República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0610911-0 B1

(22) Data do Depósito: 15/05/2006

(45) Data de Concessão: 13/10/2021

(54) Título: MÉTODO PARA MOAGEM DE PARTÍCULAS USANDO GLICERINA BRUTA

(51) Int.Cl.: B02C 23/06; C04B 22/08; C04B 22/12; C04B 24/02; C04B 24/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2005 US 60/686.803.

(73) Titular(es): GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): LESLIE A. JARDINE; GERARD BLOND; CHARLOTTE PORTENEUVE.

(86) Pedido PCT: PCT US2006018607 de 15/05/2006

(87) Publicação PCT: WO 2006/132762 de 14/12/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/11/2007

(57) Resumo: AUXILIARES DE MOAGEM DERIVADOS DE BIOMASSA. Composições e métodos para aumentar a eficiência de moagem de cimento, escória de cimento, matérias-primas para cimento, e outras partículas inorgânicas. O uso de polióis derivados de biomassa tal como dióis, tróis, ou misturas destes, opcionalmente com um auxiliar de moagem convencional, e melhorador de qualidade de cimento, e/ou redutor de cromo hexavalente, são acreditados fornecerem menos riscos de formação de lama quando comparado com os glicerideos obtidos de fontes de combustível de fóssil.

“MÉTODO PARA MOAGEM DE PARTÍCULAS USANDO GLICERINA BRUTA”

Campo da Invenção

[001]A presente invenção se refere aos métodos e composições pertencendo à moagem de materiais de cimento e cimentícios, tal como clínquer de cimento para produzir cimento, matérias-primas para fabricação de clínquer de cimento, escória de alto-forno, e outros particulados; e, mais particularmente, para o uso em operações de moagem das composições e métodos empregando polióis (por exemplo, dióis, e/ou tri óis) que são derivados da conversão de fontes de biomassa tal como materiais de planta e animais.

Antecedentes da Invenção

[002]No processo de fabricação de cimentos hidráulicos tal como cimento de Portland, uma operação de moagem é empregada para reduzir as partículas de cimento em tamanhos de partículas relativamente menores. Um material de partida esférico chamado "escória", que essencialmente consiste de silicatos de cálcio hidráulicos, aluminatos de cálcio, e aluminoferrito de cálcio, é misturado com quantidades pequenas de gesso e moído em partículas finamente divididas. Como a moagem de escória para produzir o cimento, consome quantidades substanciais de tempo e energia, é prática comum na indústria de cimento empregar auxiliares de moagem que aumentam a eficiência da operação de moagem, desse modo reduzindo a força requerida para moer uma unidade de cimento ou alternativamente, aumentar a produção de cimento para atender às elevadas demandas de cimento. A adição de um auxiliar de moagem permite o moinho moer a escória para um tamanho menor com menos energia proibindo-se a formação de uma camada de material mais fino sobre os meios de moagem e paredes do moinho revestindo-se as superfícies nascentes da clínquer de cimento.

[003]Na Patente U.S. 3.615.785, Moorer e outros propuseram o uso de

dióis solúveis em água para aumentar a eficiência da moagem da escória para produzir cimento hidráulico. Subseqüentemente, na Patente U.S. 4.204.877, Moorer e outros propuseram o uso de tri óis, tal como glicerol, para aumentar a eficiência da operação de moagem da escória.

[004]O termo "glicerol" é freqüentemente empregado alternadamente com os termos "glicerina" e "glicerina". Entretanto, mais apropriadamente falando, o termo "glicerol" se aplica ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, ao mesmo tempo em que os termos "glicerina" e "glicerina" se aplicam aos produtos comerciais purificados normalmente contendo 95% ou mais de glicerol. Uma grande porção do fornecimento comercial de glicerina é produzida esterificando-se gorduras com metanol na produção de ésteres de metila. Os inventores presentes acreditam que tal glicerina tem sido empregada como uma mistura em composições de concreto e cimento, porém até a presente invenção, a glicerina esterificada de gorduras de animal ou planta não foi empregada como um auxiliar de moagem para cimentos, clínquer de cimento, ou outras matérias-primas empregadas para fabricação de cimento.

[005]As glicerinas residuais e brutas obtidas como um subproduto (entretanto não relacionada com a produção de bio-combustível como na presente invenção), foram empregadas previamente para moagem de cimento. Tal mistura de glicerol foi descrita em SU-1604773. Uma poliglicerina bruta derivada do processamento de combustível de fóssil foi previamente empregada por W. R. Grace & Co. -Conn. em formulações aditivas de auxiliares de moagem algumas vezes em 1980. Entretanto, a pureza da glicerina nos termos de nível de glicerol foi cerca de 50%, e desse modo cuidado foi necessário durante a formulação com outros componentes auxiliares de moagem para prevenir a lama. Outros usos de resíduos de glicerina, glicerinas brutas, e glicerinas residuais em aplicações de cimento são descritos em SU-1271843 e SU-1130548. Acredita-se que estes materiais contêm glicerói s de vários pesos moleculares, e a maioria con-

tém sais tal como cloreto de sódio em uma quantidade até 15%. O nível mais elevado de poliglicerinas reduz a eficiência do auxiliar de moagem de glicerinas brutas obtida de tais processos.

Sumário da Invenção

[006]Os presentes inventores descreveram que o uso de polióis, preferivelmente dióis e/ou tri6is de peso molecular baixo que são derivados da conversão de fontes de biomassa ("polióis derivados de biomassa"), fornecem vantagens quando comparado com glicerinas derivadas de fontes de combustível de fóssil em termos de realce da eficiência de processos de moagem onde o cimento, clínquer de cimento, matérias-primas tal como escória de alto-forno, pedra calcária, argila, xisto, areia, e outros, são moídos em tamanhos de partícula mais finos.

[007]Por exemplo, uma glicerina derivada de biomassa preferida é obtida da fabricação de combustível de biodiesel e é adequadamente empregada como um auxiliar de moagem de cimento. Acredita-se que esta glicerina derivada de biomassa forneça uma vantagem para a moagem de cimento e outros materiais, quando comparada com a glicerina derivada de combustíveis de fóssil, porque tem quantidades mais elevadas de glicerol puro. Acredita-se também que ela tenha menos de uma tendência a formar lodo porque é menos provável de ter quantidades prejudiciais de componentes de peso moleculares mais elevado tal como poligliceróis (onde dois ou mais grupos de glicerol são conectados através de ligação de éter).

[008]De uma perspectiva econômica, é freqüentemente vantajoso empregar correntes de custo baixo de moléculas orgânicas polares pequenas como um auxiliar de moagem de cimento. Embora o custo de combustível com base em petróleo seja ainda menos caro para os consumidores do que bio-combustíveis produzidos de materiais de planta e vegetais, glicerina derivada de bio-combustível envolve recursos naturais renováveis, um fato que pode ser bem

mais atraente para fabricação de cimento no futuro próximo.

[009]Acredita-se também que os auxiliares de moagem de cimento de poliol derivado de biomassa da presente invenção inibam o ajuste do pacote das partículas cimentícias e de cimento após a moagem. Em outras palavras, acredita-se também que os polióis derivados de biomassa reduzem a quantidade de energia que poderia ser necessária para iniciar fluxo no cimento, e isto é importante quando descarregando o pó de cimento seco de silos ou caixas de armazenamento, ou após o embarque do cimento em caminhões, barcaças, ou vagões-tremonha ferroviários. Esta tendência ao ajuste do pacote é inibida pela redução na energia da superfície elevada do cimento produzido sob moagem.

[0010]Um método exemplar da invenção desse modo compreende introduzir as partículas inorgânicas (a serem moídas em tamanhos de partícula mais finos) uma composição auxiliar de moagem compreende pelo menos um poliol derivado de biomassa selecionado de dióis, tri óis, ou misturas destes.

[0011]Uma composição auxiliar de moagem preferida da invenção compreende pelo menos 50-95% e mais preferivelmente pelo menos 80% de glicerol nivelado (1,2,3-propanotriol) contido em glicerina derivada de uma fonte de biomassa. Esta composição contendo poliol derivado de biomassa pode ser adicionada separadamente ou junto com um ou mais auxiliares de moagem de cimento convencionais, e/ou um ou mais melhoradores de qualidade de cimento convencionais (por exemplo, agente de controle de hidratação de cimento), e/ou outros aditivo de cimento tal como agentes de redução de cromo hexavalente, e adicionado na operação de moinho de moagem durante, ou antes, da moagem das partículas.

[0012]Outra composição auxiliar de moagem exemplar da invenção compreende (A) um poliol derivado de biomassa, tal como glicerina derivada de produção de bio-combustível; e (B) pelo menos um componente adicional (isto é, aditivo de cimento convencional) selecionado do grupo consistindo em glicol (on-

de o poliol é glicerol); trietanolamina, ácido acético ou sal deste, triisopropanolamina, acetato de sódio, dietanolisopropanolamina, diamina de tetraidroxiletileno, carboidratos, éteres de policarboxilato, agentes de apanhamento de ar, cloreto, nitrito, e nitrato.

[0013]Uma outra composição auxiliar de moagem exemplar da invenção compreende (A) um poliol derivado de biomassa, tal como glicerina derivada de produção de bio-combustível; e (B) pelo menos um aditivo de redução de água. Os aditivos de redução de água exemplares compreendem lignossulfonato (por exemplo, lignossulfonato de cálcio), um condensado de formaldeído de sulfonato de naftaleno, um condensado de formaldeído de sulfonato de melamina, ou mistura destes.

[0014]Toda via ainda uma composição auxiliar de moagem exemplar da invenção compreende (A) um poliol derivado de biomassa, tal como glicerina derivada de produção de bio-combustível; e (B) pelo menos um redutor de cromo hexavalente.

[0015]O uso de polióis brutos derivados de biomassa, tal como glicerina bruta derivada de sebo não comestível ou óleo de soja refinado, por exemplo, pode ter quantidades elevadas de ácidos graxos que poderiam torná-los inadequados para moagem de clínquer de cimento para produzir cimento, porém esta forma particularmente bruta da glicerina é acreditada ser adequada para a moagem de matérias-primas, tal como pedra calcária, argila, xisto, e/ou areia que é empregado para fabricação de escória.

[0016]Em ainda outras composições auxiliares de moagem da invenção, um poliol derivado de biomassa pode ser empregado em combinação com pelo menos um outro aditivo, ou combinação de aditivos, compreendendo um aditivo de cimento convencional, um aditivo de redução de água, e/ou um redutor de cromo hexavalente.

[0017]Os métodos que incorporam as composições acima mencionadas

em operações de moagem, junto com outras vantagens, características, e modalidades da invenção, são descritos em outros detalhes a seguir.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

[0018]O termo "biomassa" significa qualquer material orgânico disponível em uma base renovável, incluindo árvores e cultivos de energia dedicados, alimento agrícola e cultivos de alimento, sobras e resíduos de cultivos agrícolas, sobras e resíduos de madeira, plantas aquáticas, resíduos de animais, resíduos municipais, e outros materiais residuais.

[0019] O termo "bio-combustível" como empregado aqui pode ser empregado alternadamente com o termo "combustível de biodiesel".

[0020]O termo "moagem" deve incluir trituração ou esmigalhamento de partículas para reduzir seu tamanho médio e aumentar a área de superfície por massa de unidade do material. Os métodos da invenção para partículas de moagem incluem o uso de moinhos de bola giratória ou fornos giratórios nos quais as partículas são pulverizadas. Os métodos podem também envolver moinhos que empregam rolos (“rollers”) (cilindros giratórios) para esmagar as partículas. Por exemplo, os rolos podem ser empregados em uma configuração estrita, emparelhada, pela qual as partículas são passadas e esmagadas. Os rolos alternativamente podem ser empregados em uma superfície horizontal, tal como uma mesa circular, na qual um leito de partículas é esmagado quando os rolos são girados sobre a superfície da mesa.

[0021]O termo "partículas" como empregado aqui inclui cimento hidratável e clínquer de cimento que é moído, freqüentemente com gesso e sulfato de cálcio, para produzir cimento hidratável. A presente invenção não somente diz respeito à moagem de escória para produzir cimento, e a moagem de partículas de cimento em partículas ainda mais finas, porém também a moagem das matérias-primas que entram na produção da clínquer de cimento. Tais matérias-primas são comumente conhecidas por incluir calcita, pedra calcária, aragonita,

conchas de mar, marga, limonita, argila, xisto, areia, e bauxita. Veja, por exemplo, Concrete Admixtures, Vance Dodson (Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque, NY 1990), página 4.

[0022]Como previamente mencionado, a presente invenção envolve o uso de polióis derivados da conversão de fontes de biomassa tal como materiais de planta e/ou animal com a finalidade de moagem de partículas inorgânicas em tamanhos de partícula menores.

[0023]Os polióis derivados de biomassa desta invenção podem incluir os dióis solúveis em água tal como etileno glicol, propileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol e tripropileno glicol, misturas de quaisquer ou todos destes glicóis, seus derivados, e produtos de reação formados reagindo-se óxido de etileno e propileno ou polietileno glicóis e polipropileno glicóis com compostos de base de hidrogênio ativo (por exemplo, poliálcoois, ácidos policarboxílicos, poliaminas, ou polifenóis). Os outros glicóis contemplados para uso na presente invenção incluem neopentil glicol, pentanodióis, butanodióis, e tais dióis não saturados como dióis de butina e dióis de buteno. Os mais preferidos são os poliglicóis de etileno e propileno.

[0024]A derivação de polióis de biomassas tem sido obtida em uma escala industrial durante algum tempo. Por exemplo, International Polyol Chemicals, Inc., ("IPCI") começou há duas décadas atrás a focar no novo desenvolvimento de tecnologia de processo químico "verde" para produzir glicóis industriais (tal como etileno glicol, propileno glicol, butanodióis e glicerina) de açúcares de qualquer tipo. Previamente estes produtos vieram principalmente de fontes de petróleo. Em áreas tropicais, tapioca, cana de açúcar, e melado são preferidos. Os açúcares incomuns, tal como lactose, que é um subproduto de soro de fabricação de queijo, é também um candidato de estoque de alimentação potencial. As fibras de planta ou vegetais também podem ser ou enzima ou ácido hidrolisado para açúcares que também podem ser um estoque de alimentação na produ-

ção de glicol. Acredita-se que o processo de IPCI tenha duas etapas básicas: isto é, (1) hidrogenação catalítica contínua de açúcares de glicose ou monômero para sorbitol; e (2) hidrocraqueamento catalítico contínuo de sorbitol para glicóis. Os glicóis resultantes são então normalmente separados através de destilação, e tipicamente empregados no alimento, cosmético, e indústrias farmacêuticas. Os inventores presentes acreditam que tais polióis derivados de biomassa podem ser empregados para realçar a moagem de cimento, clínquer de cimento, matérias-primas tal como escória, e outras partículas em tamanhos de mais finos particulado.

[0025]Outra fonte de biomassa para fornecer polióis para propósitos da invenção é adubo animal. Com 160 milhões de toneladas dele anualmente produzido nos Estados Unidos, a maioria deles rica em componentes de carboidrato, os inventores presentes vêem isto como uma fonte de açúcares de cinco- e seis- carbonos que podem ser convertidos para dióis e/ou tri ois através de qualquer número de meios catalíticos conhecidos. Este processo, certamente, é menos desejável do que empregando estoque de alimentações de biomassa agrícola, tal como resíduos de trigo, que são compreendidos principalmente de carboidrato limpo. O Pacific Northwest National Laboratory ("PNNL"), um U.S. Department of Energy facility em Washington State, tem sido bem sucedido na conversão de resíduos de animais em substâncias químicas, e tem desenvolvido várias abordagens catalíticas para converter outros materiais de biobase de baixo valor para substâncias químicas, tais como os resíduos e subprodutos resultantes do processamento de milho, trigo, batatas e produtos de leiteria. Tais subprodutos, se não em uma forma de diol ou triol, podem ser convertidos em dióis e/ou tri ois, através de métodos conhecidos.

[0026]Os tri ois derivados de biomassa podem ser obtidos dos processos acima, porém o triol mais preferido é glicerol obtido como um subproduto da produção de bio-combustível por causa dos níveis elevados de glicerol, e, como

previamente mencionado, níveis relativamente baixos ou não existentes de poliglicerídeos. Se poliglicerídeos também estão presentes junto com glicerol puro de conversão da fonte de biomassa particular, então os inventores preferem glicerídeos menores sobre aqueles maiores (isto é, diglicerídeos sendo os mais preferidos).

[0027]Os “polióis derivados de bio-combustível” tal como glicerina (que contém glicerol) estão entre os polióis derivados de biomassa preferidos da presente invenção. Os processos para fabricação de bio-combustívels de óleos de planta e/ou animais são conhecidos, e glicerinas brutas úteis como auxiliares de moagem podem ser obtidas como um subproduto direto de tal processo (por exemplo, precipitação). Por exemplo, a transesterificação de óleos de planta e animal para produzir bio-combustíveis é descrita por Demirbas em 'Biodiesel Fuels From Vegetable Oils Via Catalytic and Non- Catalytic Supercritical Alcohol Transesterification And Other Methods: A Survey". Um processo para transesterificação de óleos vegetais ou animais é também descrito no Pedido de Patente Europeu EP 1 505 048 A1 de Thierry Lacome e outros. Uma variedade de fontes de planta e animal, que pode ser empregada para fabricação de bio-combustíveis, pode também estar na literatura.

[0028]A transesterificação é o processo de uso de um álcool (por exemplo, metanol, etanol, butanol) na presença de um catalisador, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, para quebrar a molécula do óleo renovável bruto quimicamente em ésteres de metila ou etila do óleo renovável, com glicerol como um subproduto. O biodiesel, que é feito de ésteres de mono-alquila de ácidos graxos derivados de óleo vegetal ou gordura de animal, pode então ser separado da glicerina, normalmente como um resultado da adição ou presença de sais após a reação de transesterificação (por exemplo, Triblicerídeos + álcool Monoídrico > Glicerina + ésteres de Mono-alquila). A transesterificação pode ser catalisada por álcali, catalisada por ácido, e pode ocorrer em etanol ou metanol.

Demirbas também descreve a formulação de bio-combustível através de saponificação e pirólise com glicerina como um subproduto.

[0029]As glicerinas brutas favorecidas na presente invenção não necessitam necessariamente serem limitadas à derivação de bio-combustível, entretanto. Os inventores presentes acreditam que qualquer glicerol de glicerídeos (glicerol natural) derivado de fontes de planta ou animais através de fabricação de sabão, produção de ácido graxo, e produção de éster graxo pode produzir várias quantidades de glicerina bruta. Entretanto, os presentes inventores acreditam que a produção de éster graxo fornece o nível mais elevado de glicerol; e, portanto as glicerinas, como o subproduto de produção de éster graxo, são mais preferidas. As glicerinas derivadas de produção de éster graxo freqüentemente têm níveis aceitáveis de sais de cloreto (até 15% em peso total) que não são acreditados ser prejudicial ao produto de cimento moído final para propósitos da presente invenção.

[0030]As amostras de glicerina bruta obtida da produção de bio-combustíveis podem ter níveis de pureza até 92% e até mesmo 95% de glicerol, o restante acreditado compreender sais tal como cloreto de potássio e/ou sódio, e desse modo não requer purificação, como é freqüentemente o caso com glicerinas derivadas de combustível de fóssil.

[0031]Nas composições auxiliares de moagem exemplares compreendendo dióis, tri óis, derivados de biomassa, ou mistura destes, tal porção derivada de biomassa deveria ter preferivelmente um peso molecular médio de 50-200. Realmente, se dióis e tri óis são misturados juntos, os presentes inventores acreditam que pode ser possível que a composição seja aplicável como um auxiliar de moagem sobre uma faixa mais ampla em tipos de cimento, por exemplo.

[0032]As composições exemplares da presente invenção desse modo compreendem: (A) pelo menos um diol derivado de biomassa, pelo menos um triol derivado de biomassa, ou uma mistura destes; e (B) pelo menos um compo-

nente auxiliar de moagem convencional tal como um glicol (onde o componente A é um glicerol), trietanolamina, ácido acético ou sais destes, triisopropanolamina, acetato de sódio, dietanolisopropanolamina, diamina de tetraidroxietiletileno, carboidratos, éteres de policarboxilato, agentes de arrastamento de ar, bem como sal de cloreto, sal de nitrito, ou sal de nitrato. Por exemplo, o componente A pode compreender 10-90% ao mesmo tempo em que o componente B compreende 90-10%, todos os percentuais com base no peso da composição.

[0033]Nos métodos de moagem ou composições auxiliares de moagem preferidos da invenção, um poliol derivado de biomassa tal como glicerina bruta derivada de bio-combustível deveria conter preferivelmente um pouco ou nenhuma cinza. A quantidade de cinza deveria ser preferivelmente menor do que 50%, mais preferivelmente menor do que 15%, e mais preferivelmente menor do que 10%. A quantidade de cinza pode ser descrita nos termos de matéria orgânica de não glicerol, ou "MONG," que é um acrônimo para "Não Glicerol Orgânico da Matéria". Acredita-se que MONG inclui ésteres e ácidos graxos, trimetileno glicol (TMG), isto é propano-1,3-diol; água; arsênico; e açúcares.

[0034]Desse modo, uma composição exemplar da presente invenção pode compreender um diol derivado de biomassa (10-90%), um triol derivado de biomassa (90-10%), e um teor de MONG de 0,005-50%.

[0035]Acredita-se que uma glicerina derivada de bio-combustível preferida adequada como um auxiliar de moagem de cimento esteja disponível de World Energy company. Embora a fonte do óleo vegetal ou planta não seja conhecida, a glicerina de World Energy é referida conter os seguintes componentes: glicerina (88%), metanol (0,05%), umidade (8%), teor de ácido graxo total (0,2%), cloreto de sódio (2%), e "cinza" (3%) com um pH de cerca de 6 e teor de sulfato e fosfato cada de cerca de 300 partes por milhões.

[0036]Outra glicerina derivada de bio-combustível preferida está disponível de Imperial Western Products, e acredita-se ser derivada de gordura de frigi-

deira usada. Esta glicerina bruta contém os seguintes componentes: glicerina (91,57-92,19%), metanol (< 0,01%), umidade (4,05-5,77%), uma porção insaponificável (0,056%), e cinza (1,03-1,61%), e uma porção insolúvel de (0,28%).

[0037]Outra glicerina que se acredita ser adequada para propósitos auxiliares de moagem de cimento, derivada da fabricação de sabão, onde a fonte é 85% de talóleo e 15% de óleo de coco, é disponível de Trillium Health Care Products - Perth Soap, e contém os seguintes componentes: glicerina (80%), umidade (12%), cloreto de sódio (8%), e cinza (11%), com um pH de 7-11 e teor de sulfato de cerca de 2500 partes por milhões.

[0038]Um outro aspecto desta invenção é que polióis derivados de biomassa que, por um lado, não podem ser completamente adequados para moagem de clínquer de cimento em cimento hidratável terminado devido ao baixo teor de glicerol, podem ser adequados para operações de moagem ou trituração menos refinadas, tal como onde as matérias-primas tal como calcita, pedra calcária, aragonita, conchas de mar, marga, limonito, argila, xisto, areia, ou bauxita, ou uma mistura de quaisquer destes, são moídas em um moinho ou forno rotativo para produzir a clínquer de cimento. Desse modo, para processos de moagem de "matérias-primas", acredita-se ser adequado empregar um poliol derivado de biomassa disponível do South Texas Blending company que é derivado de sebo não comestível e que compreende aproximadamente 50% de glicerina com o restante acreditado ser um nível elevado de ácidos graxos. Acredita-se que outro poliol derivado de biomassa também esteja disponível de Soy Solutions compreendendo glicerina (51%), metanol (6%), e "MONG" (45%).

[0039]As composições auxiliares de moagem exemplares preferidas da invenção compreendem os seguintes componentes nas faixas de percentual indicados (com base no peso total das composições):

- Modalidade 1: água (10-30%), trietanolamina (10-80%), e glicerina derivada de bio-combustível (10-80%).

• Modalidade 2: água (10-30%), triisopropanolamina (10-80%), e glicerina derivada de bio-combustível (10-80%).

• Modalidade 3: água (0-40%), sulfato de estanho (40-70%), e glicerina derivada de bio-combustível (10-60%).

• Modalidade 4: nitrato de cálcio (20-40%), nitrito de cálcio (15 - 30%), brometo de cálcio (2-5%), glicerina derivada de bio-combustível (2-10%), e água (25-41%).

• Modalidade 5: água (15-65%), sacarose (10-30%), sulfato de éter de laurila (5-15%), e glicerina derivada de bio-combustível (20-40%).

[0040]Em outras composições e métodos exemplares da invenção, o polióis derivados de biomassa (por exemplo, glicerina derivada de bio-combustível) podem ser modificados reagindo-se o poliol (por exemplo, diol tal como glicol ou triol tal como glicerol) com um ácido carboxílico monobásico(por exemplo, ácido acético) para realçar a eficiência da operação de moagem de cimento. Por exemplo, Patente U.S. 4.643.362 de Serafin (possuída pelo administrador comum a este respeito) ensinou que os diésteres formados reagindo-se um poliol, por exemplo, dióis e tróis de mono e polialquila com um ácido carboxílico monobásico (por exemplo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico) são auxiliares de moagem excelentes na moagem de cimentos hidráulicos tal como cimento de Portland. Desse modo, os presentes inventores acreditam que a modificação de Serafin pode também ser empregada para modificar polióis derivados de biomassa da presente invenção, incluindo glicerina derivada de bio-combustível, para obter auxiliares de moagem excelentes.

[0041]Em ainda outras composições e métodos exemplares da invenção, os polióis derivados de biomassa, tal como glicerina derivada de bio-combustível, podem ser substituídos tal como substituindo-se por qualquer dos radicais de álcool (OH), um elemento ou grupo adequado, tal como um dos halógenos ou um grupo de ésteres orgânicos. O conceito de empregar glicerói de substitui-

ção para melhorar a eficiência de moagem de cimento, bem como as propriedades do cimento acabado, foi descrito na Patente U.S. 2.203.809 por Bechtold. Os presentes inventores acreditam que polióis derivados de biomassa tal como dióis e/ou tróis podem ser substituídos empregando o método de Bechtold para fornecer boa eficiência de moagem de cimento. Desse modo, os polióis derivados de biomassa preferidos incluem monocloroidrina de glicerol e outros tipos de compostos de sub-posição de halógeno, éster mono acético de glicerol e outros ésteres correspondentes das séries de tila, propila, butila. O éster mono acético de glicerol é conhecido também como mono-acetina, que tem as formas alfa e beta isoméricas, qualquer uma ou ambas são acreditadas serem adequadas.

[0042]A quantidade de auxiliar de moagem pode variar dentro dos amplos limites, porém preferivelmente 0,001 a 1,0% em peso (de sólidos aditivos) e mais particularmente 0,005 a 0,05% em peso de auxiliar de moagem é empregado, com base no peso dos sólidos minerais (isto é, "sólidos em sólidos" ou "s/s") que são submetidos a moagem. Não há limite superior para quantidade de auxiliar de moagem adicionada, porém, em geral, só aquela quantidade requerida para obter a área de superfície desejada na operação de moinho mais eficiente é adicionada.

[0043]Os auxiliares de moagem de poliol derivado de biomassa da presente invenção são preferivelmente adicionados sozinhos, porém podem também ser adicionados juntos com um ou mais auxiliares de moagem convencionais, como foi mencionado acima, ou com outros aditivos.

[0044]Outras composições e métodos exemplares da invenção também compreendem o uso de pelo menos um poliol derivado de biomassa e pelo menos um agente redutor de cromo hexavalente, incluindo sulfato de ferro, sulfato de estanho, sulfito de sódio, sulfeto de sódio, bisulfeto de sódio, sulfato de hidroxilamina, ditionato de sódio, sulfato de manganês, um aldeído, ou uma mistura destes.

[0045]Em outros métodos e composições auxiliares de moagem exemplares da invenção, pelo menos um (A) poliol derivado de biomassa pode ser combinado com pelo menos um aditivo ou uma mistura de aditivos selecionados de (B) aditivo de cimento convencional, (C) aditivo redutor de água, e/ou (D) aditivo de cromo hexavalente.

[0046]Por exemplo, uma glicerina derivada de bio-combustível pode ser combinada com um aditivo de cimento convencional tal como trietanolamina, triisopropanolamina, ou mistura destes; um aditivo redutor de água tal como um lignossulfonato (por exemplo, lignossulfonato de cálcio), naftalina, condensado de formaldeído de sulfonato, condensado de formaldeído de sulfonato de melamina, ou uma mistura destes; um redutor de cromo hexavalente tal como sulfato de ferro, sulfato de estanho, sulfito de sódio, sulfeto de sódio, bisulfeto de sódio, sulfato de hidroxilamina, ditionato de sódio, sulfato de manganês, um aldeído, ou uma mistura destes; ou qualquer combinação de tais componentes.

[0047]Em outros métodos da invenção, o poliol derivado de biomassa pode ser selecionado tal que seja substancialmente livre de diol, e desse modo possa compreender glicerina derivada de biomassa (tal como glicerina derivada de bio-combustível), e empregado como uma auxiliar de moagem em um moinho bruto para fabricação de clínquer de cimento.

[0048]A descrição precedente é fornecida para propósitos ilustrativos somente, e não pretendida limitar o escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para moagem de partículas **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

introduzir às partículas de clínquer de cimento, partículas de calcário, ou mistura destes, em um moinho de bolas giratório ou um moinho de rolos, através do qual as referidas partículas são moídas, uma composição aditiva aquosa compreendendo:

(A) pelo menos 10% a 90% em peso de uma glicerina bruta derivada da produção de combustível biodiesel compreendendo pelo menos um material orgânico escolhido de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, e metanol, e a referida glicerina bruta derivada compreendendo 1,2,3-propanotriol; e

(B) pelo menos um aditivo de moagem selecionado do grupo consistindo em trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietil-etileno diamina, ácido acético ou sal destes, ou misturas destes;

em que a quantidade da referida glicerina bruta derivada da produção de combustível biodiesel do componente (A) e do referido pelo menos um aditivo de moagem do componente (B) estão presentes na composição aquosa na razão de 90:10 a 10:90 em peso;

o referido aditivo de moagem sendo empregado em uma quantidade de 0,001% a 1,0% com base no peso das partículas de clínquer de cimento, partículas de calcário, ou mistura destes submetidas a referida moagem.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a glicerina bruta compreende ainda cinzas, a referida cinza estando presente com a referida composição aditiva aquosa em uma quantidade que não excede 10% em peso da composição aditiva aquosa.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida glicerina bruta compreende ainda um redutor de cromo hexavalente.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido 1,2,3-propanotriol é reagido com um ácido carboxílico monobásico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido 1,2,3-propanotriol tem um ou mais grupos OH substituídos.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição aditiva aquosa compreende água na quantidade de 10% a 30% e trietanolamina em uma quantidade de 10% a 80%.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição aditiva aquosa compreende água na quantidade de 10% a 30% e triisopropanolamina em uma quantidade de 10% a 80%.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição aditiva aquosa compreende ainda um glicol.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas de clínquer de cimento, partículas de calcário, ou misturas destes, são introduzidas ao ácido acético ou sal deste.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido pelo menos um aditivo de moagem é trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietileno diamina, ou uma mistura destes.