



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0619590-3 A2**

(22) Data de Depósito: 07/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 28/36

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CIMENTO DE ENXOFRE OU DE UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, CIMENTO DE ENXOFRE OU UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, E, USO DE UM ORGANOSSILANO CONTENDO POLISSULFETO

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2005 EP 05111872.7

(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

(72) Inventor(es): Guy Lode Magda Maria Verbist, Rob Aloysius Maria Van Trier

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069404 de 07/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065920de 14/06/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CIMENTO DE ENXOFRE OU DE UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, CIMENTO DE ENXOFRE OU UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, E, USO DE UM ORGANOSSILANO CONTENDO POLISSULFETO. A invenção atual apresenta um processo para a preparação de cimento de enxofre ou de um agregado de cimento de enxofre que é composto das seguintes etapas: (a) mistura pelo menos de uma carga e/ou agregado inorgânico e um organossilano contendo polissulfeto tendo pelo menos dois grupos organossilila e permitindo que o organossilano reaja com a carga e/ou agregado inorgânico; (b) a mistura durante ou após a etapa (a) de enxofre elementar com a carga e/ou agregado inorgânico em uma temperatura na qual o enxofre é líquido para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e carga e/ou agregado inorgânico; e (c) a solidificação da mistura para obter-se cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre. A invenção apresenta ainda um cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre obtível por tal processo e o uso de um organossilano contendo polissulfeto tendo pelo menos dois grupos organossilila como agente de aglutinação no cimento de enxofre ou no compósito agregado de cimento de enxofre.



PI0619590-3

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CIMENTO DE ENXOFRE OU DE UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, CIMENTO DE ENXOFRE OU UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, E, USO DE UM ORGANOSSILANO
5 CONTENDO POLISSULFETO”

Campo da invenção

A invenção atual apresenta um processo para a preparação de cimento de enxofre ou de agregado de cimento de enxofre, o cimento de enxofre ou o compósito agregado de cimento de enxofre obténível por tal
10 processo e o uso de um organossilano contendo polissulfeto tendo pelo menos dois grupos organossilila como agente de aglutinação no cimento de enxofre ou em um compósito agregado de cimento de enxofre.

Antecedentes da invenção

Cimento de enxofre geralmente refere-se a um produto de
15 enxofre, usualmente em uma quantidade pelo menos de 50% em peso e uma carga. O cimento de enxofre poderá ser plastificado pela adição de um modificador de cimento de enxofre no processo de preparação de cimento de enxofre. Tais modificadores são conhecidos na arte. Exemplos de tais modificadores são polissulfetos ou compostos alifáticos ou aromáticos que
20 formam polissulfetos com a reação com enxofre. Exemplos de compostos que formam polissulfetos são naftaleno ou compostos olefínicos, tais como dicitlopentadieno, limoneno ou estireno. Usualmente são adicionados modificadores em uma quantidade na faixa de 0,1 a 10% em peso, com base no peso de enxofre. As cargas usuais de cimento de enxofre são material
25 inorgânico particulado com um tamanho médio de partícula na faixa de 0,1 μm a 0,1 mm. Exemplos de tais cargas para cimento de enxofre são cinzas, calcário, quartzo, óxido de ferro, alumina, titânia, grafite, gesso, talco, mica ou combinações dos mesmos. O teor de carga de cimento de enxofre poderá variar amplamente, mas tipicamente está na faixa de 5 a 50% em peso, com

base no peso total do cimento.

Os compósitos de agregados de cimento de enxofre geralmente referem-se a um compósito contendo ambos o cimento de enxofre e o agregado. Exemplos de compósitos de agregado de cimento de enxofre são argamassa de enxofre, concreto de enxofre e asfalto expandido por enxofre. A argamassa é composta de agregado de finos, tipicamente com partículas tendo um diâmetro médio entre 0,1 e 5 mm, por exemplo, areia. O concreto é composto de um agregado grosseiro, tipicamente com partículas tendo um diâmetro médio entre 5 e 40 mm, por exemplo, cascalho ou rocha. O asfalto expandido com enxofre é asfalto, i.e., tipicamente um agregado com um aglutinante que contém carga e uma fração residual de hidrocarbonetos, onde parte do aglutinante foi substituída por enxofre, usualmente enxofre modificado.

É conhecido o uso de organossilano como um agente estabilizante em cimento de enxofre ou composições de agregado de cimento de enxofre para melhorar a estabilidade na água. Na US 4.164.428, por exemplo, é apresentada uma composição plastificada de enxofre, composta pelo menos de 50% em peso de enxofre, um plastificante de enxofre, um agente de colocação em suspensão mineral particulado finamente dividido, e um agente estabilizante de organossilano. É mencionado que os organossilanos adequados têm a fórmula geral $R-Si(OR')_3$, onde R' é um grupo alquila com baixo peso molecular e R é um radical orgânico tendo pelo menos um grupo funcional, usualmente ligado ao átomo de silício através de uma cadeia alquila curta. O gama-mercaptopropiltrimetoxissilano é mencionado como um organossilano preferido.

Na US 4.376.831 é apresentada uma composição de agregado de cimento de enxofre composta de um cimento de enxofre e um agregado contendo uma argila expansível e processos para a preparação de tais composições. Os processos, e as composições resultantes, são caracterizados

pela adição de certos organossilanos na composição antes da solidificação (resfriamento) da composição. A composição resultante solidificada tem uma estabilidade melhorada em água. É mencionado que os organossilanos adequados têm a fórmula $Z-Si(R^1R^2R^3)$, onde R^1 , R^2 e R^3 poderão ser grupos alcóxi menores e Z é um radical orgânico ligado ao Si através de um átomo de carbono e tem pelo menos um grupo reativo de enxofre fundido. Z , por exemplo, poderá ser mercaptoalquila.

O gama-mercaptopropiltrimetoxissilano é mencionado como um organossilano preferido.

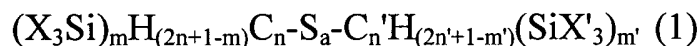
As desvantagens do uso do gama-mercaptopropiltrimetóxi-silano são que ele é muito tóxico e tem um cheiro muito desagradável.

Sumário da invenção

Verificou-se agora que o uso de um grupo diferente de organossilanos, i.e., organossilanos contendo polissulfeto, tendo pelo menos 2 grupos organosilila, na preparação de cimento de enxofre ou de compósitos de agregado de cimento de enxofre, resulta em cimento de enxofre ou compósitos de agregado de cimento de enxofre com propriedades melhoradas.

Assim sendo, a invenção atual apresenta um processo para a preparação de cimento de enxofre ou de um compósito agregado de cimento de enxofre, que é composto das seguintes etapas:

(a) mistura pelo menos de uma carga e/ou agregado inorgânico e um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral



onde a é um número inteiro na faixa de 2 a 8, X e X' cada um deles é, independentemente, um grupo hidrolisável, n e n' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a 4, e m e m' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a $(2n+1)$,

e permitindo que o organossilano reaja com a carga e/ou agregado inorgânico;

(b) a mistura durante ou após a etapa (a) de enxofre elementar com a carga e/ou agregado inorgânico em uma temperatura na qual o enxofre é líquido para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e carga e/ou agregado inorgânico; e

5 (c) a solidificação da mistura para obter-se cimento de enxofre ou uma composição de agregado de cimento de enxofre.

A invenção apresenta ainda um cimento de enxofre ou agregado de cimento de enxofre obténível por um processo conforme aqui anteriormente.

10 Ainda em outro aspecto, a invenção apresenta o uso de um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral (1) conforme definido aqui acima como agente aglutinante em cimento de enxofre ou em um compósito de agregado de cimento de enxofre.

15 Uma vantagem do uso de um organossilano contendo polissulfeto com pelo menos 2 grupos organosilila, quando comparado com o uso conhecido de gama-mercaptopropil-trimetoxissilano como agente aglutinante em cimento de enxofre ou em compósitos de agregado de cimento de enxofre, é que a absorção de água no cimento ou no compósito agregado de cimento é significativamente menor.

20 Outra vantagem do uso de um organossilano contendo polissulfeto com pelo menos dois grupos organosilila é que ele também atua como um modificador de enxofre. Assim sendo, é possível preparar-se cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre com menos modificador de enxofre do que o usual, ou mesmo sem um
25 modificador de enxofre, ao mesmo tempo obtendo o grau desejado de modificação ou plastificação do enxofre.

Outra a vantagem é que o cimento de enxofre preparado de acordo com a invenção tem propriedades mecânicas melhoradas quando comparado com o cimento de enxofre preparado com outros organossilanos,

como por exemplo, gama-mercaptopropiltrimetoxissilano.

Outras vantagens do uso de um organossilano contendo polissulfeto com pelo menos dois grupos organossilila são que ele tem uma toxidez muito menor do que o gama-mercaptopropiltrimetoxissilano e ele não tem nenhum cheiro desagradável.

Descrição detalhada da invenção

No processo de acordo com a invenção, o cimento de enxofre ou um compósito de agregado de cimento de enxofre é preparado misturando-se pelo menos um ingrediente inorgânico com um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral (1) e permitindo que organossilano reaja com o ingrediente inorgânico (etapa (a)). Durante ou após a etapa (a), enxofre elementar e opcionalmente outros ingredientes são misturados com o ingrediente inorgânico e organossilano em uma temperatura na qual o enxofre é líquido (etapa (b)) para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e a carga e/ou agregado inorgânico. Então, na etapa (c), a mistura obtida na etapa (b) é solidificada através de resfriamento da mesma a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do enxofre para obter-se o cimento de enxofre ou um compósito de agregado de cimento de enxofre.

Na etapa (a), pelo menos um ingrediente inorgânico, i.e., carga e/ou agregado inorgânico, é reagido com o organossilano. No caso de um processo para a preparação de cimento de enxofre, o ingrediente inorgânico é uma carga inorgânica. No caso de um processo para a preparação de um compósito de agregado de cimento de enxofre, o ingrediente inorgânico poderá ser uma carga, um agregado, ou ambos. A carga ou agregado inorgânico que é reagido com o organossilano na etapa (a) poderá ser qualquer carga inorgânica conhecida como sendo adequada como carga para cimento de enxofre ou qualquer agregado que pode ser utilizado adequadamente em composições de agregados de cimento de enxofre. De preferência, o ingrediente inorgânico que é reagido com o organossilano na

etapa (a) tem grupos óxido ou de hidroxila na sua superfície. Exemplos de tais cargas são cinzas, calcário, quartzo, óxido de ferro, alumina, titânia, negro de fumo, gesso, talco ou mica. Exemplos de tal agregado são areia, cascalho, rocha ou silicatos metálicos. Tais silicatos metálicos, são por exemplo, 5 formados com o aquecimento de borra contendo metais pesados, para a imobilização dos metais. Mais de preferência, o ingrediente inorgânico é um silicato. Exemplos de tais silicatos são quartzo, areia, silicatos metálicos, e mica.

No caso em que os silicatos metálicos que são formados pelo 10 aquecimento da borra para a imobilização de metais pesados são utilizados como agregado, o calor que é disponível na borra aquecida pode ser utilizado vantajosamente no processo de preparação do compósito agregado de cimento de enxofre de acordo com a invenção. Isto, por exemplo, pode ser feito utilizando-se vapor que é gerado durante o resfriamento dos silicatos 15 metálicos para o aquecimento do enxofre elementar ou dos ingredientes do processo de acordo com a invenção.

As condições nas quais o ingrediente inorgânico é misturado com o organossilano são tais que o organossilano é deixado reagir com o material inorgânico. De preferência, a temperatura na qual o material 20 inorgânico ou organossilano são misturados está na faixa de 120 a 150°C, de preferência, 125 a 140°C. O tempo de reação, tipicamente, está na faixa de 20 minutos a 3h, de preferência, de 30 minutos a 2h.

O organossilano poderá ser misturado como tal com o ingrediente inorgânico, por exemplo, através de aspersão do mesmo sobre o 25 ingrediente inorgânico. De preferência, o organossilano é dissolvido em uma quantidade pequena de solvente, por exemplo, um álcool ou um hidrocarboneto, para facilitar a mistura com o ingrediente inorgânico. O solvente, de preferência, tem um ponto de ebulição abaixo da temperatura na qual a etapa (a) é executada, para permitir que o solvente se evapore durante a

mistura na etapa (a).

Enxofre, e opcionalmente outros ingredientes, tais como modificadores de enxofre, ou outra carga ou agregado inorgânico, são misturados com o ingrediente inorgânico e o organossilano na etapa (b).

5 No caso do processo ser processo para a preparação de asfalto expandido com enxofre, pelo menos enxofre e betume são misturados com o ingrediente inorgânico na etapa (b). Naquele caso, o enxofre, de preferência, é misturado em combinação com um supressor ou varredor de H₂S, para evitar ou minimizar a liberação de H₂S que possa ser formado como resultado das
10 reações de desidrogenação entre betume e enxofre na temperatura de mistura. Os supressores ou varredores de H₂S adequados são conhecidos na arte, por exemplo, da WO 2005/059016, e incluem inibidores de radical livre e catalisadores redox. De preferência, o enxofre na etapa (b) é misturado, adicionando-se grânulos compostos de enxofre elementar e supressores de
15 H₂S no ingrediente inorgânico e betume que já estão aquecidos na temperatura da mistura de 120 - 180°C. É feita referência, neste aspecto, a WO 2005/059016, onde tais grânulos e esta forma de preparação de asfalto expandido com enxofre são descritos em mais detalhes.

A mistura na etapa (b) é executada em uma temperatura na
20 qual o enxofre é líquido, i.e., tipicamente acima de 120°C, de preferência, na faixa de 120 a 180°C, mais de preferência, na faixa de 130 a 170°C.

A etapa (b) poderá ser executada durante ou após a etapa (a). Se a etapa (b) é executada durante a etapa (a), todos os ingredientes do cimento de enxofre ou do compósito agregado de cimento de enxofre são
25 misturados em uma temperatura na qual o enxofre é líquido. De preferência, a etapa (a) é executada antes da etapa (b) para permitir que o organossilano reaja com a carga e/ou o agregado inorgânico antes do enxofre ser adicionado.

Um modificador de enxofre poderá ser adicionado na etapa (b). Modificadores de enxofre, com freqüência, referidos como plastificantes

de enxofre, são conhecidos na arte. Qualquer modificador de enxofre conhecido na arte poderá ser aplicado adequadamente. Um exemplo de uma classe conhecida de modificadores adequados de enxofre são compostos olefínicos que se copolimerizam com enxofre. Exemplos conhecidos de tais modificadores de enxofre olefínicos são dicitlopentadieno, limoneno ou estireno. Uma vantagem do processo de acordo com a invenção é que menos ou mesmo nenhum modificador de enxofre é requerido, quando comparado com os processos de preparação de cimento de enxofre onde não é utilizado nenhum ou é utilizado um organossilano diferente.

10 A quantidade de organossilano que é misturada com o ingrediente inorgânico na etapa (a), de preferência, está na faixa de 0,01 a 0,2% em peso, com base no peso da carga e agregado inorgânico no cimento de enxofre ou compósito agregado de cimento de enxofre, mais de preferência, na faixa de 0,02 a 0,1% em peso. No caso de ser misturada mais

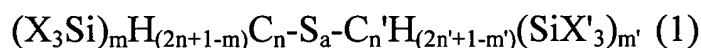
15 carga e/ou agregado inorgânico na etapa (b), a quantidade de organossilano deve ser baseada no peso total da carga e do agregado do produto final, i.e., incluindo a carga e o agregado adicionado na etapa (b). Em um processo alternativo de acordo com a invenção, o cimento de enxofre ou compósito agregado de cimento de enxofre é preparado misturando-se, em uma

20 temperatura na qual o enxofre é líquido, enxofre elementar com uma carga e/ou agregado inorgânico que já foi reagido com um organossilano de acordo com a fórmula molecular geral (1). Outros ingredientes, por exemplo, modificadores de enxofre, outra carga ou agregado, ou betume, poderão também ser misturados. É portanto obtida uma mistura composta de enxofre

25 fundido e carga e/ou agregado inorgânico, a qual é solidificada através de resfriamento da mesma. A sílica que já foi reagida com um organossilano de acordo com a fórmula molecular geral (1) é disponível comercialmente da Degussa como Coupsil®.

O organossilano é um organossilano contendo um polissulfeto,

tendo pelo menos dois grupos organossilila tendo a fórmula molecular geral



Na fórmula molecular geral (1), a é um número inteiro na faixa de 2 a 8, de preferência, de 2 a 6. X e X' são cada um deles, independentemente, um grupo hidrolisável, de preferência, um grupo halogênio, alcóxi, acetoxila ou ariloxila, mais de preferência, um grupo alcóxi menor, por exemplo, metoxila ou etoxila. n e n' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a 4, e m e m' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a (2n+1). De preferência, n tem o mesmo valor que n' e m, de preferência, tem o mesmo valor que m'. De preferência, m e m' são ambos 1 ou 2, mais de preferência, tanto m como m' são 1. X, de preferência, é o mesmo grupo hidrolisável que X'. Organossilanos especialmente preferidos são tetrasulfeto de bis(3-trietoxisililpropila), disulfeto de bis(3-trimetoxisililpropila), trissulfeto de bis(3-trimetoxisililpropila, tetrasulfeto de bis(3-trimetoxisililpropila).

Exemplos

A invenção é adicionalmente ilustrada por intermédio dos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLO 1

Preparação de cilindros de argamassa

Foram preparadas 5 argamassas diferentes de enxofre, cada uma delas com 27,83 g de areia seca (Normsand) como agregado, 16,83 g de quartzo como a carga e 10,35 g de enxofre. Na preparação da argamassa 1, não foi utilizado nenhum organossilano. Na preparação da argamassa 2 a 6, pelo menos uma das cargas ou agregado foi tratada previamente com um organossilano.

Argamassa de enxofre 1 (não de acordo com a invenção)

Areia, quartzo e enxofre foram misturados a 150°C até ser obtida uma mistura homogênea. A mistura foi então colocada em um molde

cilíndrico de aço que foi pré-aquecido a 150° C. Foi aplicada a pressão (0,25 - 0,5 toneladas) até as gotas de enxofre serem visíveis no fundo do molde. O cilindro de argamassa assim formado foi então retirado do molde. Os cilindros tinham um diâmetro de 30 mm.

5 Argamassa de enxofre 2 (de acordo com a invenção)

16,83 g de quartzo foram tratadas previamente com 0,0275 g de tetrasulfeto de bis(3-trietoxisililpropila) (TESPT). O TESPT foi adicionado ao quartzo e foi adicionada uma quantidade suficiente de etanol para umectar completamente as partículas de quartzo. A mistura foi então seca a 70 - 80°C até o etanol ser evaporado. A mistura foi então aquecida a 130°C e mantida durante 1h naquela temperatura para permitir que o TESPT reagisse com o quartzo. A areia e o enxofre líquido foram adicionados e misturados com os outros ingredientes durante aproximadamente 5 minutos a 150°C. A mistura de argamassa líquida foi então entornada em um molde cilíndrico de aço que foi pré-aquecido a 150°C e os cilindros de argamassa foram formados conforme descrito acima para a argamassa 1.

Argamassa de enxofre 3 (de acordo com a invenção)

16,83 g de quartzo e 27,83 g de Normsand foram tratadas previamente com 0,0275 g de TESPT. O quartzo e a areia foram misturados e foi adicionado TESPT. Foi adicionada uma quantidade suficiente de etanol para umectar completamente as partículas de quartzo e areia. A mistura foi então secada a 70 - 80°C até que o etanol foi evaporado. A mistura foi então aquecida até 30°C e mantida durante 1h naquela temperatura para permitir que o TESPT reagisse com o quartzo e a areia. Foi adicionado enxofre líquido e misturado com os outros ingredientes durante aproximadamente 5 minutos a 150°C. Foram preparados os cilindros de argamassa conforme descrito acima para a argamassa 1.

Argamassa de enxofre 4 (de acordo com a invenção)

Conforme as argamassa 2 e 3, mas agora somente a areia foi

tratada previamente com TESPT.

Argamassa de enxofre 5 (não de acordo com a invenção)

5 Conforme a argamassa 4, mas agora a areia é tratada previamente com 0,0275 g de 3-trimetoxisililpropano-1-tiol ao invés de TESPT.

Argamassa de enxofre 6 (não de acordo com a invenção)

Conforme a argamassa 4, mas agora a areia é tratada previamente com 0,0275 g de 3-trimetoxisililpropil metacrilato ao invés de TESPT.

10 Absorção de água

Os cilindros de argamassa de enxofre 1 a 6 foram imersos em água durante 2 dias. O aumento da massa foi determinado. Na tabela 1, são mostrados os resultados.

15 As argamassas preparadas com TESPT (argamassas 2 a 4) tinham uma absorção de água significativamente menor do que as argamassas preparadas com organossilanos com um só grupo organosilila funcionalizado (argamassas 5 e 6). Acredita-se que isto reflete uma ligação melhorada entre a carga/agregado e enxofre.

EXEMPLO 2

20 Foram preparadas três argamassas de enxofre diferentes, cada uma delas com 27,83 g de areia seca (Normsand) como agregado, 16,83 g de quartzo como carga e 10,35 g de enxofre. Na preparação das três argamassas, o agregado (areia) foi tratado previamente com um organossilano. Na
25 preparação da argamassa 7 (de acordo com a invenção), 0,0330 g de TESPT foram adicionadas na areia. Na preparação da argamassa 8 (de acordo com a invenção), 0,0893 g de TESPT foram adicionadas na areia; na preparação da argamassa 9 (não de acordo com a invenção) 0,0330 g de 3-trimetoxisililpropano-1-tiol foram adicionadas na areia. As argamassas foram preparadas conforme descrito acima para as argamassas 4 e 5.

A resistência à compressão e o módulo E sob compressão dos cilindros de argamassa 7 e 9 foram determinados em um teste de compressão controlado por tração utilizando um controlador Zwick TT0727 com uma célula de carga de 300 kN, uma velocidade de teste de 2,4 kN/s, uma carga prévia de 119,64 kN e uma velocidade de carga prévia de 2,4 kN/s. A resistência à compressão (em N/mm²) e o módulo E (em MPa) são mostrados na tabela 2.

Foram preparadas barras das argamassas de enxofre 7 e 8 de 40 x 40 x 160 mm. A resistência flexural (em N/mm²) das barras foi determinada em uma experiência de carga de 3 pontos com uma carga crescente (0,05 kN/seg). Os resultados são mostrados na tabela 2.

EXEMPLO 3

Foram preparadas duas amostras diferentes de asfalto expandido com enxofre. A amostra 1 (de acordo com a invenção) foi preparada utilizando-se um agregado tratado previamente com TESPT. A amostra 2 (exemplo comparativo) foi preparada utilizando-se o mesmo agregado sem tratamento prévio.

Preparação de agregado tratado com organossilano

Um agregado de calcário dolomítico Cambridge grau denso de 19 mm foi tratado com TESPT como se segue. Em 7,5 kg de agregado de calcário previamente aquecido (130°C), foram adicionadas 6 g de TESPT diluídas em 50 g de etanol. A mistura foi agitada até que as partículas de agregado foram completamente umidificadas pela solução de TESPT. A mistura foi então mantida a 130°C durante 1h para permitir que o TESPT reagisse com o calcário. O calcário reagido foi então resfriado até a temperatura ambiente e estocado para uso posterior.

Preparação de asfalto expandido com enxofre

Foram preparadas amostras de asfalto expandido com enxofre conforme se segue. Betume pré-aquecido (165°C) foi misturado com o

agregado pré-aquecido (165°C) durante 30 segundos e então foram adicionados grânulos compostos de enxofre elementar com um supressor de H₂S. A mistura resultante tinha uma temperatura de 145°C. A mistura foi então solidificada através de resfriamento até a temperatura ambiente. O asfalto resultante expandido com enxofre era composto de 3,8% em peso de betume, 2,5% em peso de enxofre e o restante de agregado.

Para a amostra 1, foi utilizado o calcário dolomítico tratado previamente com TESPT conforme descrito acima. Para a amostra 2, foi utilizado o calcário dolomítico como tal.

10 Teste de amostras de asfalto expandido com enxofre

A sensibilidade à umidade do asfalto expandido com enxofre foi determinada medindo-se o descolamento de filme aglutinante (betume e enxofre) do agregado após a imersão do asfalto solto em água e medindo-se a alteração na resistência à tração do asfalto compactado depois da saturação com água e do ciclo de congelamento- descongelamento. O descolamento do filme aglutinante foi medido colocando-se a fração com tamanho de 5 - 10 mm do asfalto solto em frascos Erlenmeyer e cobrindo os mesmos com água destilada na temperatura ambiente. Os frascos foram agitados durante 24h a 200 rpm. O descolamento do filme aglutinante foi então determinado visualmente. O erro de observação era ± 5%. Os resultados são mostrados na tabela 3.

A relação entre a resistência à tração (depois da imersão em água durante 24h e do ciclo de congelamento- descongelamento) e a resistência à tração a seco de amostras de asfalto compactado foi determinada de acordo com o ASTM D 4867. As amostras de asfalto foram compactadas até uma fração isenta de ar de $7 \pm 1\%$ e deixadas curar nas condições ambientes durante 14 dias. Foi medida a resistência à tração a seco de um sub-conjunto das amostras. Outros sub-conjuntos das amostras foi imerso em água durante 24h e então submetido a um ciclo de congelamento- descongelamento antes de ser medida a sua resistência à tração. A relação de resistência à tração a úmido/a seco das duas amostras é

apresentada na tabela 3.

Tabela 1 Absorção de água das argamassas 1 a 6

Argamassa	Organossilano	Material inorgânico tratado previamente	Aumento de massa (%)
1	nenhum	nenhum	0.73
2	TESPT	quartzo	<0.01
3	TESPT	areia + quartzo	<0.01
4	TESPT	areia	<0.01
5	3 trimetoxisililpropano-1-tiol*	areia	0.14
6	3- trimetoxisililpropil metacrilato	areia	0.14

* 3-trimetoxisililpropano-1-tiol é o nome IUPAC para gama-mercaptopropiltrimetoxissilano.

5

Tabela 2 Propriedades mecânicas de argamassas de enxofre

Argamassa	Organossilano	Conc ^a de organossilano (% em peso)	Resistência à compressão (N/mm ²)	Módulo E (MPa)	Resistência à flexão (N/mm ²)
7	TESPT	0.07	80.7	11380	15.1
8	TESPT	0.20			10.9
9	TMSP-1-tiol ^b	0.07	70.0	11116	

^a concentração de organossilano em % por peso com base no peso total da carga e do agregado

^b TMSP-1-tiol: 3-trimetoxisililpropano-1-tiol

Tabela 3 Sensibilidade à umidade de amostras de asfalto expandido por enxofre

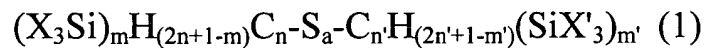
10

Amostra de asfalto	Organossilano	% de aglutinante descolado do agregado	Tensão de tração (kPa)			% de espaços vazios de ar	
			seco	úmido	relação (%)	seco	úmido
1	TESPT	15	501	474	95	6.3	6.3
2	nenhum	20	469	273	58	7.0	6.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de cimento de enxofre ou de um compósito agregado de cimento de enxofre, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

5 (a) mistura pelo menos de uma carga inorgânica e/ou agregado e um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral



10 onde a é um número inteiro na faixa de 2 a 8, X e X' são cada um deles, independentemente, um grupo hidrolisável, n e n' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a 4, e m e m' são cada um deles, independentemente, um número inteiro na faixa de 1 a (2n+1), e permitindo que o organossilano reaja com a carga e/ou agregado inorgânico;

15 (b) mistura durante ou após a etapa (a) de enxofre elementar com a carga e/ou agregado inorgânico em uma temperatura na qual o enxofre é líquido para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e carga e/ou agregado inorgânico; e

(c) a solidificação da mistura para obter cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre.

20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da etapa (a) ser executada antes da etapa (b).

25 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato do organossilano ser dissolvido em um solvente, de preferência, etanol, quando misturado com a carga e/ou agregado inorgânico na etapa (a).

4. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da quantidade de organossilano de acordo com a fórmula molecular geral (1) estar na faixa de 0,01 a 0,2% em peso, de preferência, de 0,02 a 0,1% em peso, com base no peso de carga e agregado inorgânico.

5. Processo para a preparação de cimento de enxofre ou de um compósito agregado de cimento de enxofre, caracterizado pelo fato de que o composto da mistura de enxofre elementar com uma carga e/ou agregado inorgânico que foi reagido com um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral (1) como definido na reivindicação 1 em uma temperatura na qual o enxofre é líquido para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e carga e/ou agregado inorgânico reagido, e a solidificação da mistura para obter-se cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre.

10 6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de m e m' serem cada um deles, independentemente, 1 ou 2, de preferência, ambos m e m' serem 1.

15 7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de X e X' serem um grupo alcóxi com 1 a 4 átomos de carbono.

8. Processo de acordo com as reivindicações 6 e 7, caracterizado pelo fato do organossilano contendo polissulfeto ser bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfeto.

20 9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da carga ou agregado ter grupos óxido ou hidroxila na sua superfície.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da carga e/ou agregado ser um silicato.

25 11. Cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre, caracterizado pelo fato de ser obtível através de um processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores.

30 12. Uso de um organossilano contendo polissulfeto da fórmula molecular geral (1) como definido em qualquer das reivindicações 1 e 6 a 8, caracterizado pelo fato de ser como agentes aglutinantes em cimento de enxofre ou em um compósito agregado de cimento de enxofre.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CIMENTO DE ENXOFRE OU DE UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, CIMENTO DE ENXOFRE OU UM COMPÓSITO AGREGADO DE CIMENTO DE ENXOFRE, E, USO DE UM ORGANOSSILANO CONTENDO POLISSULFETO”

A invenção atual apresenta um processo para a preparação de cimento de enxofre ou de um agregado de cimento de enxofre que é composto das seguintes etapas: (a) mistura pelo menos de uma carga e/ou agregado inorgânico e um organossilano contendo polissulfeto tendo pelo menos dois grupos organossilila e permitindo que o organossilano reaja com a carga e/ou agregado inorgânico; (b) a mistura durante ou após a etapa (a) de enxofre elementar com a carga e/ou agregado inorgânico em uma temperatura na qual o enxofre é líquido para obter-se uma mistura composta de enxofre fundido e carga e/ou agregado inorgânico; e (c) a solidificação da mistura para obter-se cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre. A invenção apresenta ainda um cimento de enxofre ou um compósito agregado de cimento de enxofre obténível por tal processo e o uso de um organossilano contendo polissulfeto tendo pelo menos dois grupos organossilila como agente de aglutinação no cimento de enxofre ou no compósito agregado de cimento de enxofre.