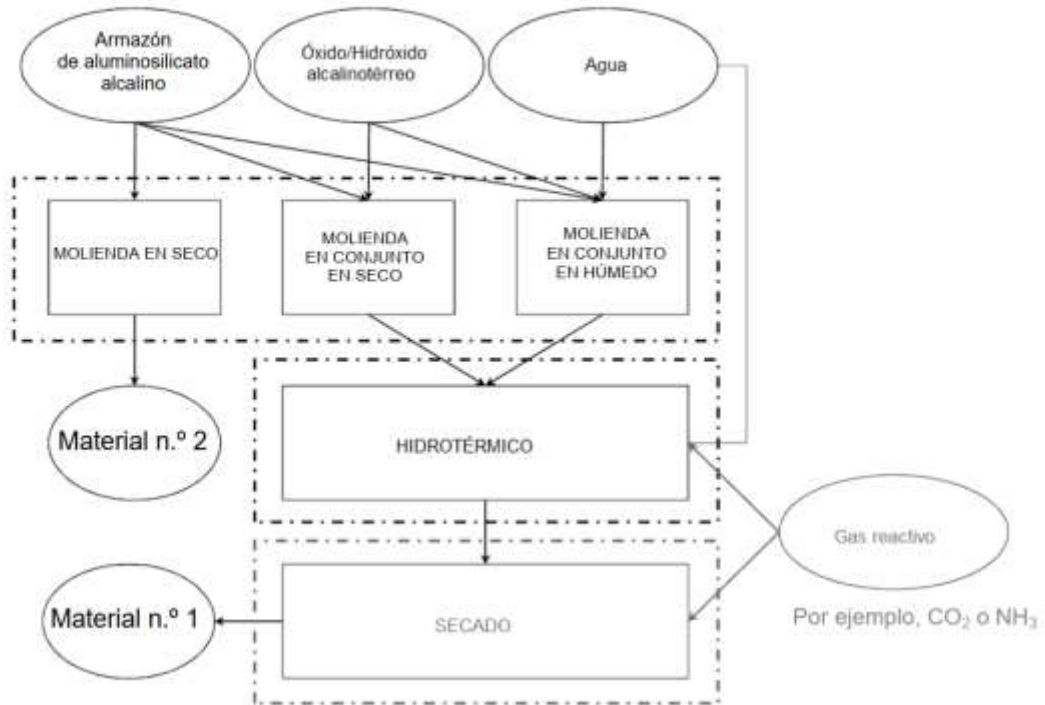


FIG. 4B

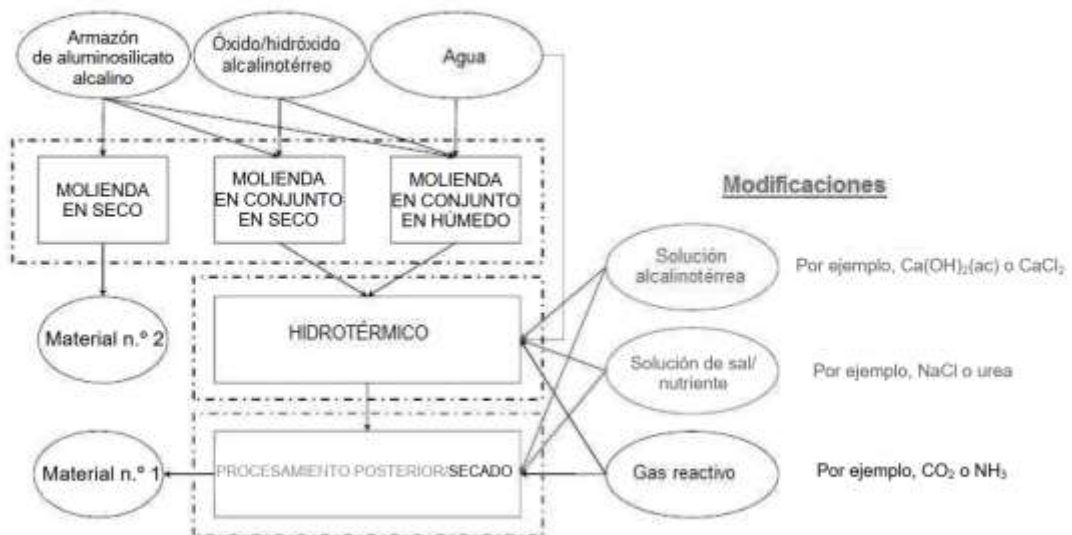


FIG. 4C

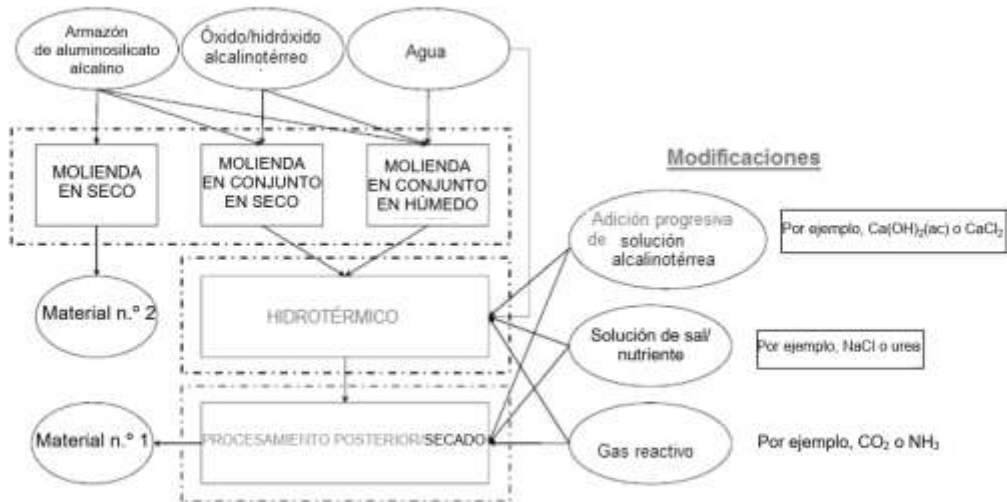


FIG. 4D

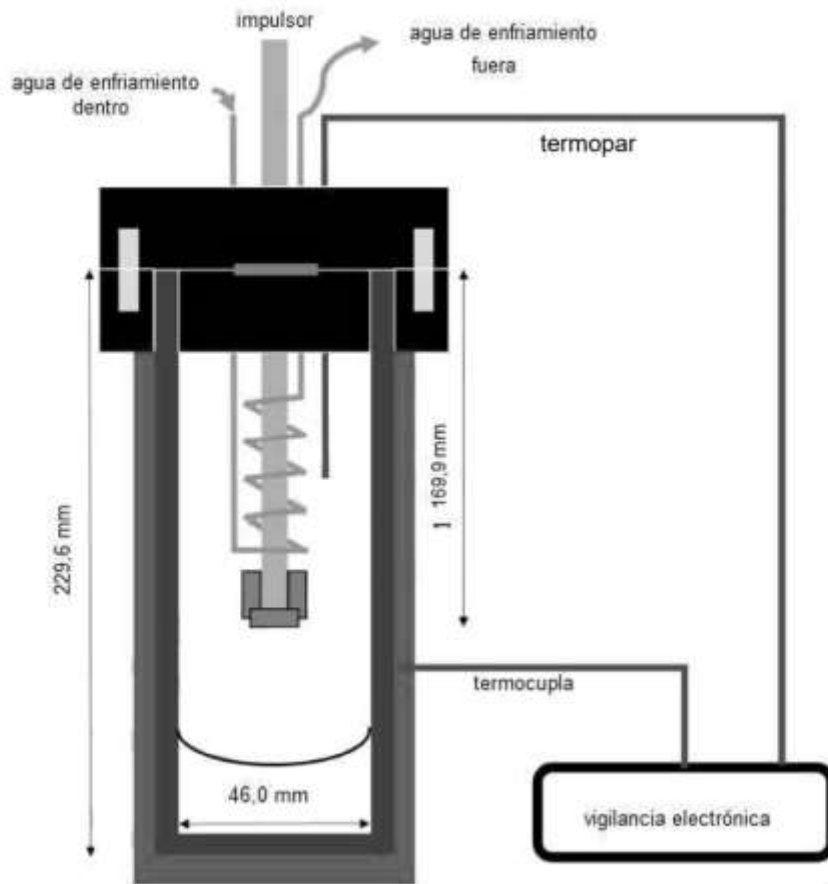


FIG. 4E

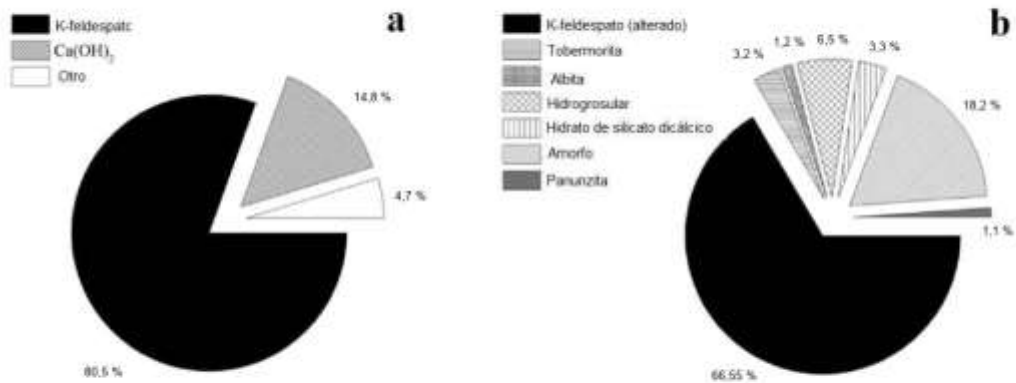


FIG. 5

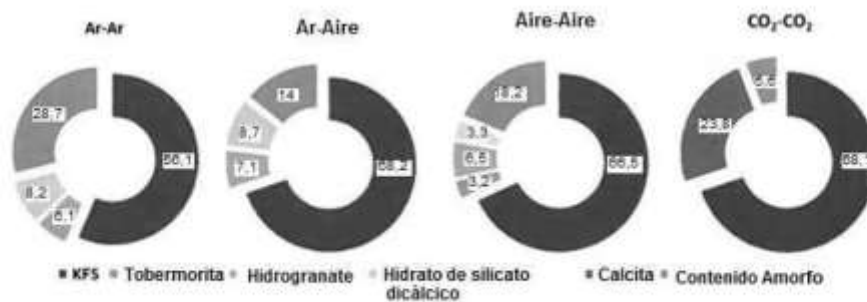


FIG. 6

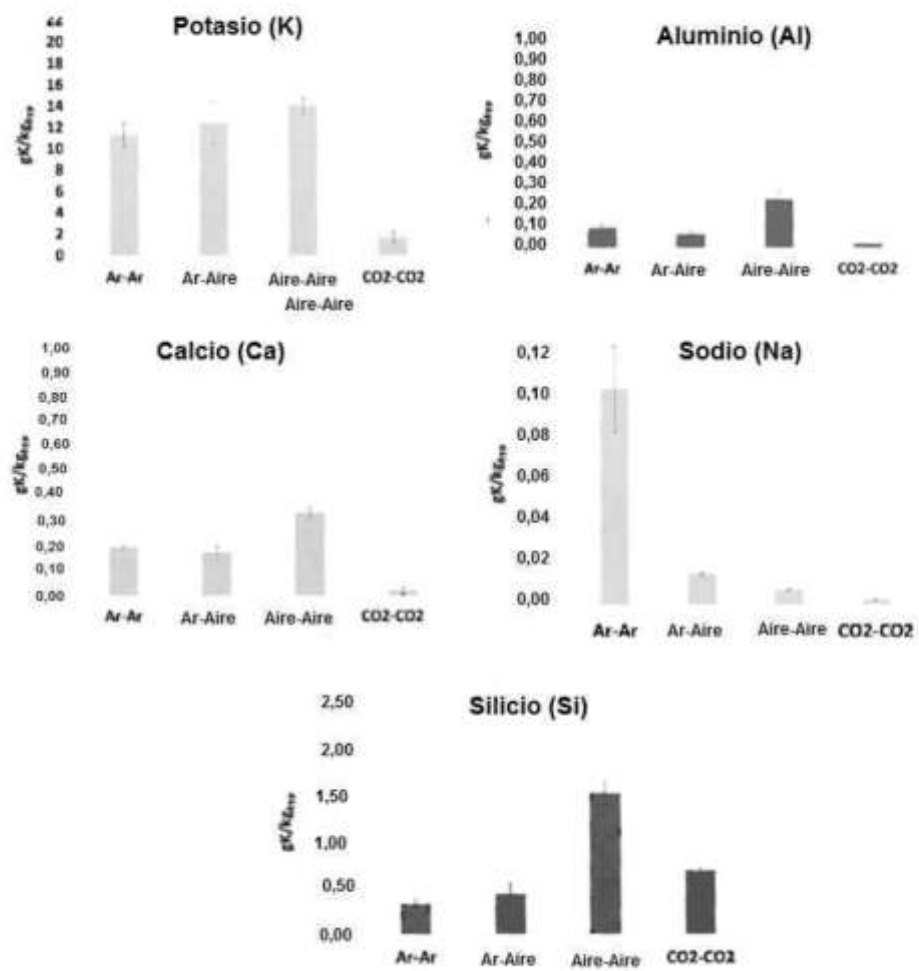


FIG. 7A



FIG. 7B

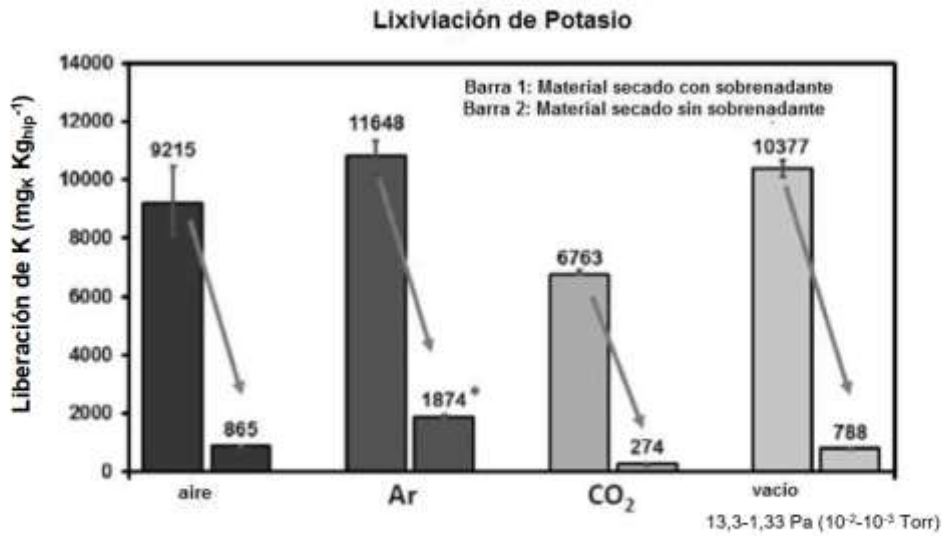


FIG. 7C

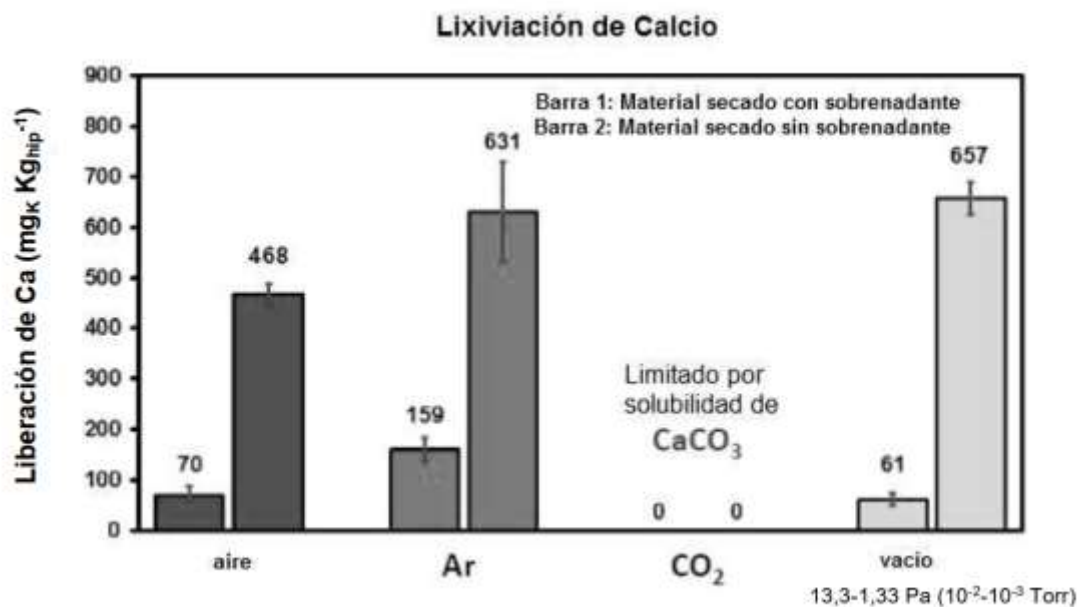


FIG. 7D

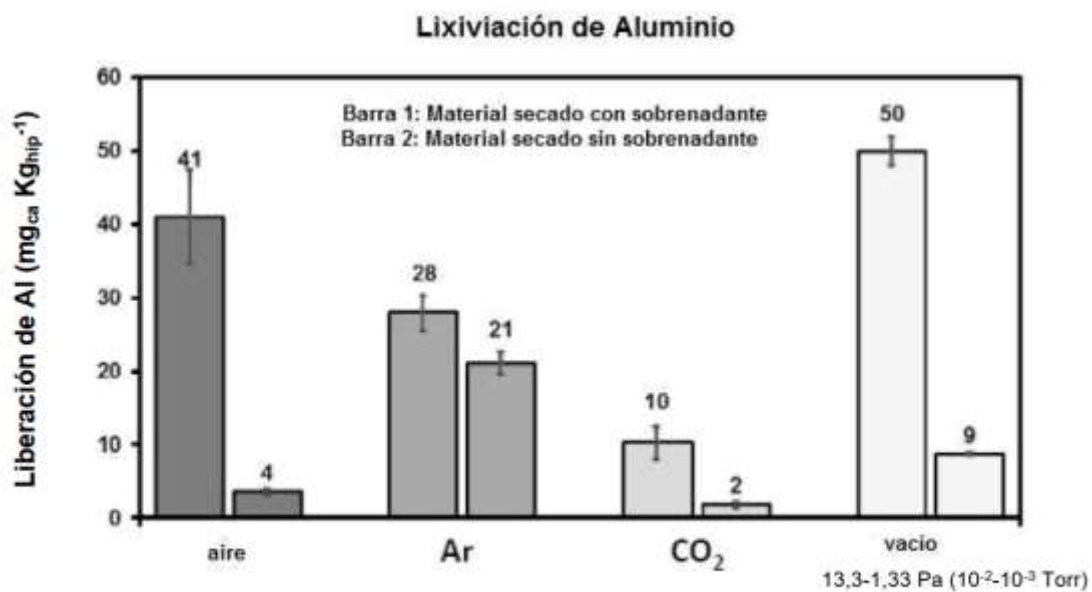


FIG. 8

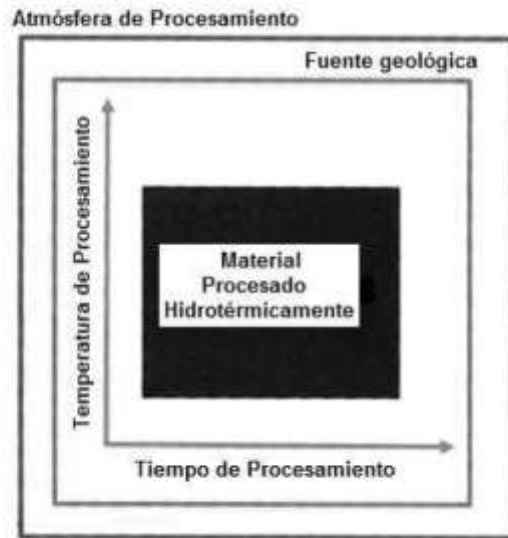


FIG. 9A

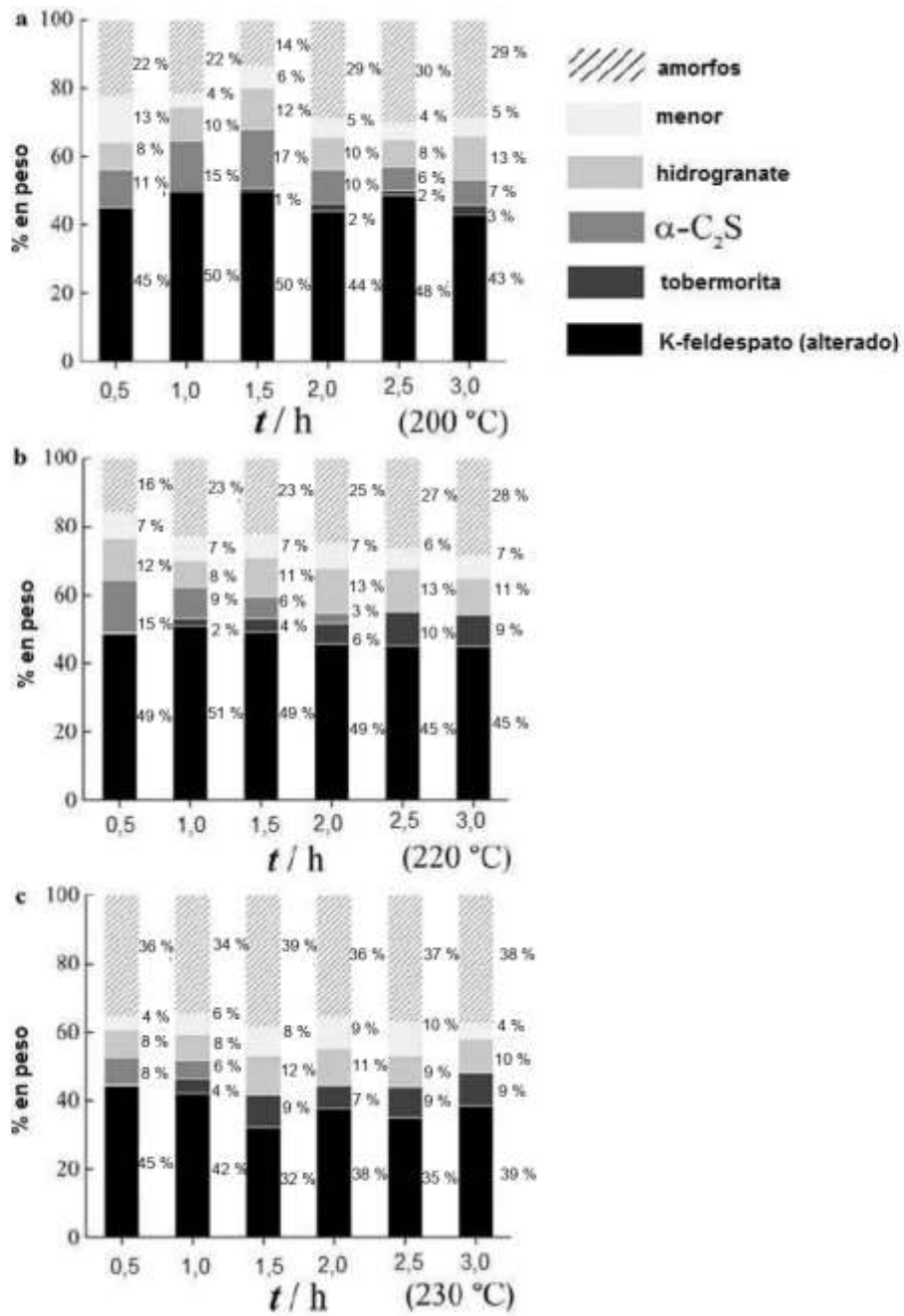


FIG. 9B

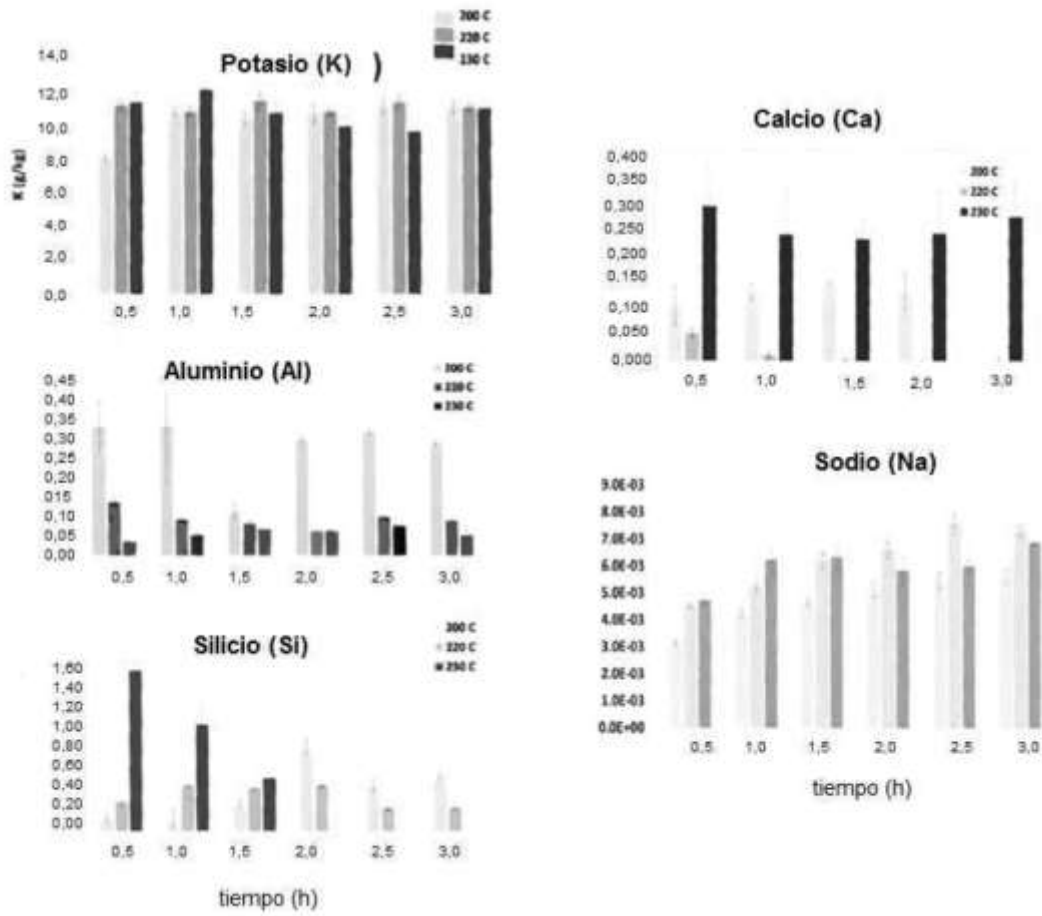


FIG. 9C

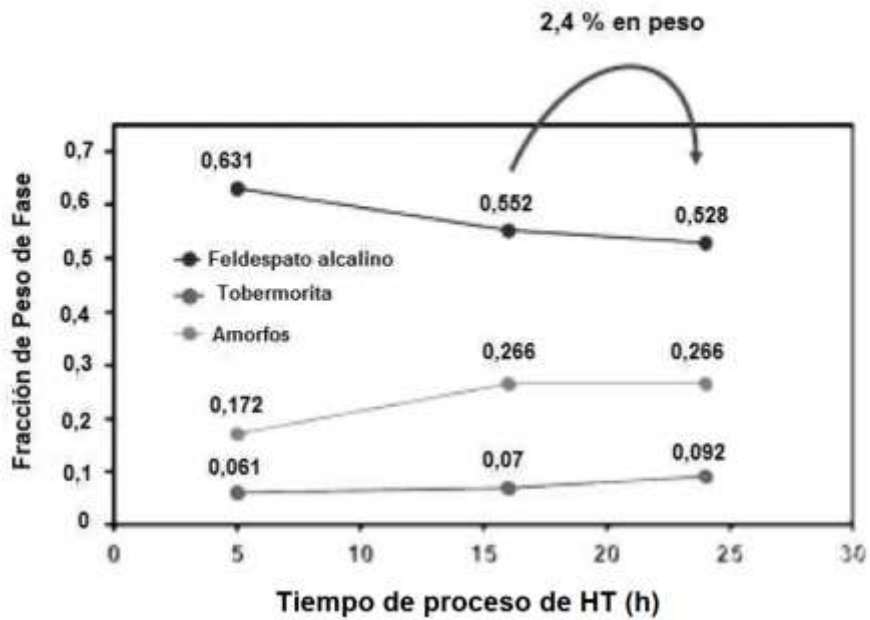


FIG. 9D

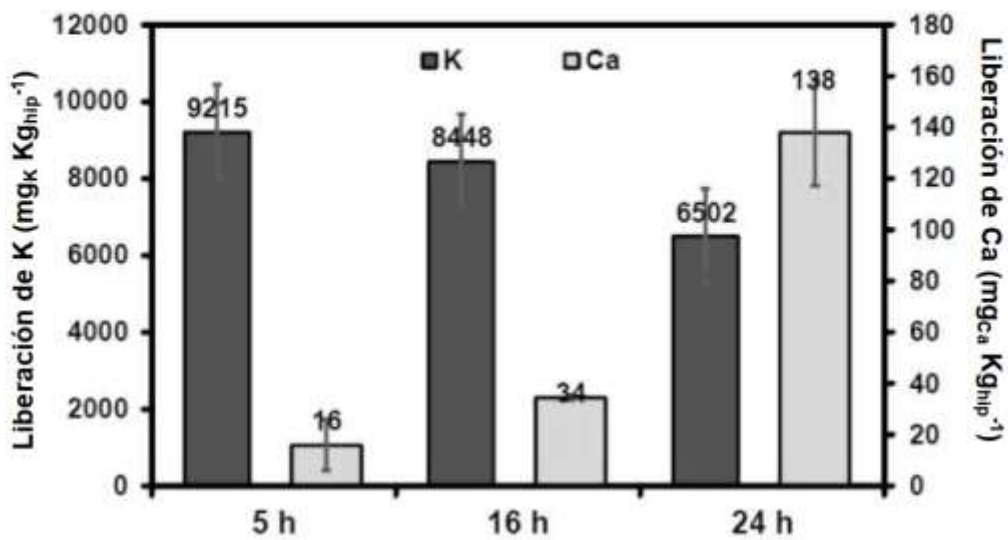


FIG. 10

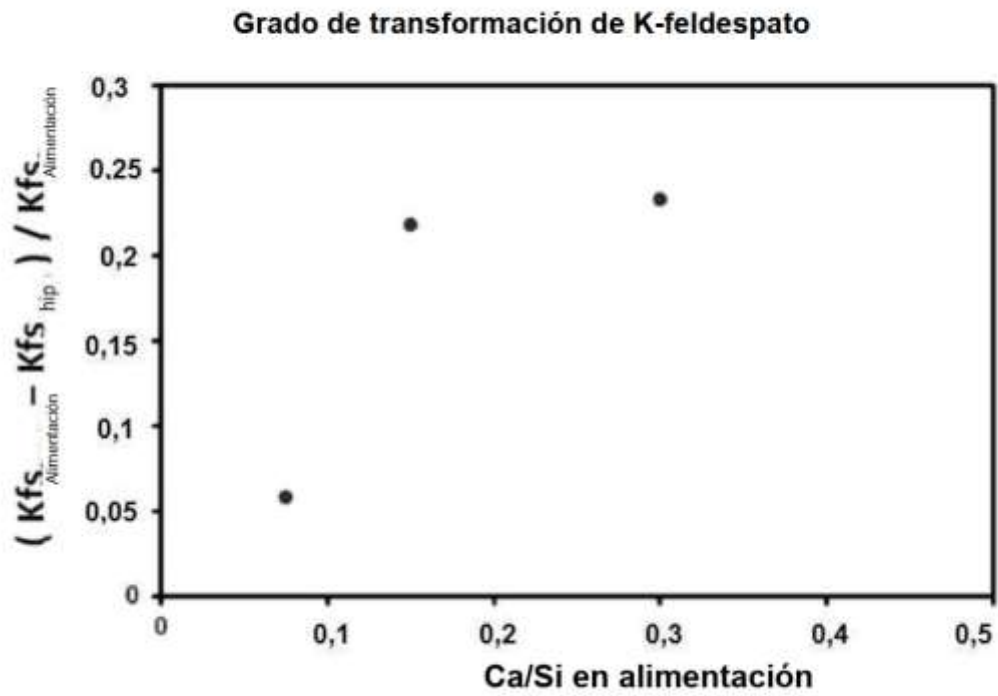


FIG. 11A

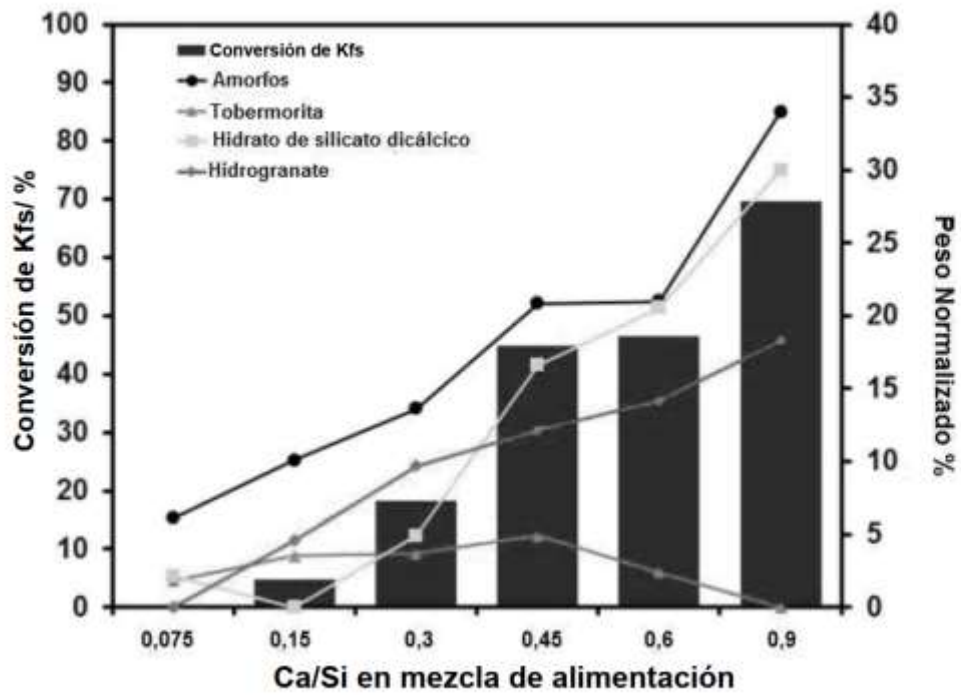


FIG. 11B

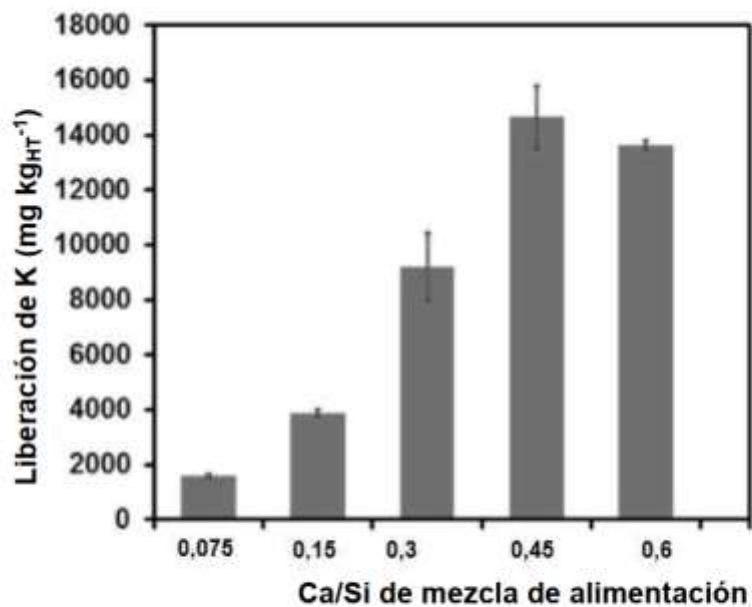


FIG. 11C

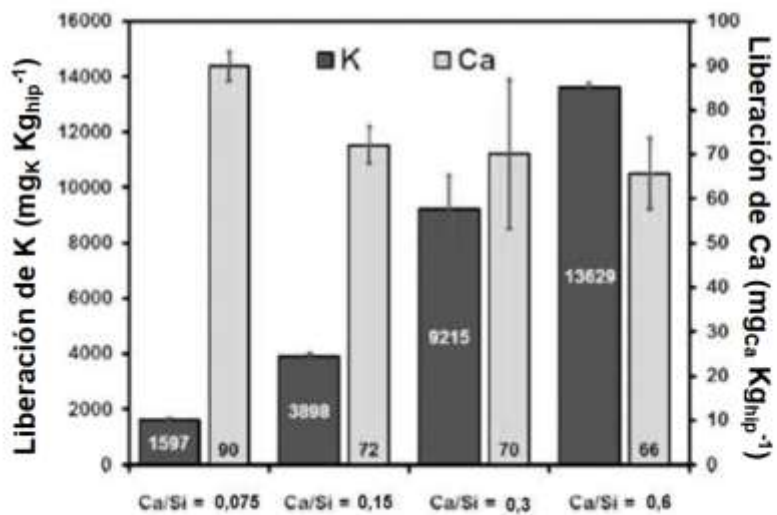


FIG. 11D

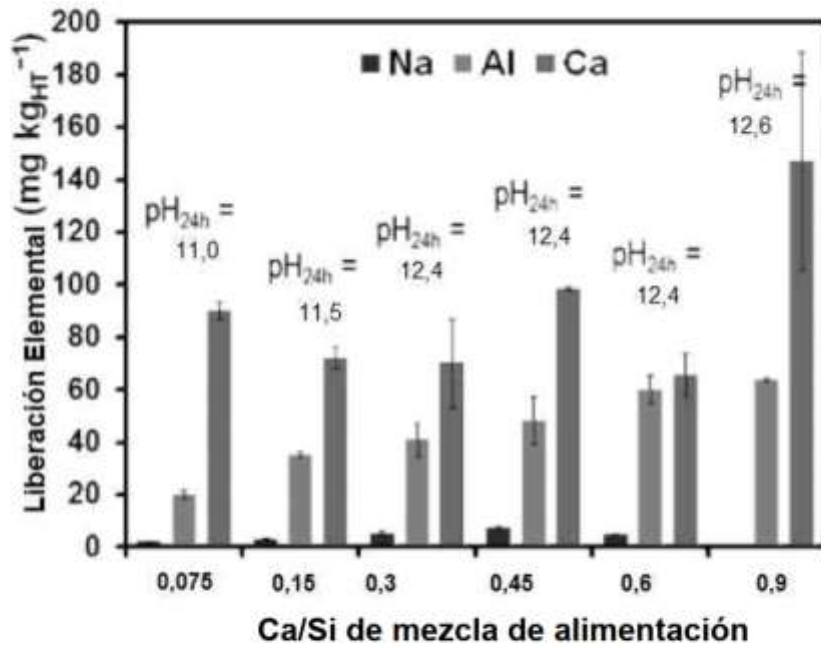


FIG. 11E

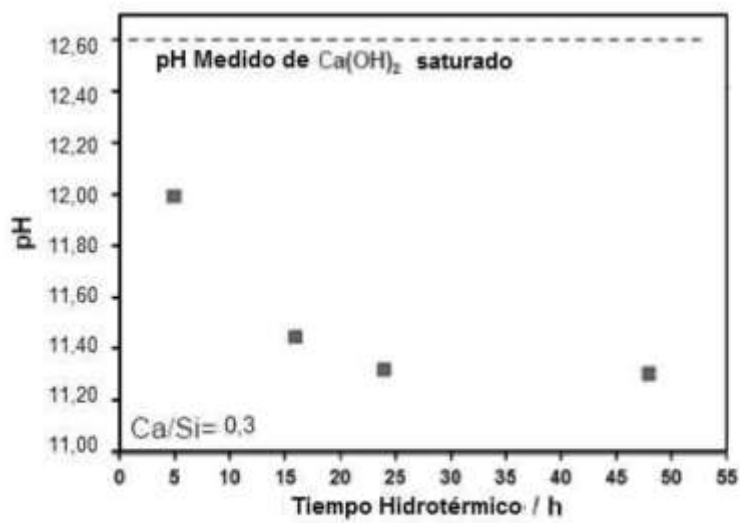


FIG. 11F

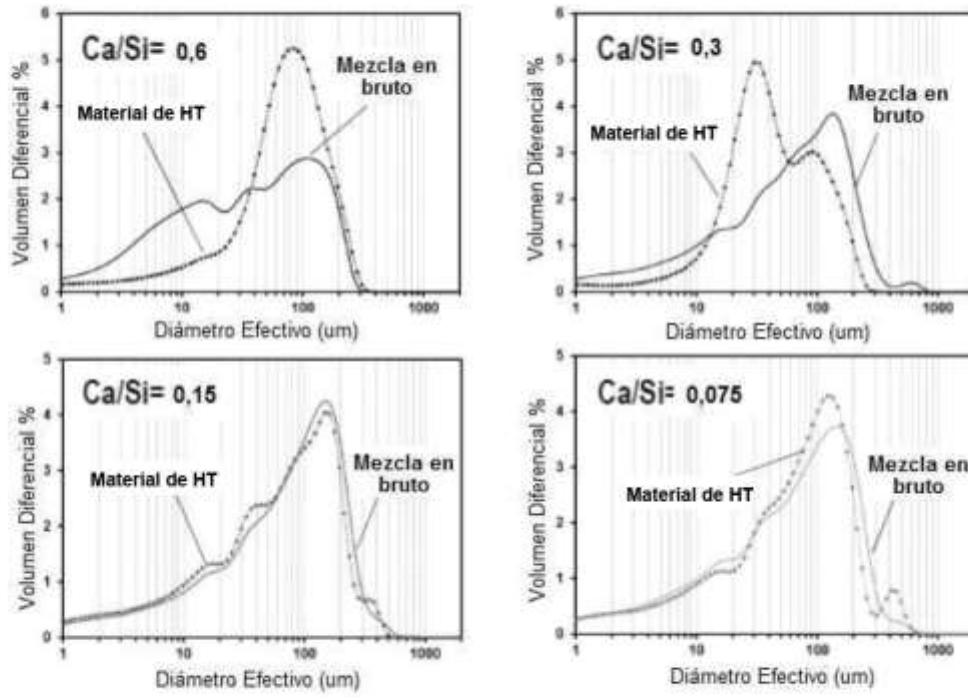


FIG. 12.

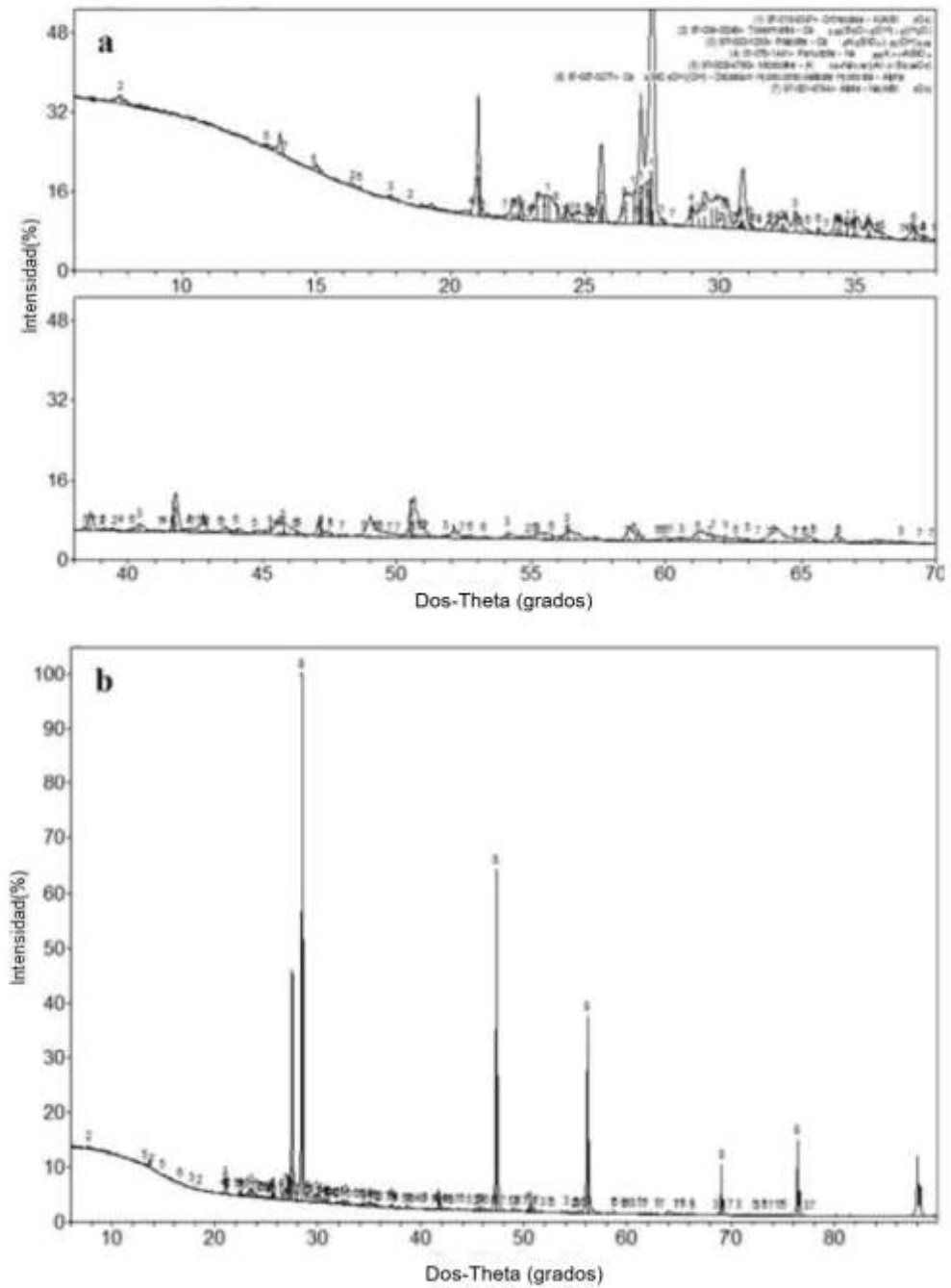


FIG. 13

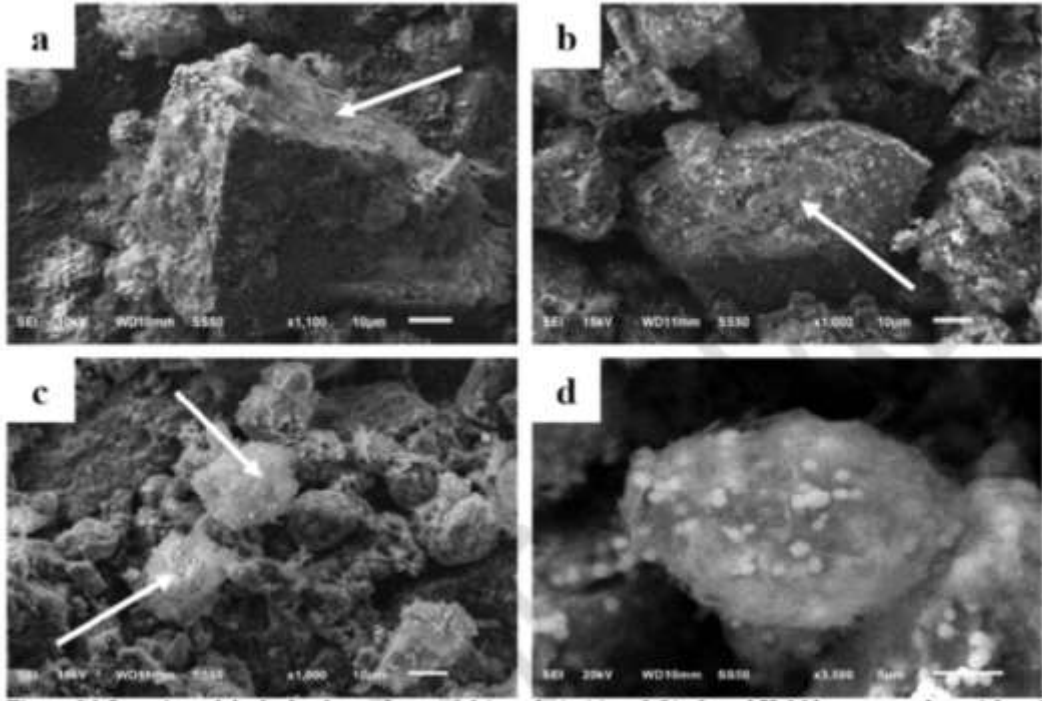


FIG. 14

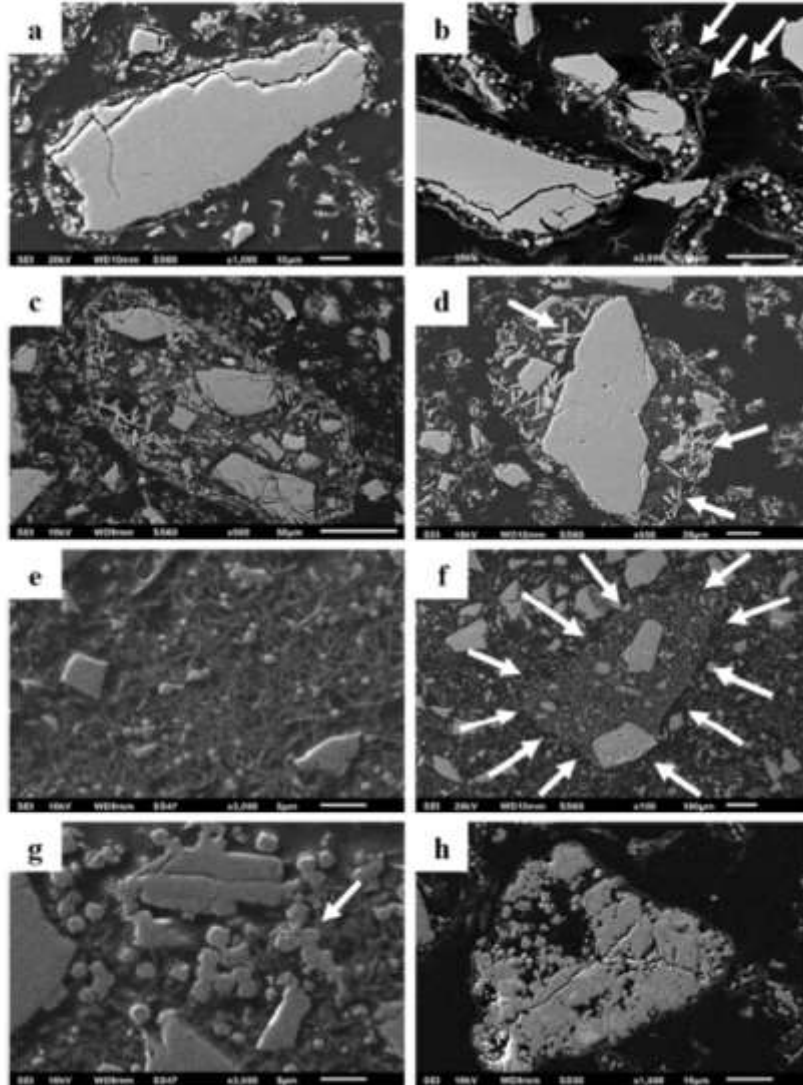


FIG. 15

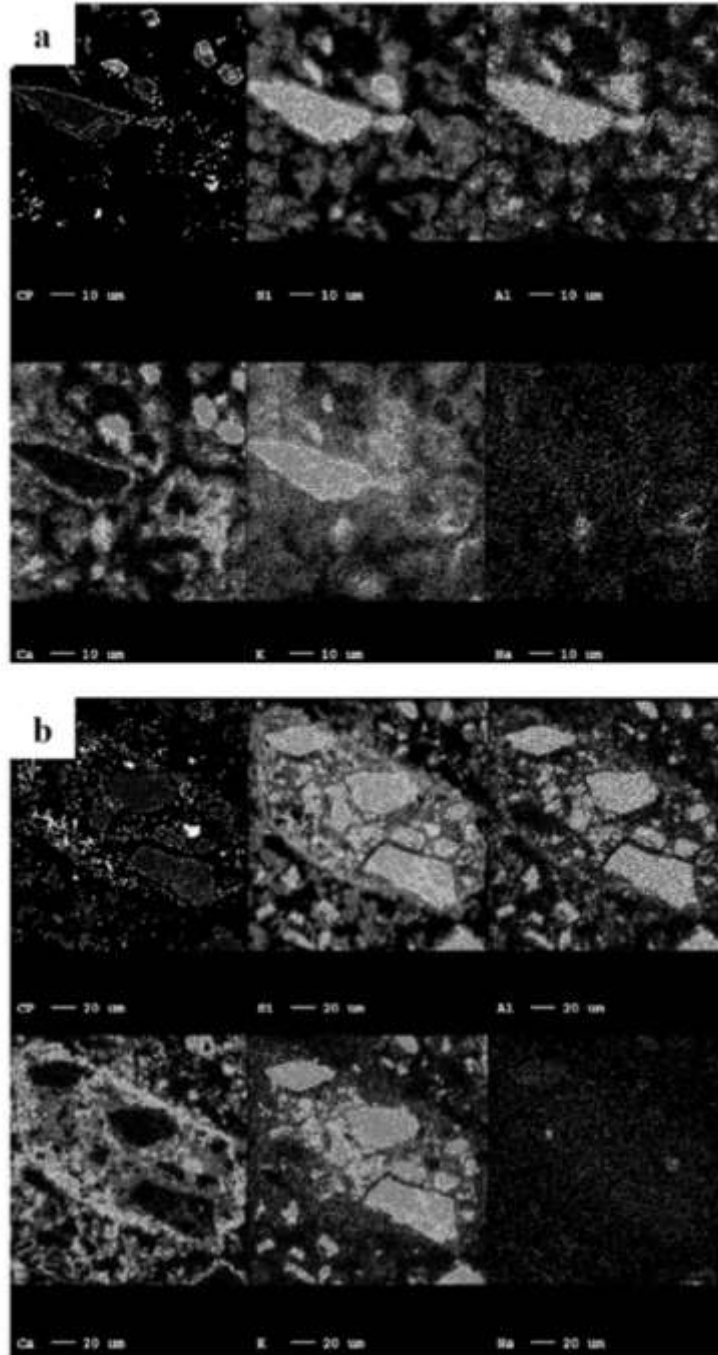


FIG. 16

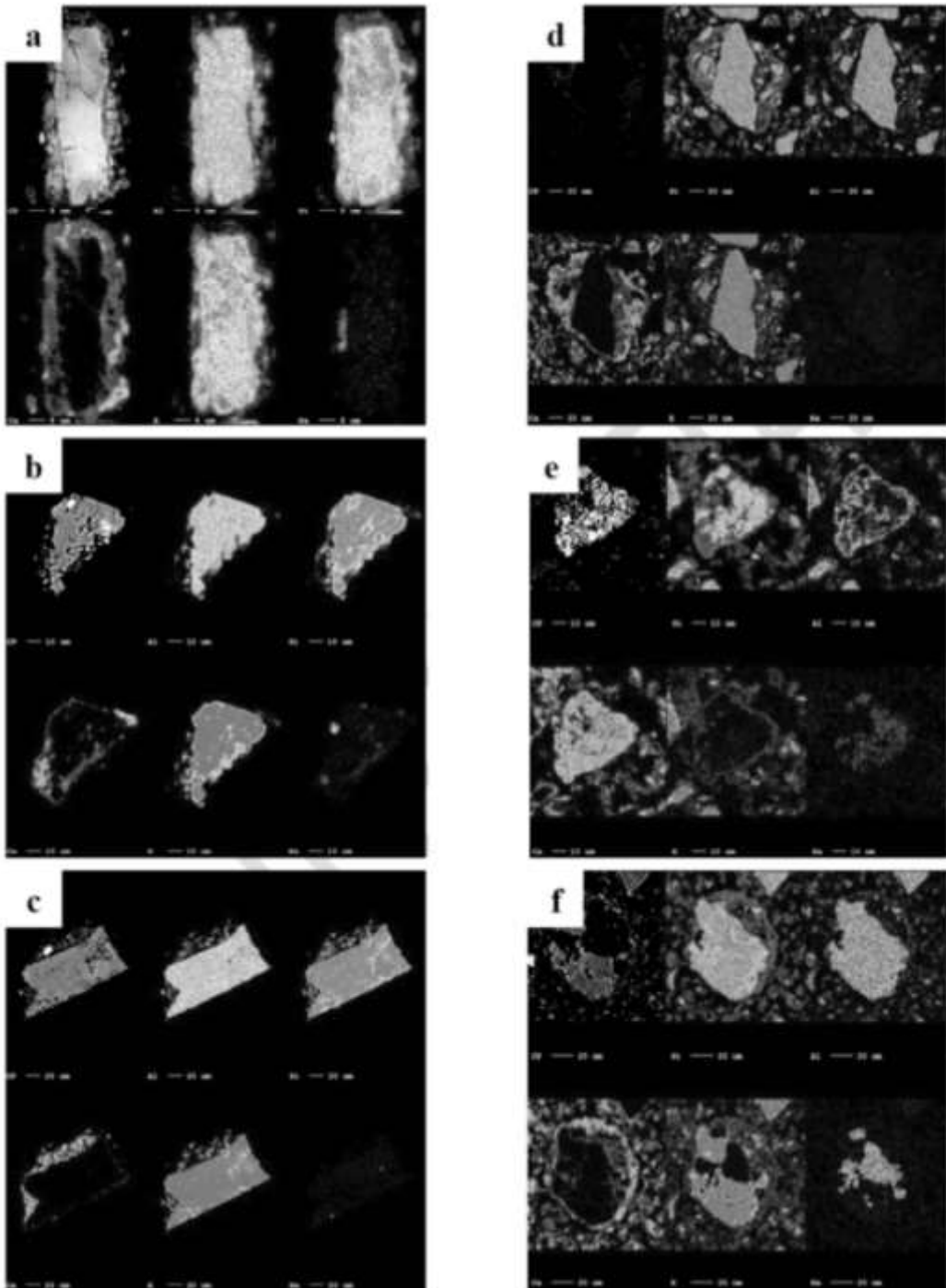


FIG. 17

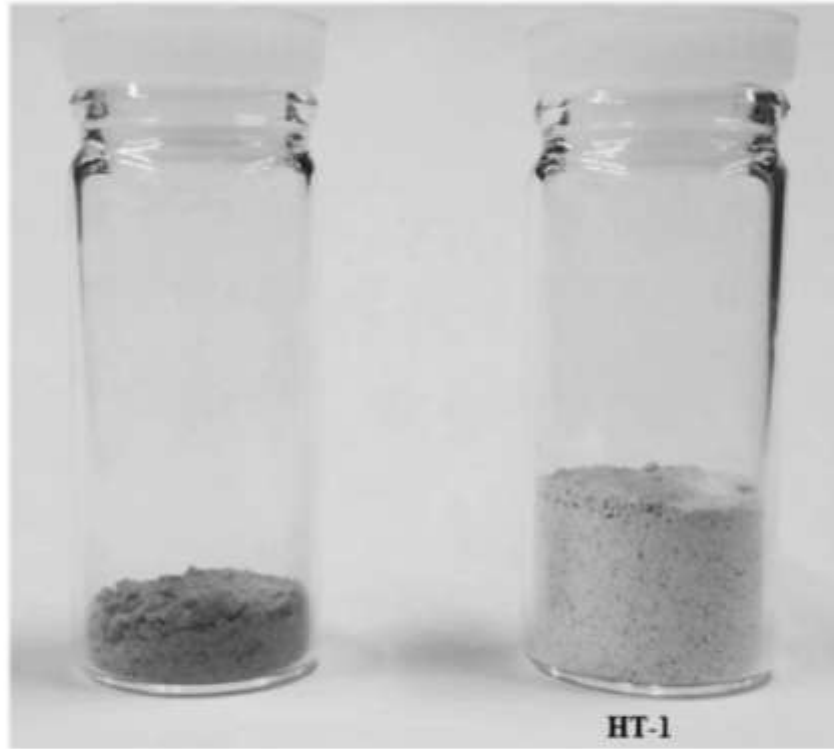


FIG. 18

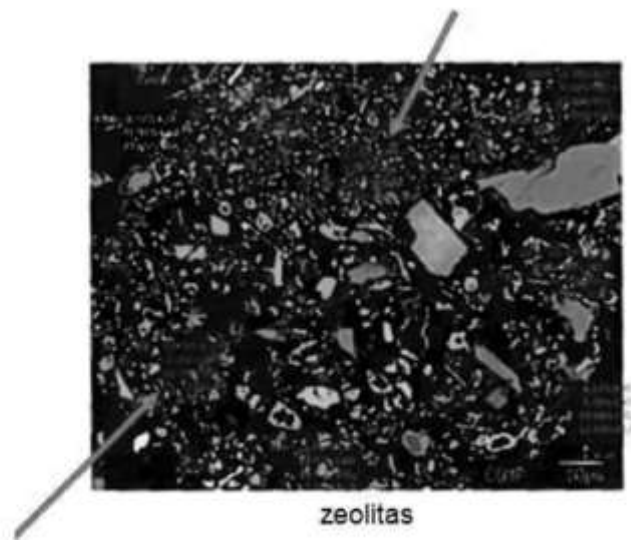


FIG. 19

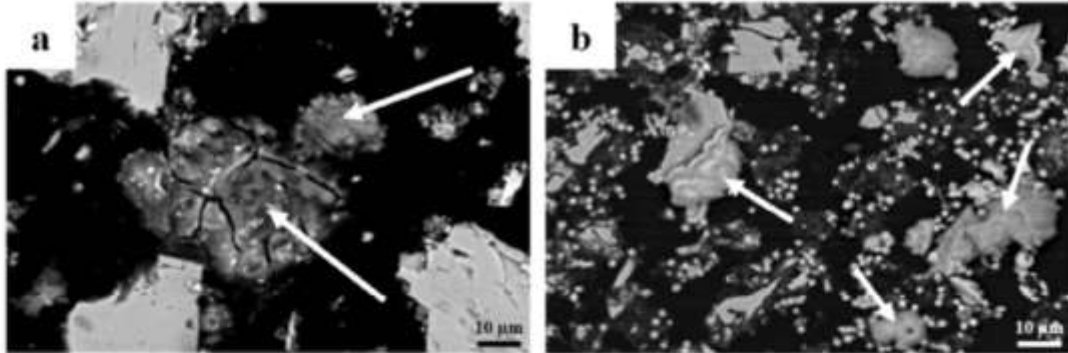


FIG. 20

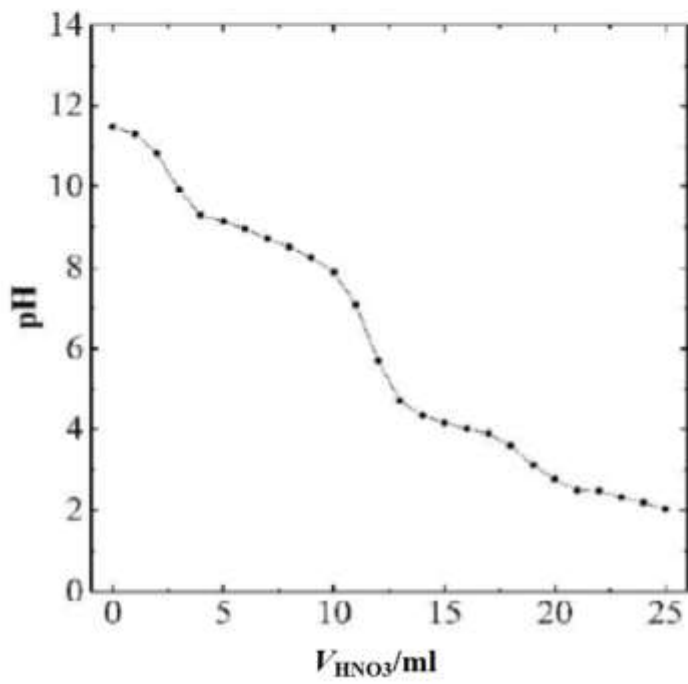
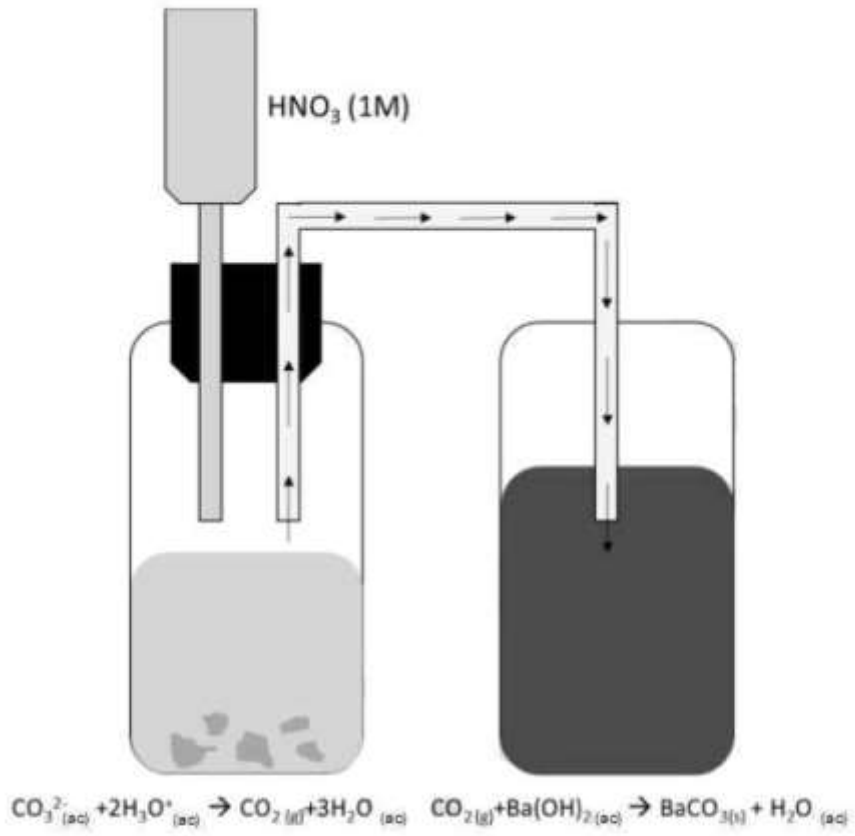


FIG. 21



(a)



(b)



(c)

FIG. 22

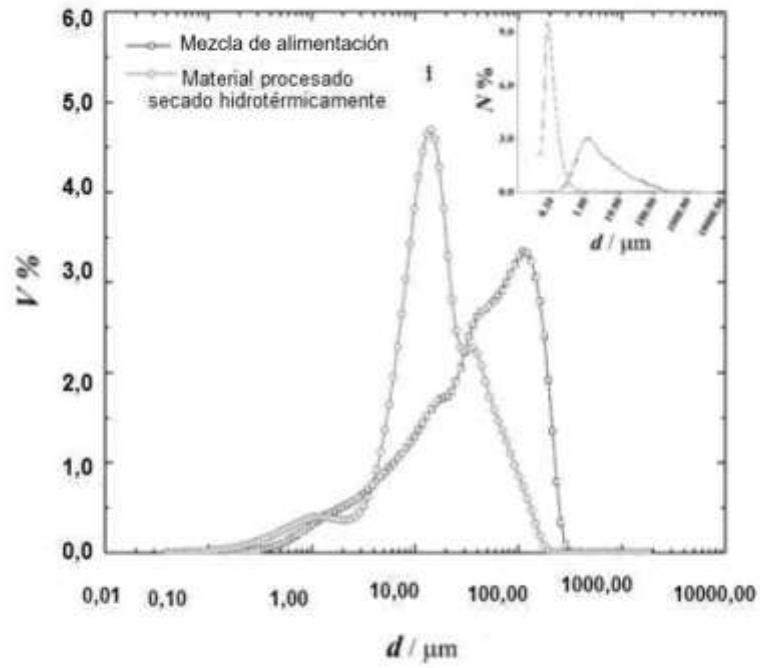


FIG. 23

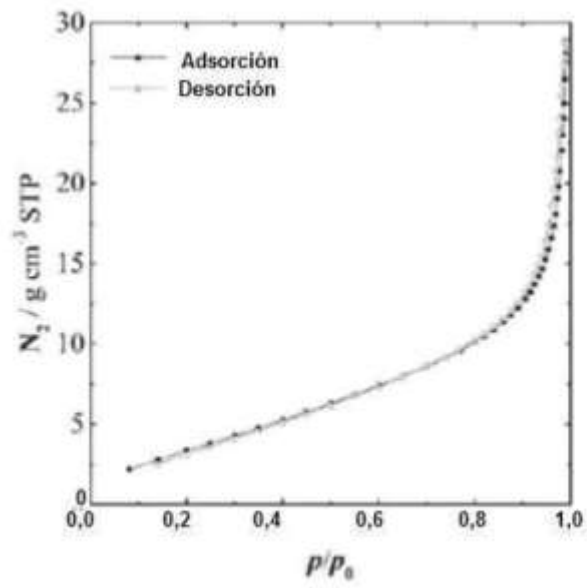


FIG. 24

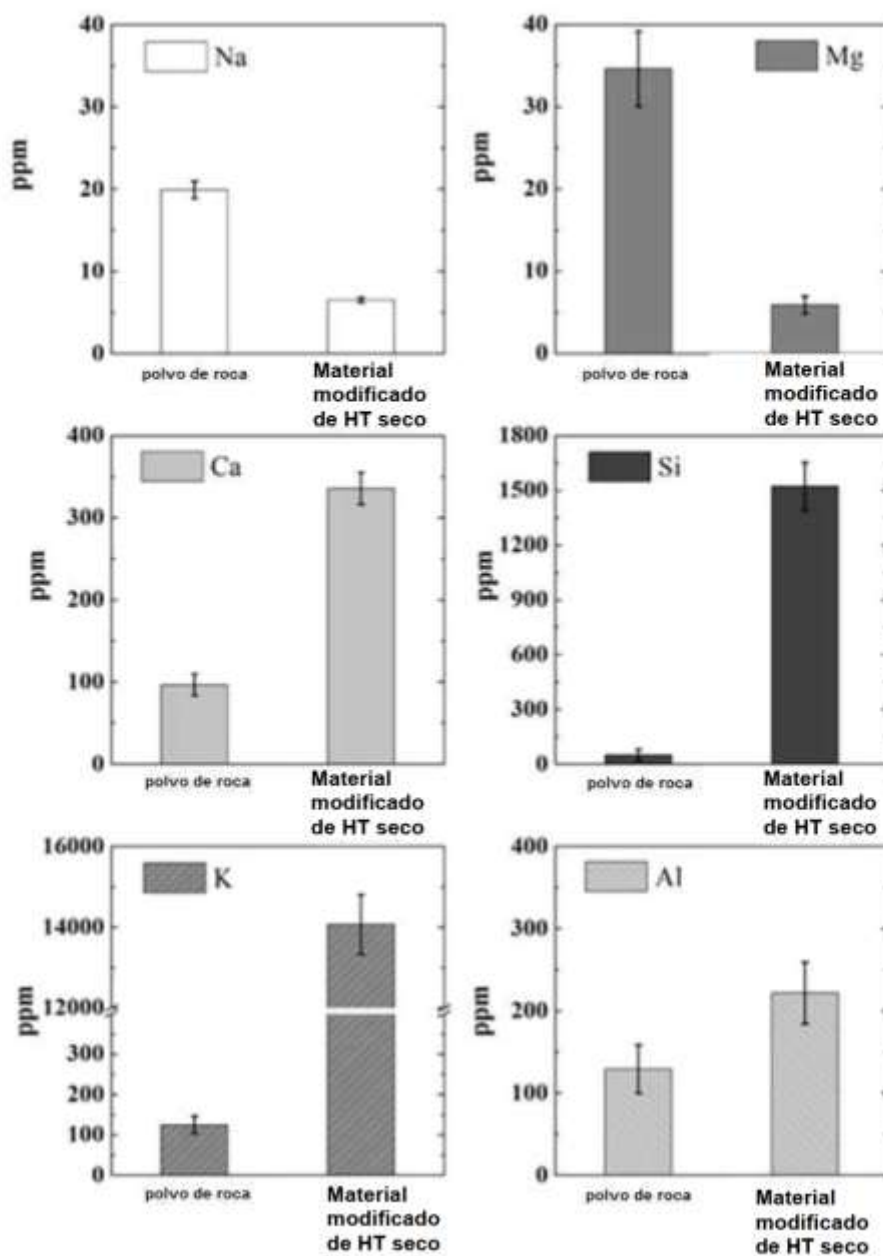


FIG. 25

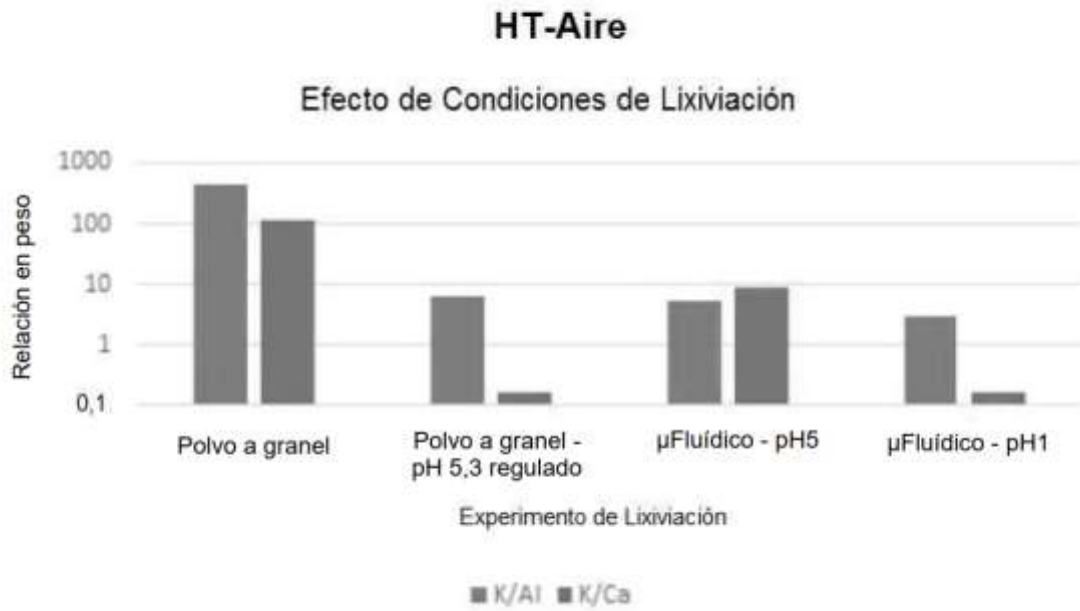


FIG. 26

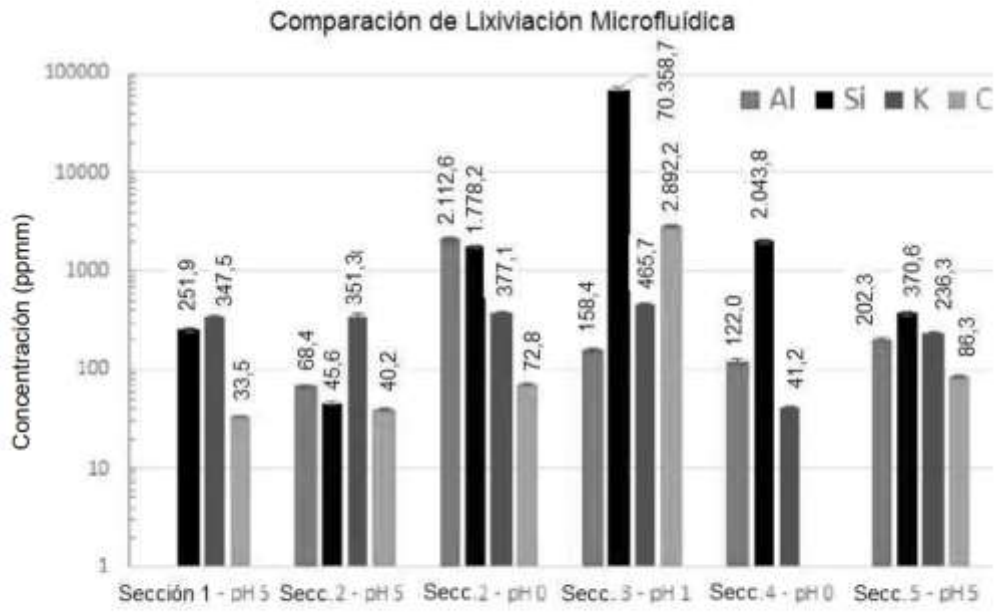


FIG. 27

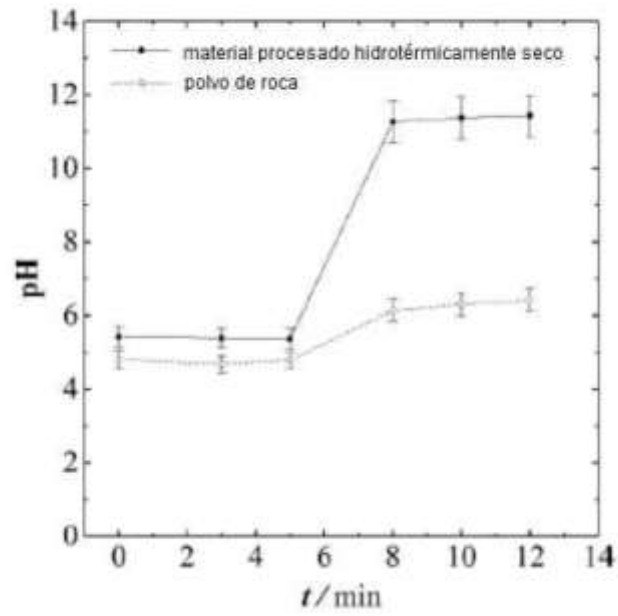
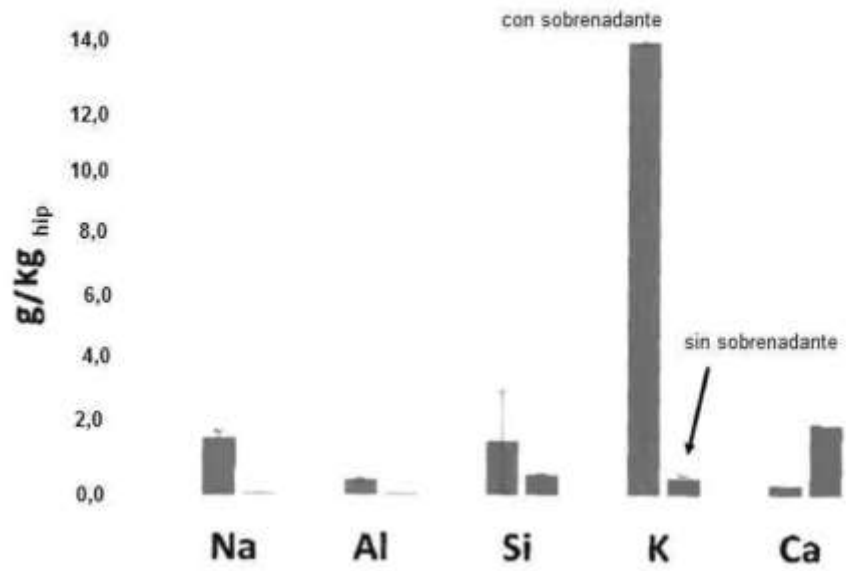


FIG. 28



Todos los datos durante 5h, 220 °C

FIG. 29

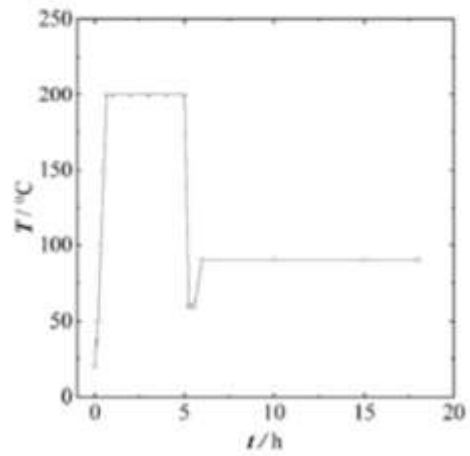


FIG. 30

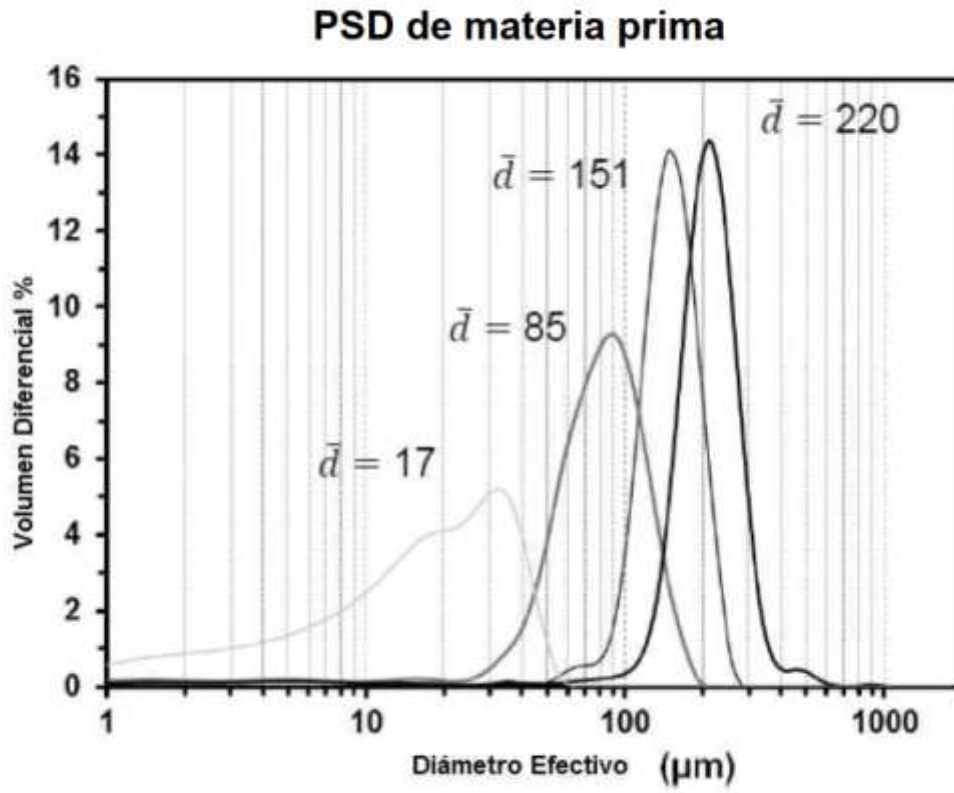


FIG. 31A

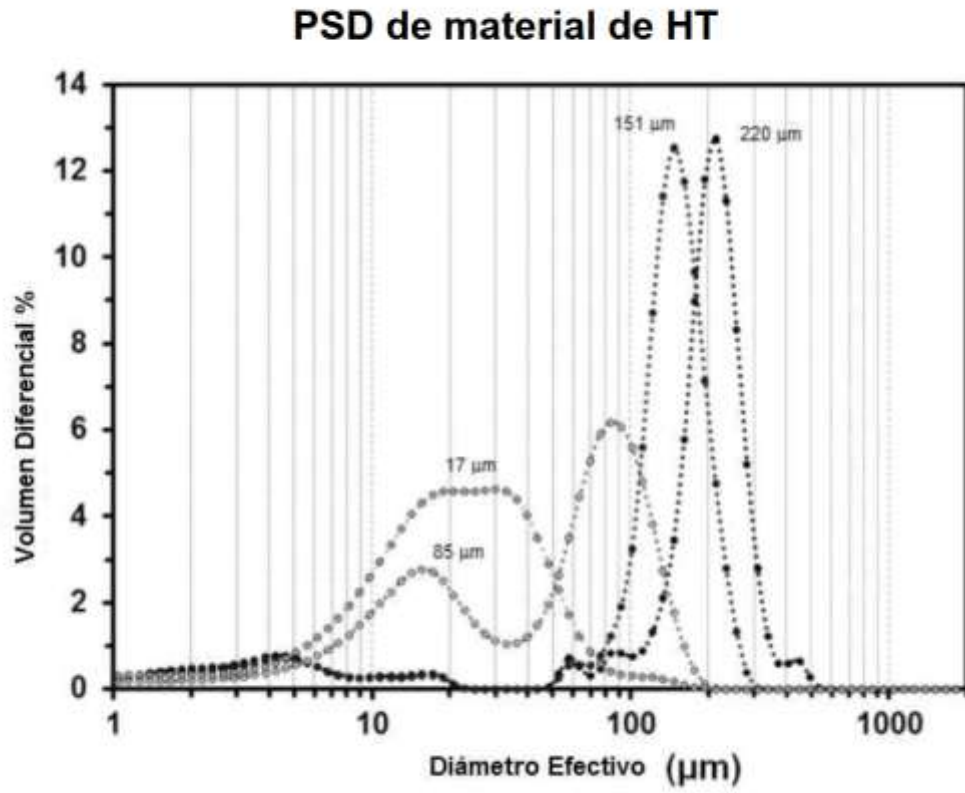


FIG. 31B

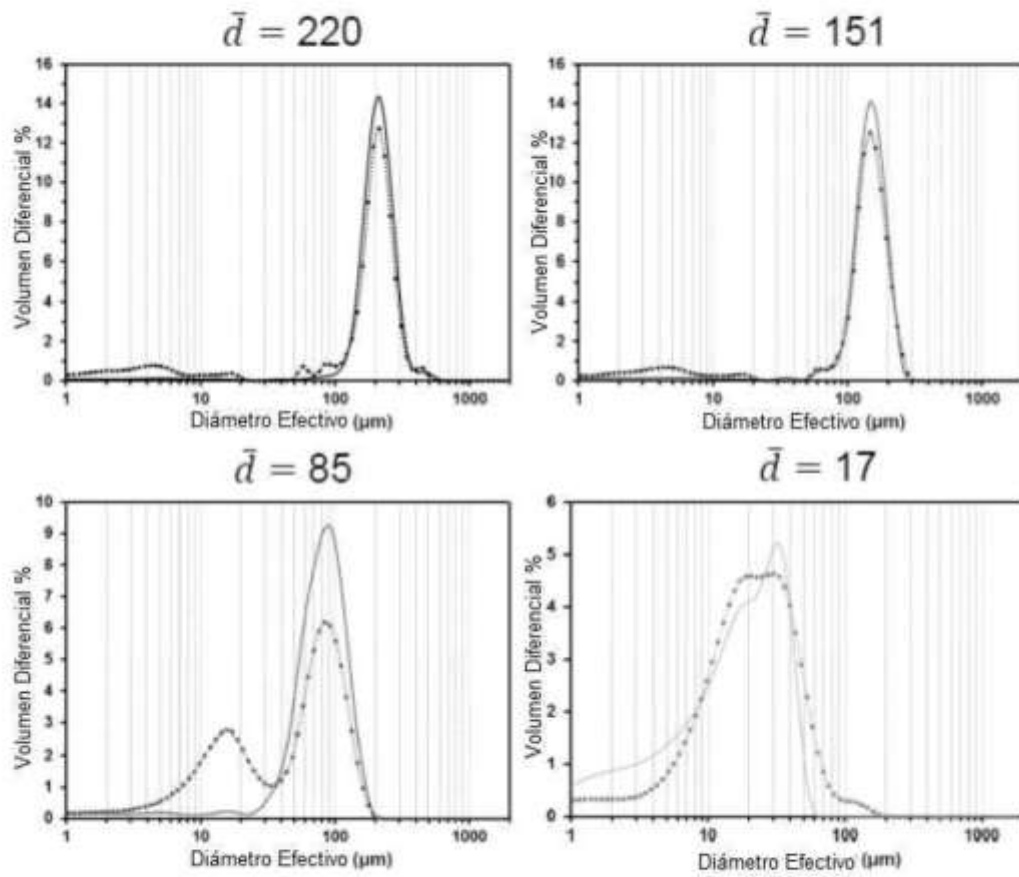


FIG. 31C

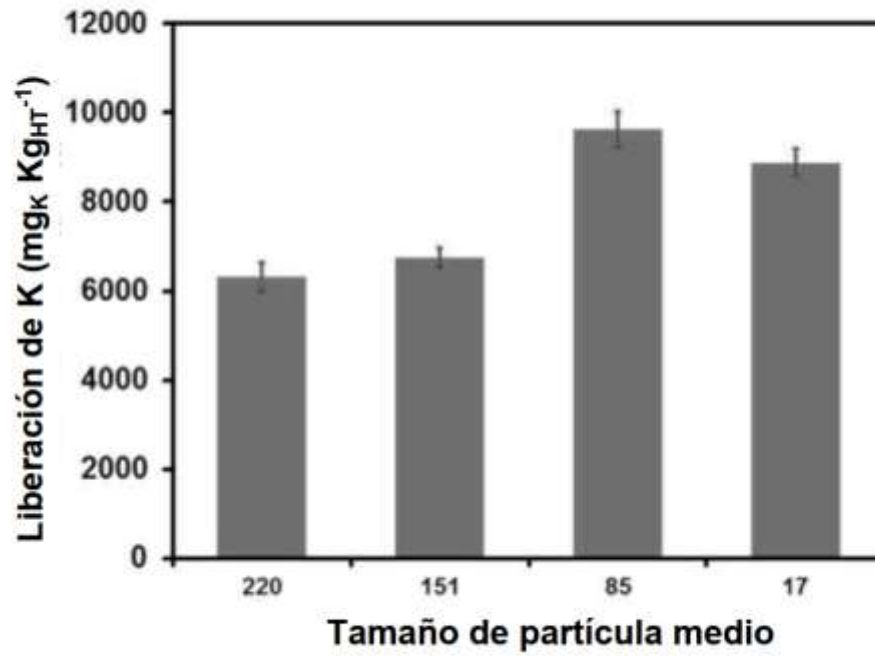


FIG. 31D

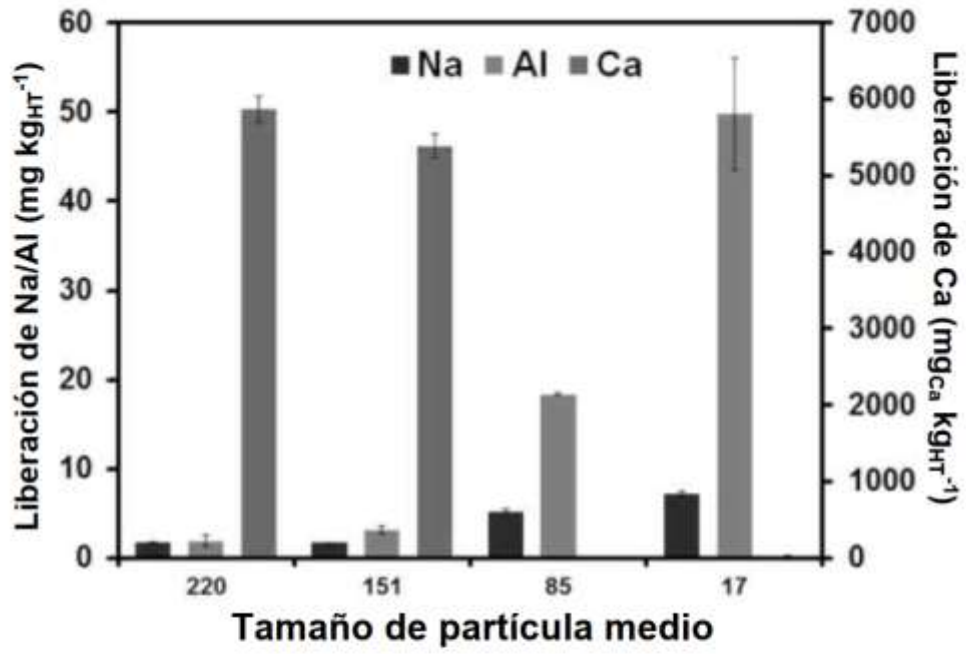


FIG. 32

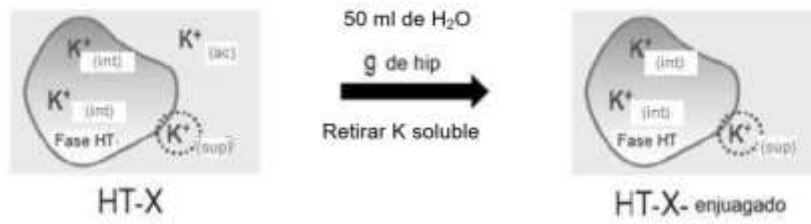


FIG. 33A

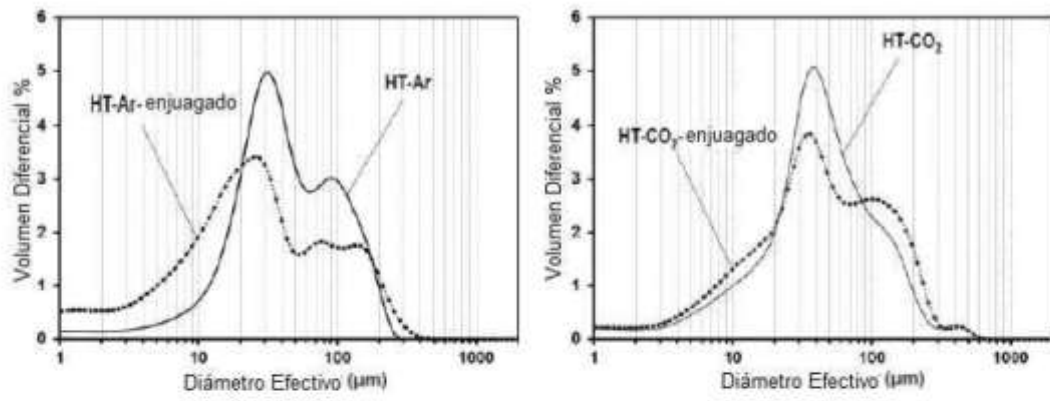


FIG. 33B

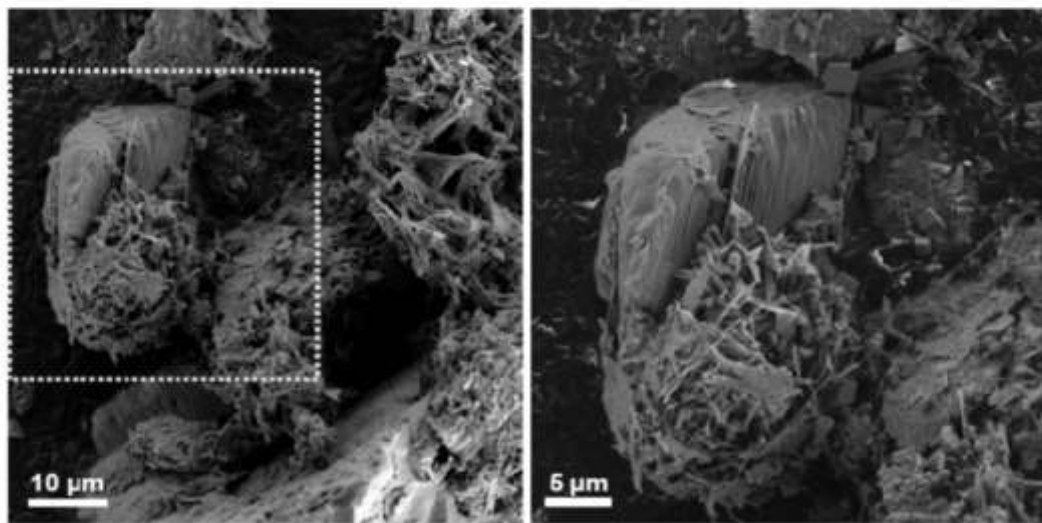


FIG. 33C

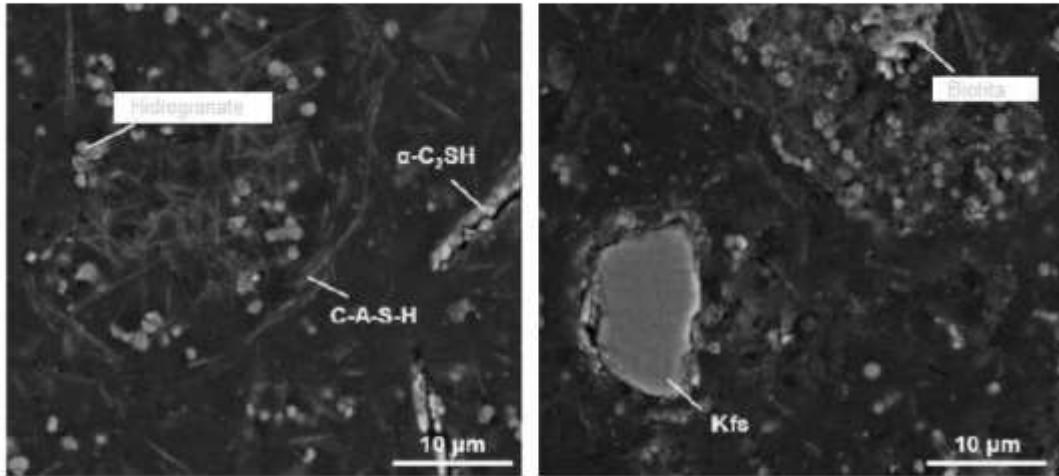


FIG. 33D

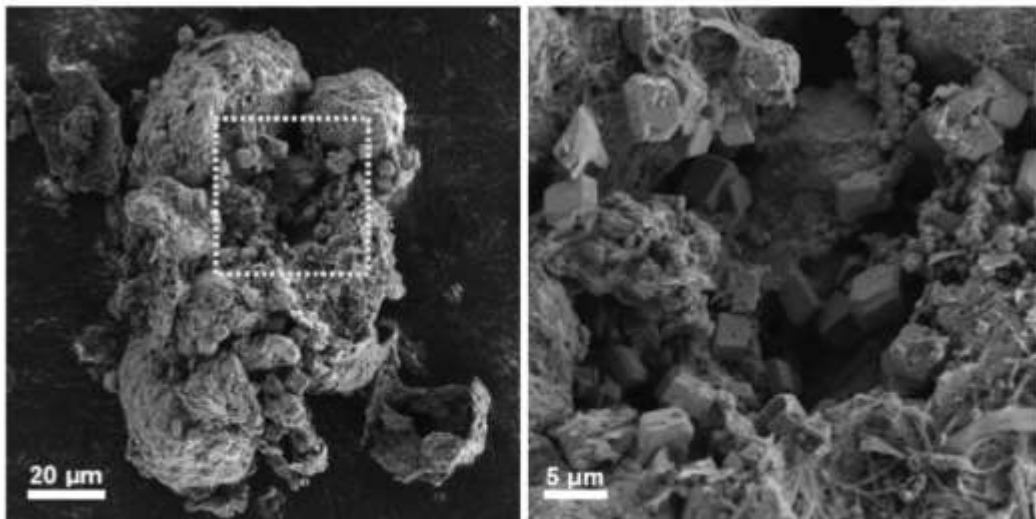


FIG. 33E

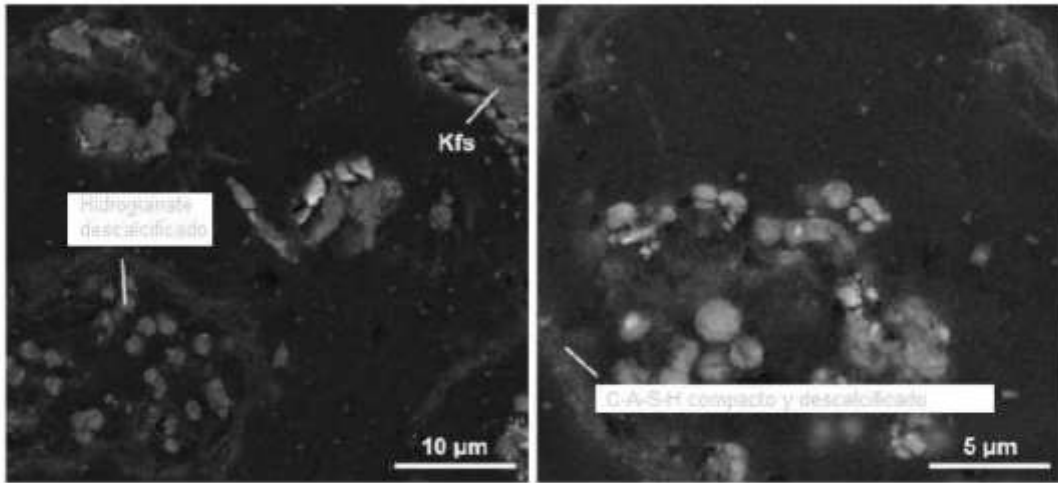


FIG. 33F

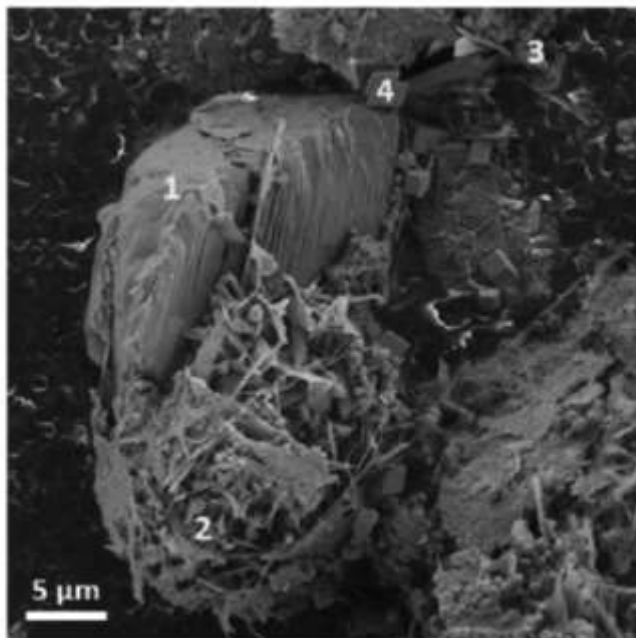


FIG. 33G

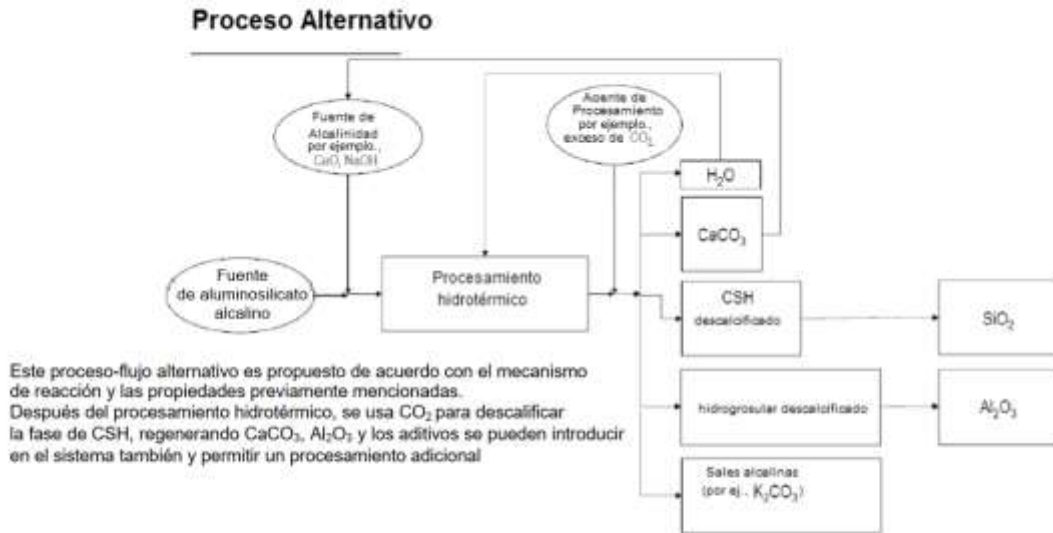


FIG. 33H

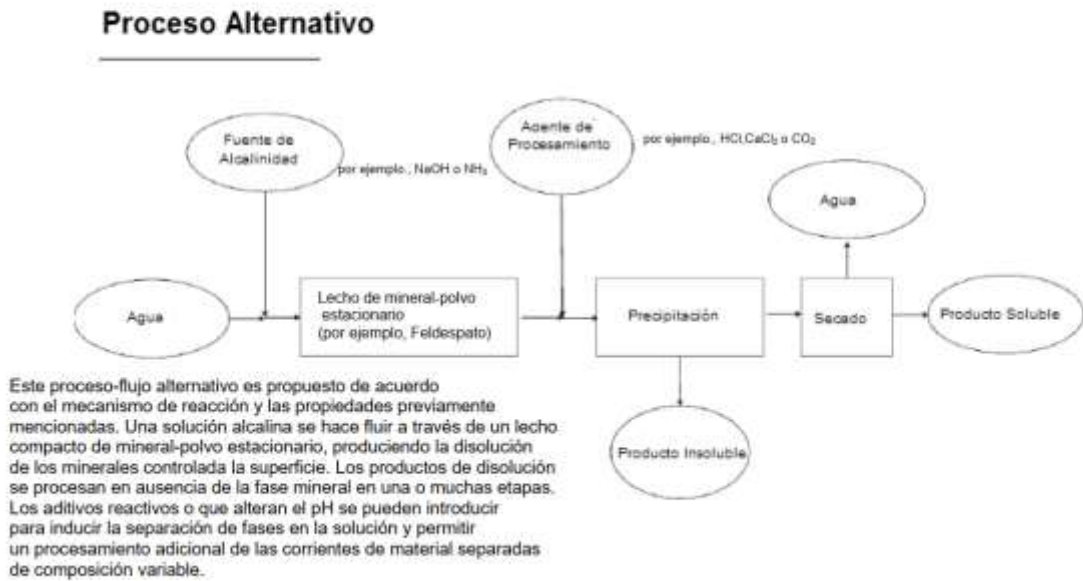


FIG. 34A

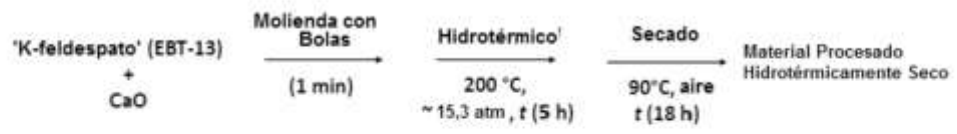


FIG. 34B

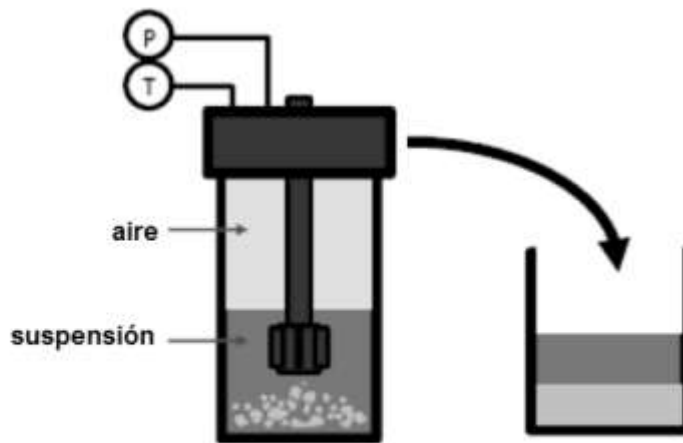


FIG. 34C

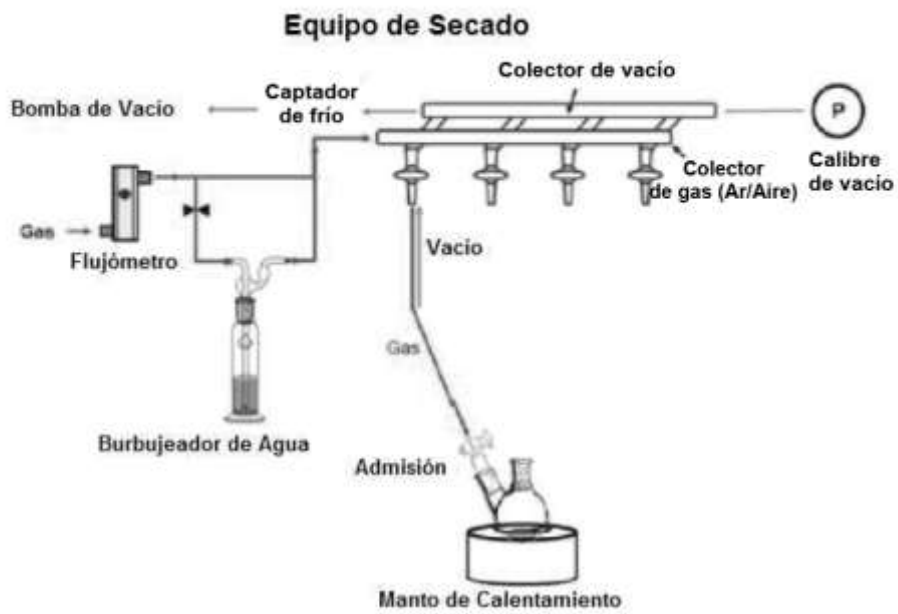


FIG. 35A

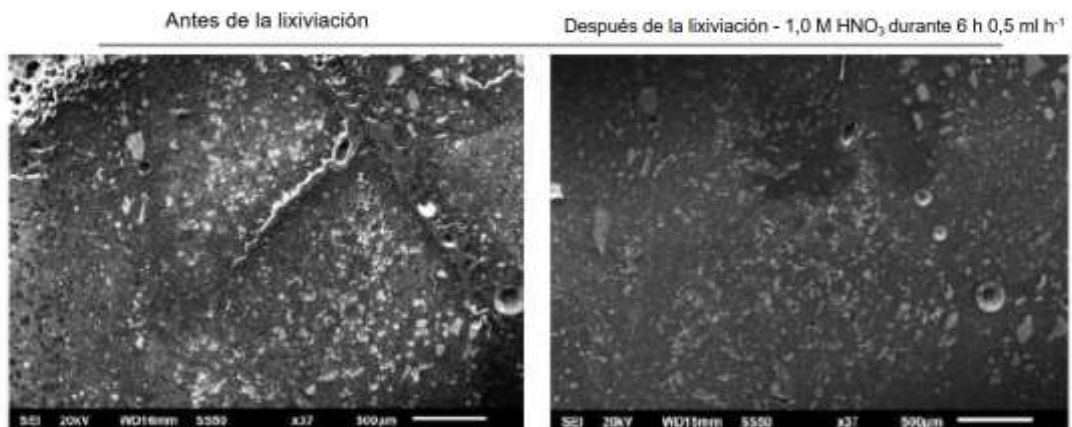


FIG. 35B

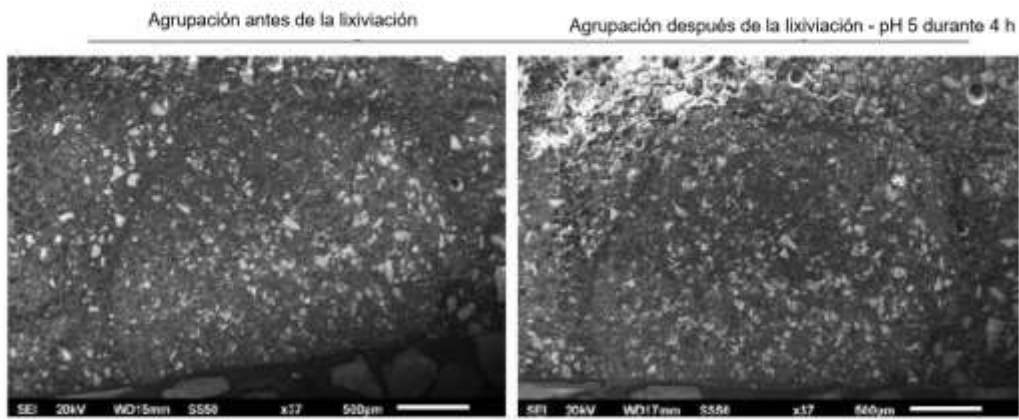


FIG. 35C

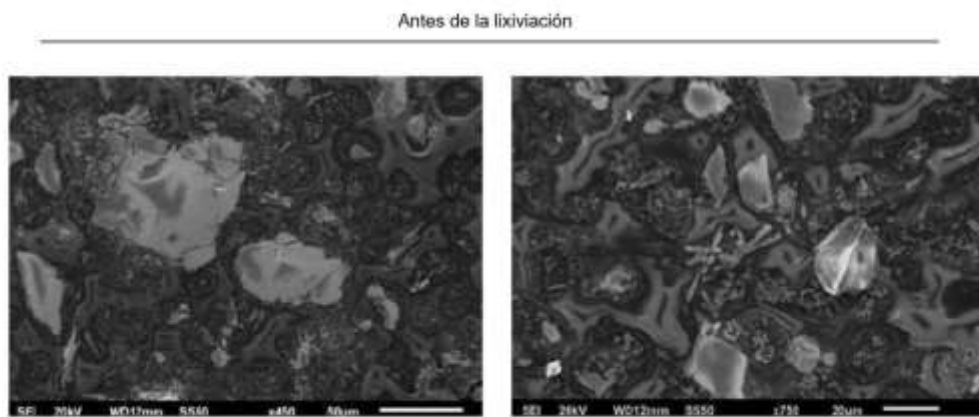


FIG. 35C (cont.)

después de la lixiviación - pH 5 durante 4 horas

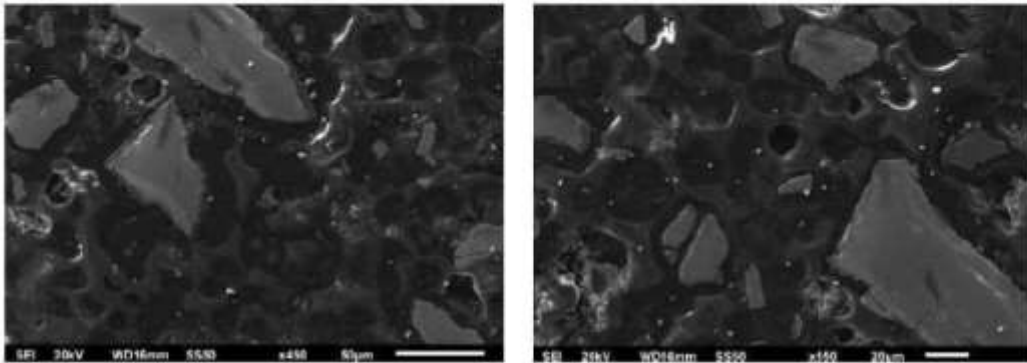
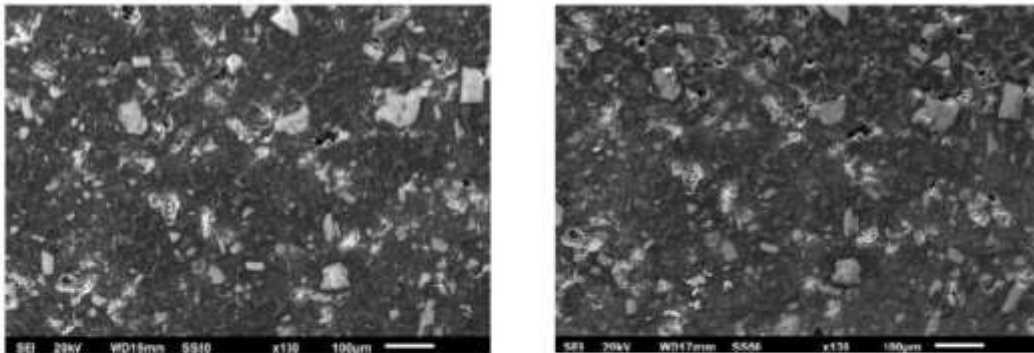


FIG. 35D

Antes de la lixiviación

Después de la lixiviación



Sólo la parte superior de la imagen superpuesta estaba en la vía de fluidos

FIG. 36

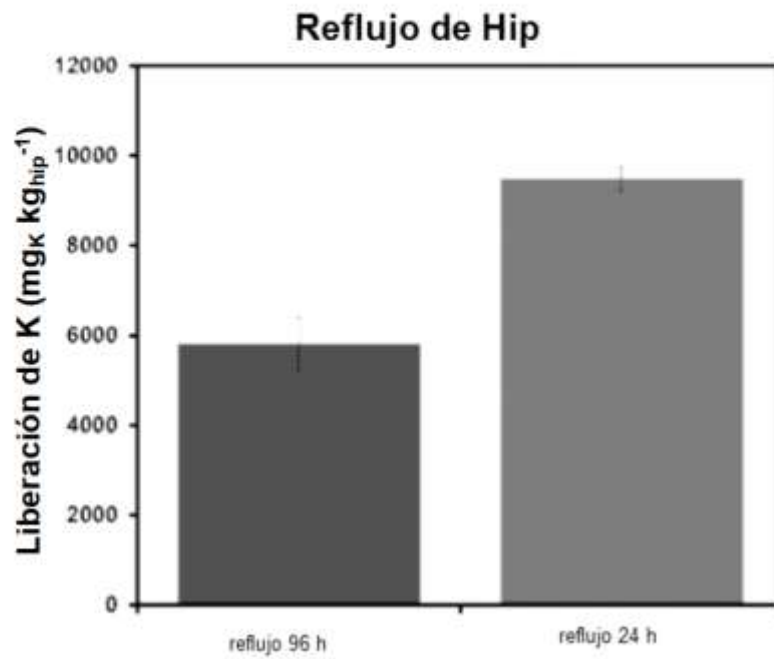


FIG. 37A

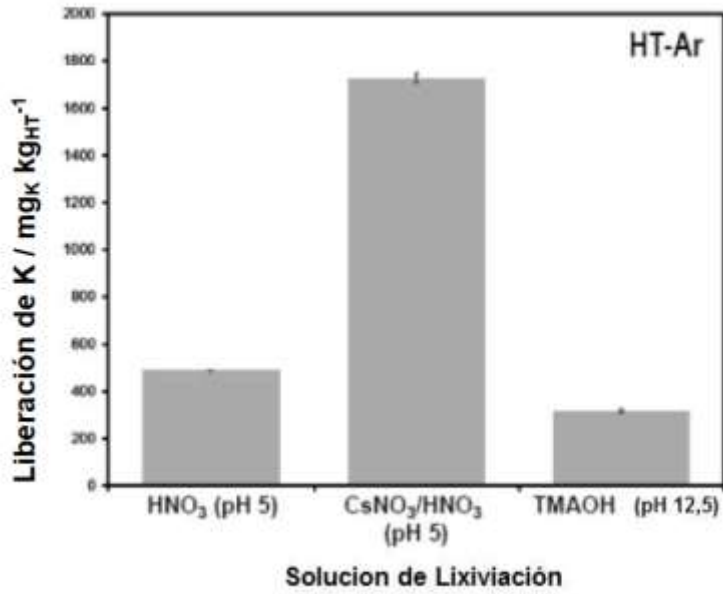


FIG.37B

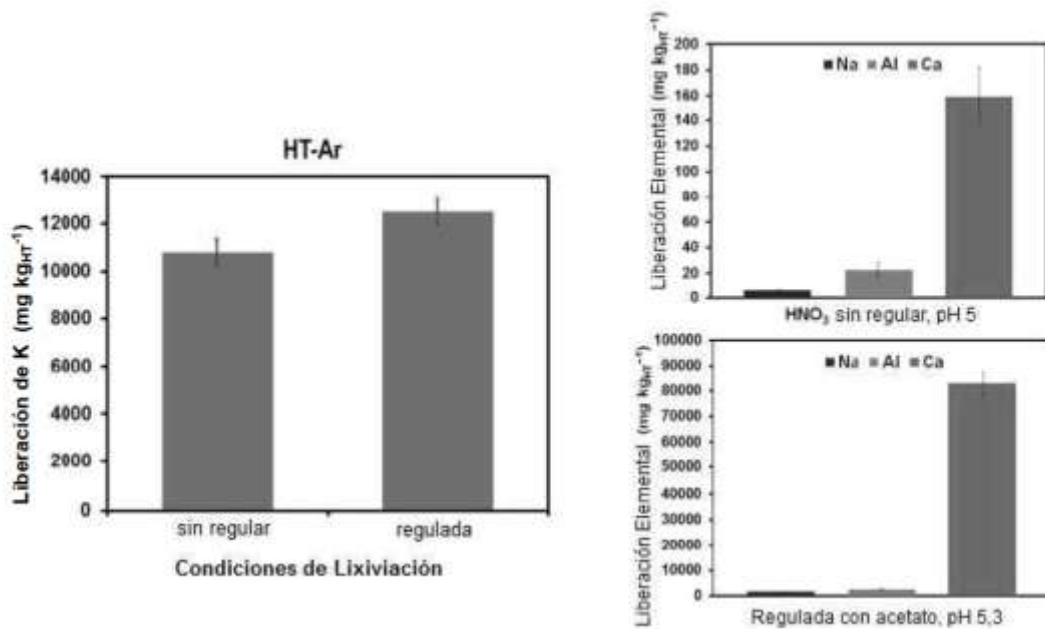


FIG. 37C

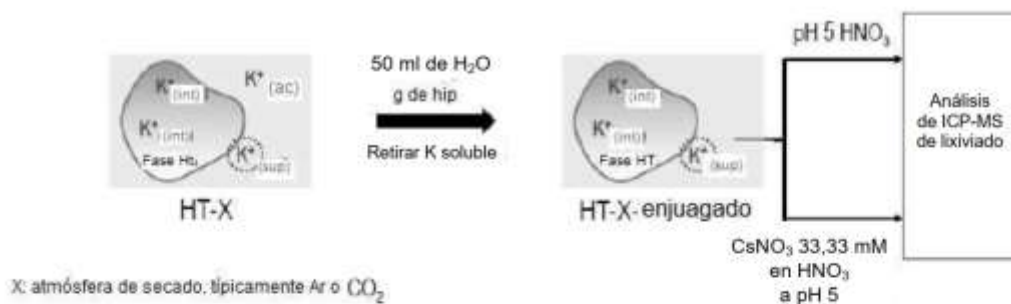


FIG. 37D

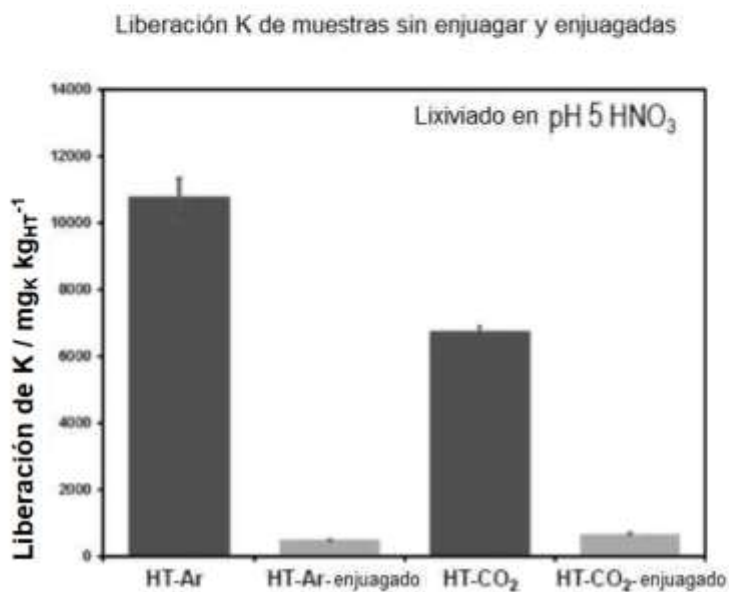


FIG. 37E

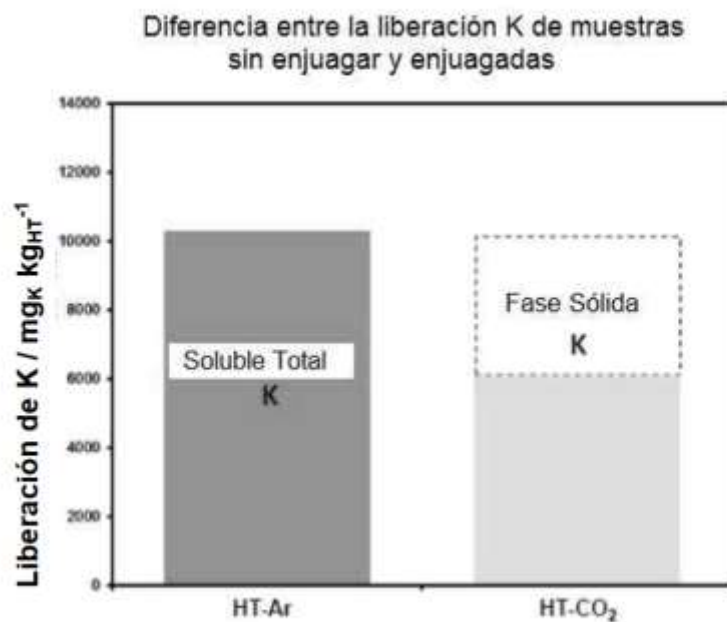


FIG. 37F

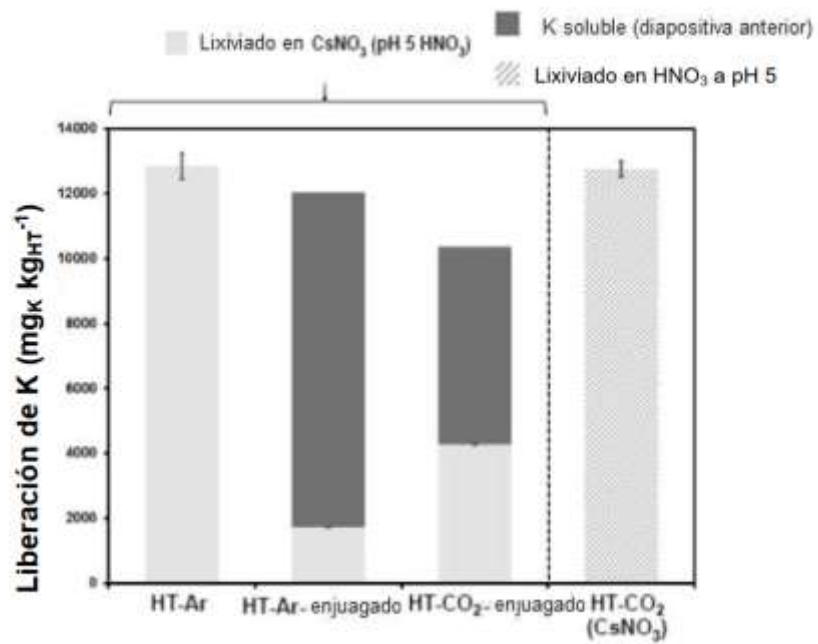


FIG. 38

