

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2011.07.20**

(30) Prioridade(s): **2010.07.21 FR 1055926**

(43) Data de publicação do pedido: **2013.05.29**

(45) Data e BPI da concessão: **2014.04.02**
118/2014

(73) Titular(es):

VICAT
TOUR MANHATTAN 6 PLACE DE L'IRIS 92095
PARIS LA DÉFENSE **FR**

(72) Inventor(es):

MICHEL PASQUIER **FR**
LAURY BARNES-DAVIN **FR**
PASCAL MERIC **FR**
GUY BEAUVENT **FR**

(74) Mandatário:

JOSÉ RAUL DE MAGALHÃES SIMÕES
RUA CASTILHO, 167 - 2.º 1070-050 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **CLÍNQUER SULFO-BELÍTICO DOPADO COM FERRO**

(57) Resumo:

PRESENTE INVENTO RELACIONA-SE COM UM NOVO CLÍNQUER SULFOALUMINATO-BELÍTICO DOPADO COM FERRO, UM PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DESTE CLÍNQUER E TAMBÉM COM A UTILIZAÇÃO DO CLÍNQUER PARA A PREPARAÇÃO DE LIGANTE HIDRÁULICO E CONSEQUENTEMENTE, DE CALDA DE CIMENTO, BETÃO OU ARGAMASSA.

DESCRIÇÃO

CLÍNQUER SULFO-BELÍTICO DOPADO COM FERRO

O presente invento tem por objecto um novo clínquer sulfo-belítico dopado com ferro, um processo de preparação deste clínquer, assim como a utilização do clínquer para a preparação de ligante hidráulico, e ulteriormente, de calda de cimento, betão ou argamassa.

O fabrico dos ligantes hidráulicos, e nomeadamente o dos cimentos, consiste essencialmente numa calcinação de uma mistura de matérias-primas judiciosamente escolhidas e doseadas, também designada pelo termo "cru". A cozedura deste cru dá um produto intermédio, o clínquer, o qual, moído com eventuais adições minerais dará cimento. O tipo de cimento fabricado depende da natureza e das proporções das matérias-primas, assim como do processo de cozedura. Distinguem-se vários tipos de cimento: os cimentos Portland (que representam a grande maioria dos cimentos produzidos no mundo), os cimentos aluminosos (ou de aluminato de cálcio), os cimentos rápidos naturais, os cimentos sulfoaluminato, os cimentos sulfo-belíticos e outras variedades intermédias. Como estas famílias não são totalmente separadas, é preferível descrevê-las pelos seus constituintes químicos e mineralógicos.

Os cimentos mais divulgados são os cimentos Portland. Os cimentos Portland são obtidos a partir de clínquer Portland, obtidos após clinquerização a uma temperatura da ordem de 1450°C de um cru rico em carbonato de cálcio num forno.

A preparação desses cimentos tem a desvantagem de libertar muito CO_2 . Portanto, a indústria do cimento está actualmente à procura de uma alternativa válida ao cimento Portland, isto é, cimentos que apresentam pelo menos as mesmas características de resistência e de qualidade que os cimentos Portland mas que, durante a sua produção, libertariam menos CO_2 .

Assim, nestes últimos anos, as pesquisas orientaram-se para os cimentos ditos sulfo-aluminosos e sulfo-belíticos que libertam menos CO_2 que os cimentos Portland durante a sua produção.

Sendo o clínquer o resultado de uma calcinação a alta temperatura, os elementos estão essencialmente presentes sob a forma de óxidos. Os clínquers que permitem a preparação de cimentos sulfo-aluminosos ou de cimentos sulfo-belíticos relacionam-se com um processo de fabrico de um clínquer a partir de um cru constituído por uma mistura que compreende os compostos CaCO_3 , Al_2O_3 , e/ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 e/ou um produto que contém sílica ou silicatos tais como a argila, estando todos estes compostos presentes sob forma anidra ou hidratada, individualmente ou em combinação. O cru pode ser preparado com todas as matérias minerais, naturais ou sintéticas capazes de fornecer cálcio, sílica, enxofre, ferro e alumínio.

No âmbito destas pesquisas foram descritos numerosos clínquers sulfo-aluminosos. Por exemplo, pode citar-se o pedido de patente internacional WO-A-2006/018569 que descreve os clínquers sulfo-aluminosos belíticos que compreendem 5 a 25% de fase aluminoferrite cálcica de uma composição que corresponde à fórmula geral $\text{C}_2\text{AF}_{(1-x)}$, com x

compreendido entre 0,2 e 0,8; 15 a 35% de fase sulfoaluminato de cálcio «yee'limite» (C_4A_3S); 40 a 75% de belite (C_2S); e de 0,01 a 10% de uma ou várias fases menores. Como mencionado neste pedido de patente, tais clínqueres contêm, em comparação com a fase alite (C_3S), a componente principal dos cimentos Portland, uma quantidade mais elevada de fase belite (C_2S), o que é completamente benéfico, uma vez que isso conduz à redução de emissões industriais de CO_2 e do consumo energético. Por outro lado, a belite contribui para o desenvolvimento da resistência a longo prazo do cimento sulfo-aluminoso belítico. No entanto, a maior parte dos clínqueres descritos neste pedido de patente contêm boro, o que apresenta uma desvantagem económica notável considerando-se o preço e a raridade deste constituinte.

Por outro lado, os clínqueres descritos no pedido de patente internacional WO-A-2006/018569 não mencionam a presença de uma fase de sulfoaluminato de cálcio dopada com ferro que permitiria um melhoramento da presa e da resistência mecânica à compressão a curto, médio e longo prazo do cimento preparado a partir do clínquer.

Até agora, as problemáticas de colagem dos materiais às paredes do forno no momento da cozedura dos crus, principalmente devidas à presença de ferro nos crus utilizados para a preparação, impediram o desenvolvimento dos clínquers sulfo-aluminosos ricos em ferro.

A utilização de alcanolaminas, tais como por exemplo a dietanolamina e a trietanolamina como aceleradores a fim de encurtar o tempo de presa e de aumentar as resistências mecânicas à compressão medidas com 1 dia é perfeitamente conhecida para os betões que contêm cimento Portland. O

pedido de patente internacional WO-A-2009/118652 descreve a adição de compostos alcanolaminas aos clínquers sulfo-aluminosos belíticos descritos no pedido de patente internacional WO-A-2006/018569 a fim de melhorar as propriedades mecânicas à compressão a longo prazo (mais de 30 dias), preferencialmente a mais de 60 dias e mais preferencialmente a mais de 90 dias, do cimento preparado a partir do clínquer. No entanto, neste caso, a utilização de alcanolamina apenas faz melhorar artificialmente o fraco desempenho intrínseco de um dado clínquer, enquanto uma mineralogia adaptada do clínquer obtido a partir de uma escolha judiciosa da natureza e proporção das matérias-primas utilizadas para a cozedura, permite a obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias sem ter de se recorrer a um tal aditivo orgânico.

O documento FR 2 940 275 A1 é considerado como o estado da técnica mais próxima do presente invento e descreve um clínquer BCSAF que contém 10 - 30% de fase sulfoaluminato de cálcio "yee'limite" C_4A_3S . Este documento não faz qualquer menção nem sugestão a uma possível dopagem com ferro da fase sulfoaluminato de cálcio "yee'limite".

O documento FR 2 940 274 A1 descreve também um clínquer BCSAF que contém 10 - 30% de fase sulfoaluminato de cálcio "yee'limite" C_4A_3S . Este documento não faz qualquer menção nem sugestão a uma possível dopagem com ferro da fase sulfoaluminato de cálcio "yee'limite".

Há, portanto, uma necessidade de encontrar novos clínqueres que podem ser preparados a temperaturas largamente inferiores a 1425°C, reduzindo assim fortemente as emissões de CO₂ durante a sua preparação por comparação

com os clínquers ditos «Portland», mantendo sempre e até melhorando as propriedades mecânicas dos cimentos e betões preparados a partir destes clínquers em comparação com os preparados a partir de um clínquer Portland.

Verificou-se agora, de maneira completamente surpreendente, que a dopagem com ferro de certos clínqueres sulfo-belíticos preparados em condições de cozedura específicas permitia resolver estas diferentes problemáticas sem que, apesar disso, se observam fenómenos de colagem durante a cozedura dos crus. Adicionalmente, estes clínquers não necessitam da presença de boro nem da adição de aditivos para melhorar a qualidade dos cimentos e betões preparados.

Com efeito, observou-se de maneira completamente surpreendente, que tais clínqueres preparados de acordo com o processo do invento permitiam a preparação de cimentos que apresentam uma reactividade hidráulica e uma resistência acrescida por comparação com cimentos preparados a partir dos clínqueres descritos no pedido de patente internacional WO 2006/018569, permitindo sempre reduzir as emissões de CO₂ de perto de 35% durante a sua preparação por comparação com os clínqueres do tipo Portland.

Por conseguinte, o presente invento tem por objecto, antes de mais, um clínquer sulfo-belítico que compreende como composição fásica, relativamente ao peso total do clínquer:

- de 5 à 60 % de fase sulfoaluminato de cálcio dopado com ferro que corresponde à fórmula $C_4A_xF_yS_z$ com

- x variando de 2 a 3,
 - y variando de 0 a 0,5 e sendo y diferente de 0,
 - e z variando de 0,8 a 1,2;
- de 0 à 25 % de fase aluminoferrite cálcica de uma composição que corresponde à fórmula geral $C_6A_xF_y$, com x' variando de 0 a 1,5 e y' variando de 0,5 a 3; e
 - de 20 à 70% de fase belite C_2S ;
 - menos de 10% de fase $C_{11}S_4B$.

O clínquer de acordo com o presente invento permite a preparação de cimentos que apresentam uma reactividade hidráulica e uma resistência acrescida por comparação com os cimentos descritos na arte anterior e com os cimentos Portland. Adicionalmente, o clínquer de acordo com o presente invento pode ser preparado a temperaturas que não ultrapassam 1350°C, o que limita por um lado as emissões de CO_2 , e por outro lado a destruição de fase de sulfoaluminato de cálcio dopada com ferro. Finalmente, os clínqueres de acordo com o invento podem ser preparados a partir de crus que têm um teor em ferro elevado sem que, apesar disso, se observe um aumento dos fenómenos de colagem. Esta característica dos clínqueres de acordo com o presente invento permite a utilização de uma gama mais ampla de materiais para o preparar, tais como por exemplo a bauxite rica em ferro.

No âmbito do presente invento, as notações seguintes são adoptadas para designarem os componentes mineralógicos do cimento:

- C representa CaO ;
- A representa Al_2O_3 ;
- F representa Fe_2O_3 ;
- S representa SiO_2 ; et
- \$ representa SO_3 .

Assim, por exemplo, a fase aluminoferrite cálcica de uma composição que corresponde à fórmula geral $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$, corresponde na realidade a uma fase $(\text{CaO})_6 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$. Adicionalmente, no âmbito do presente invento, as proporções expressas em % correspondem a percentagens mássicas relativamente ao peso total da entidade considerada (clínquer ou ligante hidráulico).

De preferência, o presente invento tem por objecto um clínquer sulfo-belítico no qual as seguintes características são escolhidas isoladas ou em combinação:

- o clínquer contém de 10 a 50% de fase sulfoaluminato de cálcio dopado com ferro $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_y\$_z$;
- x varia de 2,1 a 2,9, de preferência de 2,2 a 2,8;
- y varia de 0,05 a 0,5, de preferência de 0,1 a 0,5;
- a fase sulfoaluminato de cálcio contém alumínio, ferro, e enxofre com x a variar de 2,1 a 2,9, de preferência de 2,2 a 2,8, y a variar de 0,05 a 0,5, de preferência de 0,1 a 0,5 e z a variar de 0,8 a 1,2;
- o clínquer contém de 0 a 20% de fase aluminoferrite cálcica $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$;

- x' varia de 0,65 a 1,3
- y' varia de 1,5 a 2,5.
- a fase aluminoferrite cálcica C_6A_xPy , contém alumínio e ferro com x' a variar de 0,65 a 1,3 e y' a variar de 1,5 a 2,5.
- o clínquer contém de 30 a 55% de fase belite C_2S ; e/ou
- o clínquer contém menos 5% de fase $C_{11}S_4B$, de preferência ainda menos de 2% de fase $C_{11}S_4B$. De maneira completamente preferida, o clínquer é isento de fase $C_{11}S_4B$.

Preferencialmente, os clínqueres de acordo com o invento são totalmente isentos de boro adicionado de maneira intencional.

Podem aparecer outras fases minoritárias na constituição do clínquer. Estas fases menores podem ser constituídas pela cal livre CaO , pela anidrite CS , pela Gehlenite C_2AS , pela Maïenite $C_{12}A_7$, pela Periclase MgO , pela Perovskite CT , C_3FT , C_4FT_2 . De maneira preferida, o clínquer de acordo com o invento contém:

- menos de 3% de CaO , de preferência menos de 1% de CaO ;
- menos de 5% de CS , de preferência menos de 2% de CS ; e/ou

- menos de 10% de C_2AS , de preferência menos de 5% de C_2AS .

O clínquer de acordo com o presente invento deve ser preparado em condições precisas a fim de se evitar todo o fenómeno de colagem durante a cozedura. Assim, o presente invento tem igualmente por objecto, um processo de preparação de um clínquer tal como o descrito precedentemente que compreende as etapas seguintes:

1) Preparação de um cru a partir das seguintes matérias-primas:

- de 0,1 a 40% de bauxite, margas, lamas vermelhas e/ou de todas as outras rochas sedimentares, metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em alumínio;
- de 0,1 a 12% de gesso, borogesso, fosfogesso, desulfogesso, anidrite ou hemidrato;
- de 0,1 a 65% de calcário e/ou de todas as outras rochas sedimentares, metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em cálcio;
- de 0 a 12% de quartzo, sílica, sílica expandida, sílica de fumo ou de todas as outras rochas sedimentares, metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em sílica; e

- de 0 a 12% de óxido de ferro e/ou sulfato de ferro e/ou sulfuretos de ferro e/ou todas as matérias minerais naturais ou sintéticas ricas em ferro e/ou em enxofre;

2) mistura (eventualmente por co-moagem) das matérias-primas,

3) cozedura da mistura das matérias-primas a uma temperatura T2 que vai de 1150°C à 1300°C consoante as etapas seguintes:

a) passagem da temperatura ambiente para uma temperatura que vai de 800°C à 1200°C num período de tempo t1 que vai de 20 a 500 minutos,

b) elevação de temperatura até à temperatura final desejada T2, num período de tempo t2 que vai de 15 a 60 minutos,

c) manutenção da temperatura a T2, num período de tempo t3 que vai de 0 a 60 minutos,

d) diminuição da temperatura de T2 para T3, sendo T3 superior ou igual a 1100°C, num período de tempo t4 que vai de 0 a 15 minutos,

e) têmpera e arrefecimento rápido do clínquer até á temperatura ambiente, num período de tempo t5 que vai de 5 a 60 minutos.

Para maior clareza, o perfil de temperatura seguido para proceder à cozedura do cru de acordo com o procedimento do invento está ilustrado pela Figura 1.

De preferência, a etapa de cozedura do processo de acordo com o presente invento é conduzida a uma temperatura T2 que vai de 1250°C a 1300°C.

De maneira preferida, a etapa de cozedura do processo de acordo com o presente invento é conduzida a uma temperatura T2, nas condições seguintes:

- a) passagem da temperatura ambiente até 1000°C num período de tempo t1 que vai de 90 min a 420 minutos,
- b) elevação de temperatura até à temperatura final desejada T2, num período de tempo t2 que vai de 25 a 45 minutos,
- c) manutenção da temperatura a T2, num período de tempo t3 que vai de 0 a 30 minutos,
- d) diminuição da temperatura de T2 até 1200°C, num período de tempo t4 que vai de 5 a 10 minutos,
- e) têmpera e arrefecimento rápido do clínquer até à temperatura ambiente, em 10 minutos.

O clínquer de acordo com o presente invento pode ser preparado a partir de diferentes matérias-primas tais como as lamas vermelhas, a bauxite, o calcário, as margas, o gesso ou toda outra fonte de sulfato de cálcio, a sílica, os óxidos de ferro, os sulfatos de ferro e os sulfuretos de ferro naturais ou os seus subprodutos respectivos, e toda a matéria mineral capaz de fornecer CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ e SO₃ em quantidades adequadas ou em misturas.

A qualidade da cozedura, e nomeadamente o total respeito por uma atmosfera oxidante e pelas temperaturas, no máximo de 1350°C, é fundamental. A preparação dos clínqueres de acordo com o invento far-se-á portanto num forno que permite o respeito por estas condições. Como exemplo de fornos apropriados para preparar os clínqueres de acordo com o presente invento, pode citar-se o forno descrito no pedido de patente internacional publicada com o número WO-A-2009/122065. O forno descrito neste pedido de patente é particularmente apropriado para a preparação de clínqueres de acordo com o invento pois contribui para respeitar o perfil térmico precedentemente descrito.

O clínquer de acordo com o presente invento pode ser utilizado para preparar um ligante hidráulico, por exemplo cimento, por moagem e eventual adição de gesso, de anidrite ou de hemidrato. O presente invento refere-se portanto igualmente a um ligante hidráulico que compreende um clínquer tal como descrito precedentemente sob a forma moída. Preferencialmente, o ligante hidráulico de acordo com o presente invento compreende igualmente uma adição de gesso, de anidrite ou de hemidrato, em proporções que podem ir até 20%.

O ligante hidráulico de acordo com o presente invento pode igualmente compreender adições do mesmo tipo das utilizadas para o cimento Portland tais como por exemplo o calcário, as pozolanas naturais e artificiais, a escória de alto-forno, as cinzas volantes de fornos de carvão e os fumos de sílica. Esta adição é realizada por mistura antes ou depois da moagem dos constituintes, por mistura das poeiras ou por co-moagem. A presa do ligante é então o resultante da activação das adições pelo clínquer. Em

consequência a economia de CO₂ relativamente a um cimento do tipo CEM I (segundo a norma EN 197-1) pode ser considerável, indo até 90% de redução das emissões de CO₂ consoante o teor da adição.

Além disso, para melhorar os desempenhos mecânicos do ligante hidráulico, poder-se-á adicionar de 1 a 5% de calcário (CaCO₃) finamente moído ou «filler». A adição de «filler» pode ser realizada por mistura antes ou depois da moagem dos constituintes, por mistura das poeiras ou por co-moagem.

Finalmente, o presente invento refere-se igualmente aos diferentes produtos preparados a partir do ligante descrito precedentemente, em particular as caldas de cimento, os betões e as argamassas. Assim, o presente invento tem igualmente por objecto, uma calda de cimento, um betão ou uma argamassa que compreende o ligante hidráulico tal como descrito precedentemente.

O presente invento pode ser ilustrado de maneira não limitativa pelos exemplos seguintes.

Exemplo 1

Foi realizado um cru com as matérias-primas cujas análises químicas estão referidas no quadro seguinte:

Elementos	Bauxite	Gesso	Calcário	Sílica	Sulfato de Ferro	Óxido de Ferro
SiO ₂ (em %)	6.39	0.41	0.19	98.25		
Al ₂ O ₃ (em %)	53.36	0.21	0.06	0.32		
CaO (em %)	0.76	31.51	54.65	0.12		
MgO (em %)	0.04	0.02	0.74	0.09		
Fe ₂ O ₃ (em %)	9.33	0.06	0.3	0	28.74	100
TiO ₂ (em %)	2.65	0.05	0.01	0		
K ₂ O (em %)	0.01	0.04	0.04	0		
Na ₂ O (em %)	0	0.02	0	0.67		
P ₂ O ₅ (em %)	0.06	0.72	0.02	0		
Mn ₂ O ₃ (em %)	0	0	0.01	0		
SO ₃ (em %)	0.18	44.64	0.06	0	28.83	
Outros não voláteis (em %)	0.01	1.17	0.074	0		
Perda ao fogo (en %)	26.51	20.32	43.28	0.19	42.44	
Total	99.31	99.17	99.43	99.65	100	100

Entende-se por perda ao fogo a perda de massa constatada após cozedura a 950°C.

Bauxite: Bauxite Weipa origem Austrália.

Gesso: Subproduto industrial proveniente do fabrico de ácido fosfórico.

Sulfato de ferro técnico ou industrial.

Sulfureto de ferro proveniente da extracção mineira, de fórmula FeS_2 que contém de 44 a 48% de Fe.

Foi efectuada uma mistura íntima nas seguintes proporções (passando tudo a $100\ \mu\text{m}$):

	Bauxite	Gesso	Calcário	Sílica	Sulfureto de ferro	Óxido de ferro
%	22.11	2.36	60.56	8.19	2.36	4.42

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO_2 (em %)	9.59	10.05	13.84	14.16
Al_2O_3 (em %)	11.87	12.16	17.14	17.63
CaO (em %)	34.02	33.87	49.12	48.63
MgO (em %)	0.47	0.49	0.67	0.74
Fe_2O_3 (em %)	8.24	7.96	11.89	11.35
TiO_2 (em %)	0.59	0.60	0.86	0.99
K_2O (em %)	0.03	0.03	0.04	0.06
Na_2O (em %)	0.06	0.06	0.08	0.03

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
P₂O₅ (em %)	0.04	0.06	0.06	0.07
Mn₂O₃ (em %)	0.01	0.02	0.01	0.02
SO₃ (em %)	4.28	4.55	6.17	5.64
Outros não voláteis (em %)	0.07	0.06	0.11	0.08
Perda ao fogo (em %)	30.21	29.9	0	0.59
Total	99.46	99.81	100	99.99

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo tal como o descrito no pedido de patente WO-A-2009/122065, a 1280°C durante 20 minutos.

A mistura do cru é introduzida na torre de pré-aquecimento e aquecida desde a temperatura ambiente até 1050°C em 410 minutos à medida da sua descida na torre, pelos gases ascendentes em contracorrente dentro desta.

A seguir a matéria é admitida na secção horizontal do forno contínuo através de um extractor e levada até à zona de clínquerização (1280°C) num período de 30 minutos e a temperatura é mantida durante 20 minutos.

À saída da zona de clínquerização, a temperatura diminui até 1200°C num período de 6 minutos.

Finalmente, o clínquer é enviado para o arrefecedor onde passa por uma têmpera rápida para atingir a temperatura ambiente em 10 minutos.

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.34$, $y=0.27$ e $z=1.03$	40.48
$C_6A_xF_{y'}$ com $x'=1$ et $y'=2.09$	10.68
$C_2S \alpha'h$	11.27
$C_2S \beta$	28.98
Outras fases	8.59

Exemplo 2

Utilizando-se as matérias-primas idênticas às mencionadas no exemplo 1, foi efectuada uma mistura íntima nas proporções seguintes (passando tudo a 100 μm):

	Bauxite	Gesso	Calcário	Sílica	Sulfato de ferro	Óxido de ferro
%	21.11	5.46	56.0	7.82	5.46	4.17

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO₂ (em %)	9.16	9.61	13.83	14.33
Al₂O₃ (em %)	11.33	11.52	17.12	17.1
CaO (em %)	32.49	32.8	49.09	48.88
MgO (em %)	0.43	0.41	0.65	0.61
Fe₂O₃ (em %)	7.87	7.81	11.9	11.6
TiO₂ (em %)	0.57	0.64	0.86	0.95
K₂O (em %)	0.03	0.01	0.04	0.01
Na₂O (em %)	0.05	0.01	0.08	0.01
P₂O₅ (em %)	0.06	0.06	0.09	0.09
Mn₂O₃ (em %)	0.01	0	0.01	0.02
SO₃ (em %)	4.08	4.35	6.17	5.89
Outros não voláteis (em %)	0.11	0.11	0.16	0.17
Perda ao fogo (em %)	33.27	32.38		0.5
Total	99.46	99.71	100	100.16

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo de acordo com as modalidades do exemplo 1.

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.34$, $y=0.31$ e $z=1.08$	37.74
$C_6A_xF_y$ com $x'=1.12$ e $y'=2.11$	11.43
$C_2S \alpha'h$	14.75
$C_2S \beta$	25.67
Outras fases	10.41

Exemplo 3

Utilizando-se as matérias-primas idênticas às mencionadas no exemplo 1, foi efectuada uma mistura íntima nas proporções seguintes (passando tudo a 100 μm):

	Bauxite	Gesso	Calcário	Sílica	Sulfato de ferro	Óxido de ferro
%	21.62	9.21	55.3	8.01	0	5.86

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO ₂ (em %)	9.39	9.65	13.83	14.05
Al ₂ O ₃ (em %)	11.61	11.74	17.11	17.09
CaO (em %)	33.3	33.42	49.06	48.48
MgO (em %)	0.43	0.22	0.63	0.33
Fe ₂ O ₃ (em %)	8.05	7.96	11.86	11.51
TiO ₂ (em %)	0.58	0.65	0.86	0.94
K ₂ O (em %)	0.03	0.01	0.04	0.06
Na ₂ O (em %)	0.06	0.02	0.08	0.03
P ₂ O ₅ (em %)	0.09	0.09	0.13	0.13
Mn ₂ O ₃ (em %)	0.01	0	0.01	0.04
SO ₃ (em %)	4.19	4.36	6.17	5.8
Outros não voláteis (em %)	0.15	0.17	0.22	0.25
Perda ao fogo (em %)	31.55	31.34		0.6
Total	99.43	99.63	100	99.31

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo de acordo com as modalidades do exemplo 1.

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.41$, $y=0.32$ e $z=1.08$	38.84
$C_6A_xF_{y'}$ com $x'=1.2$ e $y'=2.19$	14.32
$C_2S \alpha'h$	11.45
$C_2S \beta$	29.58
Outras fases	5.81

Exemplo 4

Utilizando-se as matérias-primas idênticas às mencionadas no exemplo 1, foi efectuada uma mistura íntima nas proporções seguintes (passando tudo a 100 μm):

	Bauxite	Gesso	Calcário	Sílica	Sulfureto de ferro	Óxido de ferro
%	26.08	6.52	56.98	9.13	1.3	0

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO₂ (em %)	10.77	11.08	15.89	16.23
Al₂O₃ (em %)	13.99	14.11	20.64	20.71
CaO (em %)	33.4	33.51	49.27	49.09
MgO (em %)	0.44	0.44	0.65	0.64
Fe₂O₃ (em %)	3.47	3.44	5.12	5.05
TiO₂ (em %)	0.7	0.78	1.03	1.13
K₂O (em %)	0.03	0.01	0.04	0.06
Na₂O (em %)	0.06	0.02	0.09	0.03
P₂O₅ (em %)	0.07	0.07	0.11	0.1
Mn₂O₃ (em %)	0.01	0	0.01	0
SO₃ (em %)	4.73	4.91	6.97	6.65
Outros não voláteis (em %)	0.12	0.13	0.18	0.19
				0.48
Perda ao fogo (em %)	31.61	31.56		
Total	99.4	100.06	100	100.36

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo de acordo com as modalidades do exemplo 1.

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.45$, $y=0.28$ e $z=1.09$	46.94
$C_6A_xF_y$	0
$C_2S \alpha'$	18.31
$C_2S \beta$	25.24
Outras fases	9.51

Exemplo 5

Foi realizado um cru com as matérias-primas cujas análises químicas estão referidas no quadro seguinte:

Elementos	Bauxite	Gesso	Calcário
SiO₂ (em %)	21.85	0.36	0.17
Al₂O₃ (em %)	38.24	0.25	0.07
CaO (em %)	2.56	31.10	55.0
MgO (em %)	0.16	0.06	0.42
Fe₂O₃ (em %)	20.77	0.07	0.34
TiO₂ (em %)	1.85	0.04	0.01
K₂O (em %)	0.1	0.02	0.01
Na₂O (em %)	0.0	0.05	0.01
P₂O₅ (em %)	0.18	0.58	0.02
Mn₂O₃ (em %)	0.03	0.0	0.02
SO₃ (em %)	0.04	44.35	0.01

Elementos	Bauxite	Gesso	Calcário
Outros não voláteis (em %)	0.02	0.0	0.0
Perda ao fogo (em %)	13.66	20.41	43.47
Total	99.47	99.32	99.55

Bauxite: Bauxite origem pedra de Sodica de França.

Gesso: subproduto industrial proveniente do fabrico de ácido fosfórico.

Sulfureto de ferro proveniente da extracção mineira, de fórmula FeS_2 que contém de 42 a 45% de Fe.

Foi efectuada uma mistura íntima nas proporções seguintes (passando tudo a 100 μm):

	Bauxite	Gesso	Calcário	Sulfureto de ferro
%	37.26	9.13	52.6	1.0

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO₂ (em %)	8.34	8.67	11.82	12.20
Al₂O₃ (em %)	14.31	14.7	20.29	20.54
CaO (em %)	32.75	33.40	46.43	46.35
MgO (em %)	0.29	0.29	0.41	0.41
Fe₂O₃ (em %)	8.61	8.72	12.20	11.84
TiO₂ (em %)	0.7	0.78	0.99	1.10
K₂O (em %)	0.05	0.07	0.07	0.09
Na₂O (em %)	0.01	0.0	0.01	0.02
P₂O₅ (em %)	0.13	0.13	0.19	0.18
Mn₂O₃ (em %)	0.02	0.02	0.03	0.03
SO₃ (em %)	5.14	5.89	7.29	6.53
Outros não voláteis (em %)	0.19	0.16	0.27	0.23
Perda ao fogo (em %)	28.96	26.92	0	0.48
Total	99.5	99.93	100.0	100.01

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo tal como o descrito no pedido de patente WO-A-2009/122065, a 1300°C durante 20 minutos.

As condições de cozedura são completamente similares às descritas no exemplo 1 com excepção da temperatura na zona de clinquerização que é de 1300°C

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.60$, $y=0.25$ e $z=1.11$	42.8
$C_6A_xF_{y'}$ com $x'=1$ e $y'=2.32$	12.7
$C_2S \alpha'h$	6.3
$C_2S \beta$	26.4
Outras fases	11.8

Exemplo 6

Foi realizado um cru com as matérias-primas cujas análises químicas estão referidas no quadro seguinte:

Elementos	Bauxite	Anidrite	Calcário
SiO₂ (em %)	21.16	0.04	1.42
Al₂O₃ (em %)	41.18	0.14	0.35
CaO (em %)	2.62	42.19	54.31
MgO (em %)	0.31	0.16	0.31
Fe₂O₃ (em %)	18.77	0.22	0.20
TiO₂ (em %)	2.03	0.03	0.03
K₂O (em %)	0.24	0.01	0.08

Elementos	Bauxite	Anidrite	Calcário
Na ₂ O (em %)	0.0	0.02	0.0
P ₂ O ₅ (em %)	0.19	0.04	0.01
Mn ₂ O ₃ (em %)	0.05	0.0	0.01
SO ₃ (em %)	0.24	54.75	0.0
Outros não voláteis (em %)	0.02	0.0	0.047
Perda ao fogo (em %)	13.42	1.99	42.76
Total	100.24	99.59	99.84

Entende-se por perda ao fogo a perda de massa constatada após cozedura a 950°C.

Bauxite: Bauxite origem pedreira Sodicapei França.

Anidrite: Subproduto industrial.

Calcário: Calcário de pedreira fábrica St. Egrève Grança

Foi efectuada uma mistura íntima nas proporções seguintes (passando tudo a 100 µm):

	Bauxite	Anidrite	Calcário
%	37.78	9.56	52.65

As químicas previsionais e realmente obtidas do cru e do clínquer são dadas abaixo.

Elementos	Química previsional do cru	Química real do cru	Química previsional do clínquer	Química real do clínquer
SiO₂ (em %)	8.76	8.87	12.14	12.37
Al₂O₃ (em %)	15.79	15.45	21.87	21.38
CaO (em %)	33.69	33.38	46.68	46.69
MgO (em %)	0.30	0.28	0.41	0.39
Fe₂O₃ (em %)	7.23	7.18	10.02	10.06
TiO₂ (em %)	0.79	0.86	1.09	1.19
K₂O (em %)	0.13	0.14	0.19	0.14
Na₂O (em %)	0.00	0.02	0.00	0.02
P₂O₅ (em %)	0.08	0.08	0.11	0.11
Mn₂O₃ (em %)	0.02	0.02	0.03	0.03
SO₃ (em %)	5.34	5.72	7.40	6.96
Outros não voláteis (em %)	0.03	0.01	0.04	0.02
Perda ao fogo (em %)	27.83	27.65	0.0	0.33
Total	100.0	99.68	100.0	99.69

Foi realizada uma cozedura num forno contínuo tal como o descrito no pedido de patente WO-A-2009/122065, a 1300°C durante 30 minutos.

As condições de cozedura são completamente similares às descritas no exemplo 1 com excepção da temperatura na zona de clinquerização que é de 1300°C.

As fases cristalográficas obtidas são as seguintes:

Composição mineralógica	%
$C_4A_xF_yS_z$ com $x=2.63$, $y=0.26$ e $z=1.04$	46.2
$C_6A_xF_y$ com $x'=1$ e $y'=2.22$	9.8
$C_2S \alpha'h$	4.5
$C_2S \beta$	31.3
Outras fases	8.2

Exemplo 7

Os clínquers dos exemplos 1 a 6 foram moídos com 10% de anidrite de maneira que o refugo com 100 μ m seja nulo. No caso do clínquer do exemplo 5a, foi igualmente efectuada uma moagem com 10% de anidrite e 3% de filler calcário.

Os cimentos assim preparados são respectivamente designados por cimentos 1 a 6 no seguimento (sendo os cimentos 1 a 5 preparados a partir dos clínqueres 1 a 5 moendo-os com 10% de anidrite, enquanto o cimento 5a é preparado a partir do clínquer do exemplo 5 co-moído com 10% de anidrite e 3% de filler calcário). O cimento 6 é preparado a partir do clínquer do exemplo 6 por co-moagem com 10% de anidrite.

O início de presa e o fim de presa são realizados segundo a norma EN 196-3 sobre pasta pura de cimento com pesquisa de A/C por medição da consistência graças ao aparelho de Vicat.

A partir dos cimentos 1 a 6, realizam-se argamassas segundo a norma EN196-1 cuja composição é a seguinte:

- 450g de cimento;
- 1350g de areia normalizada;
- 225g de água.

No caso do cimento 4 realizam-se igualmente argamassas segundo a norma EN196-1, mas cujos teores de água são variáveis. A composição destas argamassas é a seguinte:

- 450g de cimento;
- 1350g de areia normalizada;
- 189g ou 202,5g de água.

A resistência mecânica das argamassas é medida em provetes prismáticos de argamassas 4x4x16 cm³ preparados a 20°C utilizando-se moldes metálicos e desmoldados com 24h. Os provetes são seguidamente conservados em água a 20°C até ao fim da medição.

A resistência das amostras obtidas é testada segundo a norma EN196-1.

Os resultados são apresentados nos 3 Quadros seguintes:

Amostra	Cimento 1	Cimento 2	Cimento 3		Cimento 4		Cimento 5	Cimento 5a	Cimento 6
Mediana (µm)	13.5	12.9	12.9		20.8		13.5	13.6	13.4
		Cimento 1	Cimento 2	Cimento 3	Cimento 4	Cimento 5	Cimento 5a	Cimento 6	
Medições de presa pasta pura	A/C	0.27	0.24	0.27	0.27	0.31	0.29	0.28	
	Início de presa (mn)	30	30	30	50	20	18	10	
	Fim de presa (mn)	130	75	165	95	45	45	21	
Medições de resistências em argamassas									
Amostra	A/C	Resistências em compressão (MPa)							
		1 Dia	2 Dias	3 Dias	7 Dias	28 Dias	90 Dias		
Cimento 1	0.5	/	21.5	/	31.0	44.5	/		
Cimento 2	0.5	/	25.0	/	25.0	41.3	/		
Cimento 3	0.5	/	27.3	/	30.9	40.0	/		
Cimento 4	0.5	/	33.4	/	45.0	45.0	/		
Cimento 4	0.45	/	41.7	/	52.5	57.6	/		
Cimento 4	0.42	/	44.0	/	58.3	60.0	/		
Cimento 5	0.5	21.4	/	38.8	41.1	42.8	45.4		
Cimento 5a	0.5	23.4	/	39.7	42.9	48.1	50.5		
Cimento 6	0.5	24.82	29.02	/	33.66	37.5	/		

Os cimentos 1 a 6 apresentam um aumento de resistência rápida e resistências apreciáveis com 28 dias.

A partir do cimento 4, os resultados obtidos, mostram claramente que as resistências são tanto mais elevadas quanto mais diminui a relação água/cimento.

Os resultados obtidos para os cimentos 5 e 5a mostram claramente a influência da adição de filler nas resistências a longo prazo.

De um modo geral, os resultados obtidos evidenciam que os desempenhos dos cimentos preparados a partir dos clínqueres do invento são pelo menos equivalentes aos dos cimentos Portland segundo a norma EN 197-1 em vigor.

Lisboa, 9 de Junho de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Clínquer sulfo-belítico que compreende como composição fásica, relativamente ao peso total do clínquer:

- de 5 à 60 % de fase sulfoaluminato de cálcio dopado com ferro que corresponde à fórmula $C_4A_xF_yS_z$ com

- x variando de 2 a 3,
- y variando de 0 a 0,5 e sendo y diferente de 0,
- e z variando de 0,8 a 1,2;

- de 0 à 25 % de fase aluminoferrite cálcica de uma composição que corresponde à fórmula geral $C_6A_xF_{y'}$, com x' variando de 0 a 1,5 e y' variando de 0,5 a 3; e

- de 20 à 70% de fase belite C_2S ;

- menos de 10% de fase $C_{11}S_4B$.

2. Clínquer de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** conter de 10 a 50% de fase sulfoaluminato de cálcio dopado com ferro $C_4A_xF_yS_z$.

3. Clínquer de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** x variar de 2,1 a 2,9 e/ou y varia de 0,05 a 0,5.

4. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** conter de 0 à 20% de fase aluminoferrite cálcica $C_6A_xF_{y'}$.

5. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** x' variar de 0,65 a 1,3 e/ou y' varia de 1,5 à 2,5.

6. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** conter de 30 a 55% de fase belítica C_2S .

7. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado por** conter menos de 5% de fase $C_{11}S_4B$.

8. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** ser totalmente isento de boro adicionado de maneira intencional.

9. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por** conter menos de 3% de CaO .

10. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** conter menos de 5% de $C\$\$.

11. Clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado por** conter menos de 10% de C_2AS .

12. Procedimento de preparação de um clínquer de acordo com uma das reivindicações 1 a 11 que compreende as etapas seguintes:

1) Preparação de um cru a partir das seguintes matérias-primas:

- de 0,1 a 40% de bauxite, margas, lamias vermelhas ou de todas as outras rochas sedimentares,

metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em alumínio;

- de 0,1 a 12% de gesso, borogesso, fosfogesso, desulfogesso, anidrite ou hemidrato;

- de 0,1 a 65% de calcário ou de todas as outras rochas sedimentares, metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em cálcio;

- de 0 a 12% de quartzo, sílica, sílica expandida, sílica de fumo ou de todas as outras rochas sedimentares, metamórficas ou magmáticas ou derivados minerais da indústria com forte teor em sílica; e

- de 0 a 12% de óxido de ferro e/ou sulfato de ferro e/ou sulfuretos de ferro e/ou todas as matérias minerais naturais ou sintéticas ricas em ferro e/ou em enxofre;

2) mistura das matérias-primas,

3) cozedura da mistura das matérias-primas a uma temperatura T2 que vai de 1150°C à 1300°C consoante as etapas seguintes:

a) passagem da temperatura ambiente para uma temperatura que vai de 800°C à 1200°C num período de tempo t1 que vai de 20 a 500 minutos,

b) elevação em temperatura até à temperatura final desejada T_2 , num período de tempo t_2 que vai de 15 a 60 minutos,

c) manutenção da temperatura a T_2 , num período de tempo t_3 que vai de 0 a 60 minutos,

d) diminuição da temperatura de T_2 para T_3 , sendo T_3 superior ou igual a 1100°C , num período de tempo t_4 que vai de 0 a 15 minutos,

e) têmpera e arrefecimento rápido do clínquer até à temperatura ambiente, num período de tempo t_5 que vai de 5 a 60 minutos.

13. Procedimento de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado por** a cozedura do clínquer ser efectuada a uma temperatura T_2 que vai de 1250°C a 1300°C .

14. Ligante hidráulico que compreende um clínquer de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

15. Calda de cimento que compreende um ligante hidráulico de acordo com a reivindicação 14.

16. Betão que compreende um ligante hidráulico de acordo com a reivindicação 14.

17. Argamassa que compreende um ligante hidráulico de acordo com a reivindicação 14.

Lisboa, 9 de Junho de 2014

RESUMO

CLÍNQUER SULFO-BELÍTICO DOPADO COM FERRO

O presente invento relaciona-se com um novo clínquer sulfoaluminato-belítico dopado com ferro, um processo para preparação deste clínquer e também com a utilização do clínquer para a preparação de ligante hidráulico e consequentemente, de calda de cimento, betão ou argamassa.

Figura 1

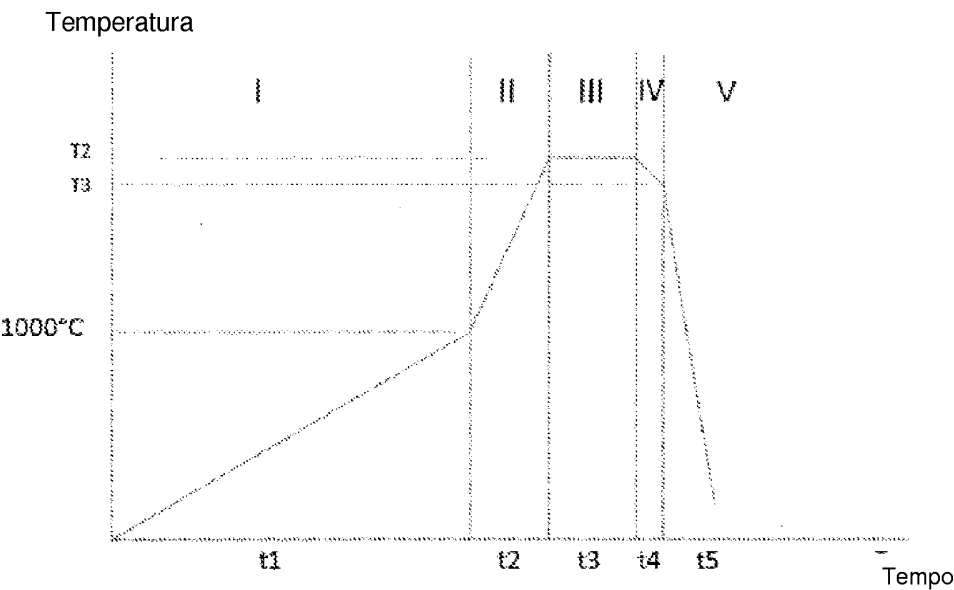


Figura 1: Perfil de cozedura