

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

(22) Data de pedido: 2003.06.16	(73) Titular(es): PROCEDO ENTERPRISES ETABLISSEMENT P.O. BOX 583 9490 VADUZ LI
(30) Prioridade(s): 2002.11.07 SE 0203288	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.08.03	(72) Inventor(es): VLADIMIR RONIN SE
(45) Data e BPI da concessão: 2012.02.22 103/2012	(74) Mandatário: RAQUEL PINHEIRO RAMALHO DA COSTA FRANÇA AV DUQUE D ÁVILA 32 1 ESQ 1000-141 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO DE TRATAMENTO DE CINZAS VOLANTES**

(57) Resumo:

MÉTODO DE TRATAMENTO DE CINZAS VOLANTES PARA PREPARAÇÃO DE ARGAMASSAS E BETÕES. A INVENÇÃO CARACTERIZA-SE PELO FACTO DE, NUMA PRIMEIRA ETAPA, AS CINZAS VOLANTES SEREM INTENSIVAMENTE MISTURADAS COM UMA PREPARAÇÃO DE CIMENTO ALTAMENTE REATIVA E SECA, OBTIDA MEDIANTE A MISTURA DE CIMENTO PORTLAND COM UM MICRO FILER E POSSIVELMENTE UM AGENTE REDUTOR DE ÁGUA E TRITURANDO A REFERIDA MISTURA, SENDO QUE, NUMA SEGUNDA ETAPA, A PREPARAÇÃO OBTIDA DESTA FORMA É TRITURADA E MISTURADA NUM DISPOSITIVO DE MOAGEM VIBRATÓRIO, A FIM DE OBTER A FINURA DO PRODUTO FINAL, COM UMA RETENÇÃO INFERIOR A 15 POR CENTO POR PESO NUM CRIVO DE 45 ΜM.

RESUMO

MÉTODO DE TRATAMENTO DE CINZAS VOLANTES

Método de tratamento de cinzas volantes para preparação de argamassas e betões. A invenção caracteriza-se pelo facto de, numa primeira etapa, as cinzas volantes serem intensivamente misturadas com uma preparação de cimento altamente reativa e seca, obtida mediante a mistura de cimento *Portland* com um micro filer e possivelmente um agente redutor de água e triturando a referida mistura, sendo que, numa segunda etapa, a preparação obtida desta forma é triturada e misturada num dispositivo de moagem vibratório, a fim de obter a finura do produto final, com uma retenção inferior a 15 por cento por peso num crivo de 45 μm .

DESCRIÇÃO

EPÍGRAFE: **"MÉTODO DE TRATAMENTO DE CINZAS VOLANTES"**

Descrição

A presente invenção refere-se ao método de tratamento de cinzas volantes, útil na produção de betões, argamassas e outras preparações constituídas por cimento e cinzas volantes. As cinzas volantes fabricadas segundo o presente método melhoram significativamente o desempenho do betão e proporcionam um nível mais elevado de substituição do cimento Portland standard, conduzindo a benefícios económicos e ambientais significativos.

Informação geral

As cinzas volantes são um subproduto de centrais elétricas a carvão e são produzidas todos os anos em todo o mundo em grandes quantidades.

As cinzas volantes contêm normalmente cerca de 85 % de componentes vítreos e amorfos. Segundo a ASTM C 618, as cinzas

volantes são classificadas segundo duas classes: Classe C e Classe F. As cinzas volantes de Classe F contêm tipicamente mais de 70 % por peso de sílica, alumina e óxidos de ferro, ao passo que as de Classe C contêm tipicamente entre 70 % e 50 %. As cinzas volantes de Classe F são geradas como subproduto da combustão de carvão betuminoso, enquanto as cinzas volantes de Classe C apresentam um teor de cálcio mais elevado e são geradas como subproduto da combustão de carvão sub-betuminoso.

Em 1998, foram produzidos cerca de 84 milhões de toneladas de cinza de carvão nos E.U.A., sob a forma de cinzas volantes (aproximadamente 60,7 %), escórias (aproximadamente 16,7 %), escórias de caldeiras (5,9 %) e dessulfurização dos gases de combustão (16,7 %), cf. *Tyson, 1990, «Coal Combustion By-Product Utilization», Seminar, Pittsburgh, 15 pp.* Dos cerca de 50 milhões de toneladas de cinzas volantes gerados anualmente, apenas cerca de 10 por cento são utilizados em betão, cf. p. ex. *AVI Committee 226. 1987 «Use of Fly Ash In Concrete», ACI 226. 3R-87, ACI J. Proceedings 84:381-409*), enquanto o restante é maioritariamente depositada como resíduos em aterros.

Investigações aprofundadas demonstraram que os betões com um elevado volume de cinzas revelaram uma maior resistência a longo prazo, uma permeabilidade inferior à água e ao gás, uma

elevada resistência aos iões cloreto, etc. comparativamente com betões à base de cimento Portland sem cinzas volantes.

Simultaneamente, o betão com um elevado volume de cinzas volantes apresenta desvantagens significativas: um tempo de presa muito prolongado e um endurecimento lento no período de 0 a 28 dias, reduzindo assim para uma média de 15-20 % o nível de cinzas volantes utilizado em substituição do cimento Portland.

Têm sido realizados inúmeros esforços no sentido de melhorar o desempenho dos betões com elevado volume de cinzas volantes; cf. p. ex. *Malhotra, Concrete International J.*, Vol. 21, N.º 5, maio 1999, pp. 61-66. Segundo Malhotra, o desenvolvimento do endurecimento deste tipo de betões poderá ser melhorado mediante um aumento significativo do teor de ligante (cimento + micro filer) e reduzindo significativamente a quantidade de água misturada; no entanto, esta abordagem requer um aumento da dose dos aditivos redutores de água, a fim de manter uma consistência aceitável das misturas de betão, aumentando assim acentuadamente o custo do betão.

Foram desenvolvidos inúmeros métodos relacionados com a trituração de cinzas volantes para melhorar a atividade pozolânica, os quais aumentam a quantidade de partículas de

cinzas volantes com um tamanho de cerca de 11 microns, e introduzindo simultaneamente óxido de cálcio, cf. Patentes E.U.A. com os n.ºs 6,038,987; 5,714,002; 5,714,003; 5,383,521; e 5,121,795. Todos os métodos conhecidos mencionados não conseguiram proporcionar uma melhoria significativa do desempenho das cinzas volantes como componente do betão e aumentam drasticamente os custos do aditivo pozolânico.

Revelação da invenção

A presente invenção refere-se a um método de tratamento de cinzas volantes para a preparação de argamassas e betões e caracteriza-se pelo facto de, numa primeira etapa, as cinzas volantes serem intensivamente misturadas com uma preparação de cimento seca altamente reativa, obtida mediante a mistura de cimento Portland com um micro filer e possivelmente um agente redutor de água, e triturando a referida mistura, sendo que, numa segunda etapa, a preparação obtida desta forma é triturada e misturada num moinho vibratório, a fim de obter a finura do produto final, com uma retenção inferior a 15 por cento por peso num crivo de 45 μm .

Segundo a forma de execução preferencial, o referido moinho apresenta um ciclo de vibração com uma amplitude de 2 a 30 mm e uma frequência de vibração de 800 a 2000 rpm.

A presente invenção refere-se por conseguinte a um método de tratamento de cinzas volantes, útil na preparação de argamassas e betões, em que, numa primeira fase, as referidas cinzas volantes são misturadas intensivamente com uma preparação de cimento seca altamente reativa, obtida mediante a completa mistura de cimento Portland com um micro filer e possivelmente um agente redutor de água e, numa segunda fase, a referida preparação é triturada e misturada num moinho vibratório.

A trituração e mistura das cinzas volantes com a preparação de cimento altamente reativa num moinho mediante um ciclo de vibração com uma amplitude de 2 a 30 mm e uma frequência de vibração de 800 a 2000 rpm produz diversos efeitos.

Os efeitos são, em primeiro lugar, um aumento da finura do produto final, obtendo-se uma redução do tamanho médio das partículas de cinzas volantes, de modo que a quantidade de cinzas volantes retidas num crivo de 45 μm será inferior a 15 por cento por peso; em segundo lugar, ocorre a amorfização adicional da superfície das partículas de cinzas volantes; em terceiro lugar, ocorre uma distribuição homogénea dos silicatos tricálcicos e bicálcicos da preparação de cimento altamente reativa sobre a superfície das cinzas volantes. Estes fenómenos melhoram a atividade pozolânica no sentido de

uma reação com o hidróxido de cálcio e, além disso, criam uma atividade hidráulica inerente das cinzas volantes tratadas.

Outra vantagem do presente método é que o processo de trituração parece libertar amónia capturada na superfície das cinzas volantes geradas pelo carvão tratado com ureia, utilizado para reduzir as emissões de NOX. A presença de amónia nas cinzas volantes torna-as inadequadas para utilização em betões ou argamassas.

Esta vantagem da presente invenção consiste em que o tratamento proposto das cinzas volantes minimiza os efeitos sobre as propriedades das cinzas volantes associados às condições na caldeira e ao grau de pulverização do carvão.

Por preparação de cimento seca e altamente reativa, referida anteriormente, entende-se uma preparação de cimento do tipo obtido pelo processo descrito no Fascículo da Patente Europeia N.º EP 0696262 e na Patente dos E.U.A. 5,804,175, ou uma preparação de cimento tratada de acordo com um processo correspondente, de modo a obter uma resistência à compressão equivalente à descrita na EP 0696262 e na Patente dos E.U.A. 5,804,175.

De acordo com uma forma de execução preferencial, é

introduzido um agente redutor de água sob a forma de pó, numa quantidade de cerca de 0,1 a 0,3 por cento por peso, durante o referido processo de trituração e mistura.

De acordo com outra forma de execução preferencial, as referidas cinzas volantes substituem o cimento na preparação de cinzas volantes e cimento em cerca de 20 por cento a 70 por cento por peso relativamente ao peso total da mistura.

O Fascículo da Patente Europeia N° EP 0696262 e a Patente dos E.U.A. 5,804,175 descrevem um método de produção de cimento que pode ser utilizado para produzir cimento destinado ao fabrico de pastas, argamassa, betão e outros materiais à base de cimento com uma elevada capacidade de carga e um teor de água reduzido, uma resistência mecânica e densidade elevadas, bem como um rápido endurecimento. Este método inclui o tratamento químico-mecânico de uma mistura de cimento com pelo menos um de dois componentes, sendo o primeiro componente um micro filer contendo dióxido de silicone e o segundo componente um polímero sob a forma de agente redutor de água. O cimento e o primeiro e/ou segundo componente são misturados na primeira fase em estado seco, sendo as partículas no primeiro e/ou segundo componente adsorvidas nas partículas de cimento. A mistura obtida na primeira fase é tratada, na segunda fase, numa trituradora com moinhos vibratórios, em que

as partículas da referida mistura são sujeitas a um elevado número de impulsos de impacto que mudam de direção em rápida sequência, dando origem a uma modificação das propriedades de superfície das partículas de cimento, sob a forma de um aumento considerável da energia à superfície e da reatividade química. A duração de tratamento na segunda fase é a suficiente para que um cubo de pasta de cimento apresente um comprimento lateral de 20 mm, completamente compactado por vibração e curado a +20 graus Celsius, mediante condições herméticas, de forma a obter uma resistência à compressão igual a pelo menos 60 MPa.

A Patente Europeia N° 0 696 262 é por conseguinte incorporada na presente aplicação.

De acordo com uma forma de execução preferencial, a mistura de cinzas volantes com a preparação de cimento altamente reativa contém 99 a 90 por cento de cinzas volantes por peso.

Adicionalmente, a invenção refere-se a um processo de produção de preparações de betão úteis na preparação de elementos ou estruturas de betão moldados, constituído pelas etapas de, em primeiro lugar, produzir cinzas volantes tratadas de acordo com o método anteriormente descrito e, em segundo lugar, misturar o referido cimento preparado com areia e/ou agregado

de maiores dimensões e água; e, em terceiro lugar, moldando um elemento ou estrutura e endurecendo o objeto.

Neste âmbito, é preferencial que as referidas cinzas volantes substituam o cimento na mistura de cimento e cinzas volantes, numa proporção de cerca de 20 a cerca de 70 por cento em peso relativamente ao peso total da mistura.

A presente invenção será descrita mais detalhadamente a seguir, parcialmente em ligação com os Quadros, em que

O Quadro 1 e o Quadro 2 mostram, respetivamente, o desenvolvimento do endurecimento da argamassa com um cimento Portland de referência e com a substituição de 20 a 40 por cento por peso do cimento Portland por cinzas volantes de Classe F e Classe C, tratadas de acordo com o presente método.

Os referidos quadros incluem dados referentes às argamassas com níveis similares de substituição do cimento *Portland*, tendo as cinzas volantes sido introduzidas apenas através da mistura com outros ingredientes da argamassa, de forma tradicional. Foram realizados testes de acordo com ASTM C 109, ASTM C-311 E ASTM C-192.

De acordo com os resultados alcançados, as argamassas

preparadas com 20 a 40 % de substituição do cimento *Portland* por cinzas volantes de Classe F demonstraram um aumento significativo do endurecimento, tanto inicial como a longo prazo, comparativamente com as preparações tradicionais. A argamassa com 10 % de substituição alcançou o nível de endurecimento do cimento *Portland* puro cerca de 3 dias após e demonstra uma resistência 11 % superior após 28 dias de cura. A argamassa com 40 % de substituição quase alcançou a resistência da argamassa de cimento *Portland* puro após 28 dias de cura.

As argamassas preparadas com cinzas volantes de Classe C tratadas de acordo com o presente método revelaram uma tendência similar no endurecimento. A resistência da argamassa com 20 % de substituição de cimento *Portland* revelou ser superior comparativamente com a argamassa à base de cimento *Portland* puro após apenas 3 dias e ser cerca de 12 % superior após 28 dias de endurecimento.

A medição do tempo de presa dos ligantes com cinzas volantes tratadas e a pasta de cimento *Portland* de referência, utilizando o aparelho Gilmore, foi efetuada segundo a ASTM C 266. Os dados obtidos demonstraram que as pastas de cimento com cinzas volantes tratadas apresentaram um tempo de presa em linha com o do cimento *Portland* de referência: tempo de presa

inicial de 2:20 - 2:40 horas e tempo de presa final de 3:40 - 3:55 horas.

Determinou-se que as cinzas volantes de Classe F e Classe C, misturadas e trituradas com uma preparação de cimento altamente reativa num moinho vibratório, sendo que o moinho apresenta um ciclo de vibração com uma amplitude de 2 a 30 mm e uma frequência de vibração de 800 a 2000 rpm, resultavam numa finura do produto final em que a retenção num crivo de 45 μm é inferior a 5 por cento por peso. Gera-se assim uma modificação da superfície das referidas cinzas volantes, resultando numa amorfização adicional e na adsorção das partículas pela preparação de cimento altamente reativa. Esta modificação produz uma melhoria da reatividade química das cinzas volantes e uma melhoria do desempenho dos compostos que contêm cinzas volantes.

De acordo com uma primeira forma de execução, as referidas cinzas volantes são essencialmente cinzas volantes de Classe F.

De acordo com uma segunda forma de execução, as referidas cinzas volantes são essencialmente cinzas volantes de Classe C.

De acordo com uma terceira forma de execução, as referidas cinzas volantes são essencialmente uma mistura de cinzas volantes de Classe F e Classe C.

De acordo com uma quarta forma de execução, as referidas cinzas volantes são essencialmente uma mistura de cinzas volantes de Classe F, cinzas volantes de Classe C e/ou cinzas volantes de lenhite.

Exemplos

Foram utilizados os seguintes materiais nas experiências descritas em seguida:

Cimento *Portland standard* CEM I 42.5 segundo a EN-197 ou Tipo I segundo a ASTM C 150, cinzas volantes de Classe F e Classe C. A finura das cinzas volantes de Classe F e Classe C caracteriza-se por uma retenção de 21 e 19,5 por cento num crivo de 45 microns, respetivamente.

As referidas cinzas volantes foram misturadas com uma preparação de cimento seco altamente reativa, de acordo com o Fascículo da Patente Europeia N° EP 0696262, e contendo 99 % de cimento *Portland* (CP) e 2 % de cinzas volantes de Classe F. A mistura dos referidos componentes foi realizada numa

misturadora «Tonimix» (fabricada na Alemanha), com uma velocidade de rotação de 280 rpm durante 3 minutos, a fim de obter uma mistura homogénea. O teor de cinzas volantes e da preparação de cimento altamente reativa foi de 95 por cento e 5 por cento por peso, respetivamente.

A trituração e mistura das preparações acima mencionadas foram realizadas num moinho vibratório *Humboldt Palla 20U* (*Humboldt*, Alemanha) com uma amplitude de 10 mm e uma frequência de vibração de 1500 rpm, a fim de obter a finura do produto final, em que a fração de 45 microns foi de cerca de 2,5 por cento por peso.

Segundo os resultados dos testes (ver Quadros 1-2), as cinzas volantes de Classe C e F tratadas de acordo com o presente método demonstraram uma melhoria de desempenho significativa. Tal pode conduzir a um aumento da utilização das cinzas volantes em betão e a um maior nível de substituição do cimento Portland por cinzas volantes no betão. Estes resultados terão um impacto significativo no perfil ambiental do cimento e na indústria do betão.

Quadro 1. Teste de argamassa com cinzas volantes de Classe F

Tipo de cimento	Resistência à compressão, MPa			
	Tempo de cura, dias			
	1	3	7	28
Cimento Portland de referência	10,2	26,5	30,0	38,6
80 % CP + 20 % cinzas volantes*	8,5	25,0	32,5	43,1
60 % CP + 40 % cinzas volantes*	6,4	19,5	24,1	36,2
80 % CP + 20 % cinzas volantes**	6,5	20,0	23,6	35,8
60 % CP + 40 % cinzas volantes**	3,8	15,0	11,7	29,6
*) Cinzas volantes tratadas de acordo com o método apresentado				
**) Cinzas volantes introduzidas na misturadora segundo o método tradicional				

Quadro 2. Teste de argamassa com cinzas volantes de Classe C

Tipo de cimento	Resistência à compressão, MPa			
	Tempo de cura, dias			
	1	3	7	28
Cimento Portland de referência	10,2	26,5	30,0	38,6
80 % CP + 20 % cinzas volantes*	9,5	27,0	35,3	46,2
60 % CP + 40 % cinzas volantes*	7,4	21,5	27,2	38,2
80 % CP + 20 % cinzas volantes**	7,5	22,0	28,3	39,8
60 % CP + 40 % cinzas volantes**	4,8	17,0	19,7	32,6
*) Cinzas volantes tratadas de acordo com o método apresentado				
**) Cinzas volantes introduzidas na misturadora segundo o método tradicional				

Devido a uma redução significativa do teor de clínquer Portland, a implementação de cimentos preparados desta forma poderá reduzir significativamente o nível de dióxido de carbono e outras emissões de gases com «efeito de estufa», com uma redução que poderá ser superior a 50 %, bem como a quantidade de energia necessária para a produção de clínquer Portland.

Lisboa, 22 de Maio de 2012

REIVINDICAÇÕES

1ª – Método de tratamento de cinzas volantes para a preparação de argamassas e betões, **caracterizado pelo facto de**, numa primeira etapa, as cinzas volantes serem intensivamente misturadas com uma preparação de cimento altamente reativa e seca, obtida mediante a mistura de cimento Portland com um micro filer e possivelmente um agente redutor de água e triturando a referida mistura, e pelo facto de, numa segunda etapa, a preparação obtida desta forma ser triturada e misturada num moinho vibratório, a fim de obter a finura do produto final, com uma retenção inferior a 15 por cento por peso num crivo de 45 μm .

2ª – Método de acordo com a reivindicação nº 1, **caracterizado pelo facto de** o referido moinho apresentar um ciclo de vibração com uma amplitude de 2 a 30 mm e uma frequência de vibração de 800 a 2000 rpm.

3ª – Método de acordo com a reivindicação nº 1 ou 2, **caracterizado pelo facto de** a mistura de cinzas volantes e a preparação de cimento altamente reativa conterem cerca de 99 a cerca de 90 por cento de cinzas volantes por peso.

4ª - Método de acordo com a reivindicação nº 1, 2 ou 3, **caracterizado pelo facto de** as referidas cinzas volantes serem essencialmente cinzas volantes de Classe F.

5ª - Método de acordo com a reivindicação nº 1, 2 ou 3, **caracterizado pelo facto de** as referidas cinzas volantes serem essencialmente cinzas volantes de Classe C.

6ª - Método de acordo com a reivindicação nº 1, 2 ou 3, **caracterizado pelo facto de** as referidas cinzas volantes serem essencialmente uma mistura de cinzas volantes de Classe F e Classe C.

7ª - Método 1, 2 ou 3, **caracterizado pelo facto de** as referidas cinzas volantes serem essencialmente uma mistura de cinzas volantes de Classe F, cinzas volantes de Classe C e/ou cinzas volantes de lenhite.

8ª - Método de acordo com a reivindicação nº 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, **caracterizado pelo facto de**, durante o referido de processo de trituração e mistura, ser introduzido um agente redutor de água, sob a forma de pó, numa quantidade de cerca de 0,1 a 0,3 por cento em peso.

9ª - Método de produção de uma mistura de acordo com a

reivindicação nº 7, **caracterizado pelo facto de** as referidas cinzas volantes substituírem o cimento na mistura de cimento e cinzas volantes, a partir de em 20 a cerca de 70 por cento em peso relativamente ao peso total da mistura.

10ª – Método de produção de uma mistura de betão para executar estruturas e elementos em betão, **caracterizado pelo facto de** incluir os procedimentos descritos nas reivindicações 1 a 6 e pelo facto de se misturar as referidas cinzas volantes e a mistura de cimento com areia e/ou agregados de maiores dimensões e água, e possivelmente aditivos de introdução de ar e redutores de água.

Lisboa, 22 de Maio de 2012