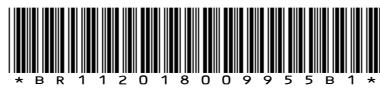




República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112018009955-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 14/11/2016**

**(45) Data de Concessão: 02/08/2022**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA MODIFICAR UMA COMPOSIÇÃO CIMENTÍCIA E MÉTODO PARA TRATAR PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO

**(51) Int.Cl.:** C04B 2/02; C04B 2/06; C04B 2/10; C04B 22/06; C01F 11/02; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 16/11/2015 US 62/255,657.

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

**(72) Inventor(es):** BYONG-WA CHUN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2016061855 de 14/11/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/087326 de 26/05/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 16/05/2018

**(57) Resumo:** INÍCIO ADIADO DE HIDRATAÇÃO DE CAL VIVA. A presente invenção fornece composições e métodos em relação a controlar o início da hidratação de um óxido de metal alcalino terroso tal como óxido de cálcio, compreendendo aquecer um óxido de metal alcalino terroso inorgânico até as temperaturas de sub-calcinação na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, um ácido amino-carboxílico, um ácido hidroxicarboxílico ou uma mistura destes. Partículas tratadas preferidas compreendem pelo menos 40 % e mais preferivelmente pelo menos 80 % por peso seco de óxido de cálcio que é aquecido na presença de ácido ascórbico e um amido. Partículas tratadas da presente invenção manifestam um comportamento de adiamento de indução da hidratação surpreendente e inesperado como demonstrado através do teste calorimétrico.

**"COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA MODIFICAR UMA COMPOSIÇÃO CIMENTÍCIA E MÉTODO PARA TRATAR PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO"**

**Campo da Invenção**

[001] Esta invenção refere-se ao tratamento de materiais de óxido de metal alcalino terroso, e, mais particularmente, às partículas de óxido tratadas feitas aquecendo-se óxido de metal alcalino terroso precursor, tal como óxido de cálcio, em uma faixa de temperatura específica abaixo da temperatura de calcinação na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, ácido amino-carboxílico, ácido hidroxicarboxílico ou mistura destes.

**Fundamentos da Invenção**

[002] Óxido de cálcio ou "cal viva" é um agente expansivo e agente de liberação de calor conhecidos usados em cimentos e concretos. A reação de hidratação de óxido de cálcio é rápida, altamente exotérmica, difícil de controlar, tal que suas aplicações são limitadas devido a um perfil de hidratação drástico e intenso. A reação de hidratação de óxido de cálcio pode ser consideravelmente atenuada pelo processamento de calcinação, *por exemplo*, a Patente US 4.354.877 de Kawano *et al.*, através da qual a combustão do óxido de cálcio é feita em temperaturas muito altas em torno de 1400 °C. A fabricação de cal viva dura-queimada é difícil; e poucos produtos parecem estar comercialmente disponíveis.

[003] Na Patente US 4.565.579, Fujioka *et al.* ensina combinar fluoreto de cálcio com óxido de cálcio e hidratar agentes retardadores, e aquecer esta composição a uma temperatura de cerca de 800 °C a 1400 °C. Esta composição química destina-se a quebrar "suavemente" rochas ou massas de concreto à parte.

[004] Embora seja possível encontrar óxido de cálcio listado como um agente expansor para o uso em concreto e outros materiais cimentícios, não é surpreendente encontrar outros agentes de expansão, tais como óxido de magnésio ou sulfoaluminato de cálcio, como mais preferidos devido a seus perfis de hidratação

menos intensivos. *Veja, por exemplo, a Patente U.S. Nº 8.277.556 de Neal S. Berke et al.* (propriedade do cessionário comum desta), na coluna 11, linhas 56-59.

[005]Com respeito às composições de cimento contendo cal viva, sabe-se que usar retardadores comuns (por exemplo, derivados de ácido carboxílico, ácido hidroxílico, ácido cetocarboxílico, açúcares, álcool de açúcar) para adiar a reação de hidratação (coagulação e endurecimento) do cimento a um tempo que é subsequente à reação de hidratação da cal viva, *Veja, por exemplo, Publicação Japonesa Nº 200236364.* Entretanto, como será demonstrado pelo presente inventor em seguida, o uso de retardadores convencionais atenua o perfil exotérmico global de óxido de hidratação de cálcio, sem realizar o controle sobre o início de hidratação (por exemplo, iniciação da reação).

[006]O presente inventor acredita que uma nova composição e método para controlar a indução de hidratação de óxido de cálcio é necessária.

#### Sumário da Invenção

[007]A presente invenção refere-se a controlar a hidratação de óxido de metal alcalino terroso, e particularmente óxido de cálcio em modalidades preferidas, adiar o início de hidratação das partículas de óxido tratadas quando misturadas com água. O método descrito aqui é especialmente adequado para óxido de cálcio, assim como misturas de óxido de cálcio e óxido de magnésio onde uma reação de hidratação menos intensa combinada é desejada. Modalidades preferidas da invenção compreendem partículas tendo pelo menos 40 % de óxido de cálcio com base no peso seco total, e mais preferivelmente pelo menos 80 %, e ainda até 100 % em peso de óxido de cálcio (o peso percentual sendo baseado na porção inorgânica das partículas).

[008]Uma composição exemplar da presente invenção compreende: partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas feitas aquecendo-se as partículas de óxido de metal alcalino terroso precursoras compreendendo óxido de cálcio, óxido

de magnésio ou mistura destes, em uma quantidade de 40 % a 100 % com base no peso seco total da porção inorgânica das partículas, a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C (e mais preferivelmente 250 °C a 500 °C), por um período de 15 a 300 minutos (e mais preferivelmente 20 a 200 minutos) na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, ácido amino-carboxílico, ácido hidroxicarboxílico ou uma mistura destes. Mais preferido é o uso de partículas precursoras tendo pelo menos 50 % e até 80 % ou mais de óxido de cálcio (com base no peso seco total de porção inorgânica de partículas). A presente invenção também fornece um método para tratar partículas de óxido metal alcalino terroso compreendendo o tratamento por aquecimento descrito acima.

[009]A presente invenção também fornece composições cimentícias contendo aglutinante de cimento e as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas descritas acima assim como os métodos para modificar ou colocar as composições cimentícias incorporando-se as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas descritas acima.

[010]Assim, um método exemplar compreende misturar as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas descritas acima na forma de pó seco em Cimento Portland Comum (também preferivelmente na forma de pó seco). Quando misturada com água em quantidade suficiente para hidratar as partículas tanto de cimento quanto de óxido, esta mistura cimentícia hidráulica pode ser vertida, bombeada (por exemplo, através de mangueiras longas), ou pulverizada no local e deixada endurecer no local. O início controlado de hidratação nas partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas fornece flexibilidade de operação para a aplicação da composição cimentícia.

[011]Outros benefícios e vantagens da invenção são descritos em mais detalhes em seguida.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[012]Uma apreciação dos benefícios e características da invenção pode ser mais facilmente compreendida através da consideração da descrição escrita de modalidades preferidas em conjunção com os desenhos, em que

[013]a Fig. 1 é uma ilustração gráfica de comportamento calorimétrico (J/g, calor acumulado) de várias amostras de hidratação de óxido de metal alcalino terroso (por exemplo, óxido de cálcio) com o passar do tempo, em que é mostrado que apenas o óxido de cálcio tratado do acordo com ensinamentos da presente invenção (por exemplo, aquecimento em faixa de sub-calcinação específica na presença de ácido aspártico) demonstra um apreciável atraso na iniciação ou início de hidratação (por exemplo, depois que o óxido de cálcio é misturado com água em quantidade suficiente para hidratar o óxido de cálcio) durante os 250 minutos iniciais a 21 °C logo após a mistura com água; e

[014]a Fig. 2 é uma ilustração gráfica de comportamento calorimétrico (W/g, fluxo de calor de hidratação) de óxido de cálcio dos Exemplos 2 a 4 com o passar do tempo a 45 °C.

[015]A Fig. 3 é uma ilustração gráfica de comportamento calorimétrico (W/g, fluxo de calor de hidratação e J/g, hidratação calor acumulado) de óxido de cálcio do Exemplo 5 com o passar do tempo a 21 °C.

[016]A Fig. 4 é uma ilustração gráfica de comportamento de retração e expansão de argamassa de cimento contendo o óxido de cálcio do Exemplo 5 numa quantidade variada, % em peso do cimento.

#### Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

[017]A presente invenção refere-se a métodos e composições para tratar partículas de óxido metal alcalino terroso. As partículas tratadas são particularmente úteis para modificar cimento, alvenaria, argamassa, concreto projetado, concreto e outras composições cimentícias hidratáveis, opcionalmente com misturas químicas tais como plasticizadores ou superplasticizadores.

[018]A presente invenção também refere-se a composições cimentícias hidratáveis compreendendo as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas (por exemplo, pelo menos 40 % a 100 % de óxido de cálcio, óxido de magnésio ou combinação destes em uma quantidade com base no peso seco total de porção inorgânica das partículas; e, mais preferivelmente, pelo menos 50 % por peso seco total de óxido de cálcio com base em porção inorgânica das partículas), um aglutinante de cimento, agregados, e opcionalmente incluindo agente redutor de retração (SRA) e dispersantes de cimento tais como plasticizadores ou superplasticizadores.

[019]O termo “cal viva” é usado aqui para referir-se a óxido de cálcio (CaO) que é o mais preferido das partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas do acordo com a presente invenção.

[020]Uma das características mais notáveis das composições de partículas de óxido de metal alcalino terroso tratadas da presente invenção é o único início de hidratação retardado (adiamento do assim chamado “período de indução”), que é diferente do comportamento de agentes retardadores convencionais tipicamente usados para óxidos ou cimentos.

[021]Além disso, a presente invenção permite controlar o período de indução ajustando-se simplesmente a quantidade dos materiais orgânicos usados durante o aquecimento de partículas de óxido metal alcalino terroso precursoras (pré-tratadas), o tempo de tratamento térmico ou ambos.

[022]O termo “cimento”, tal como aqui usado, inclui cimento hidratável e cimento Portland que é produzido pulverizando-se clínquer consistindo em silicatos de cálcio hidráulicos e uma ou mais formas de sulfato de cálcio (por exemplo, gipsita) como um aditivo. Tipicamente, o cimento Portland é combinado com um ou mais materiais cimentícios suplementares, tais como cimento Portland, cinza volante, escória granulada de alto-forno, calcário, pozolanas naturais ou misturas destes, e fornecido como uma mistura. O termo “cimentício” refere-se a materiais que

compreendem cimento Portland ou que funcionam como um aglutinante para unir agregados finos (por exemplo, areia), agregados grosseiros (por exemplo, brita, rocha, cascalho) ou misturas destes.

[023]O termo “hidratável” destina-se a referir-se a cimento ou materiais cimentícios que são endurecidos por interação química com água. Clíquer de cimento Portland é uma massa parcialmente fundida composta principalmente de silicatos de cálcio hidratáveis. Os silicatos de cálcio são essencialmente uma mistura de silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  “C<sub>3</sub>S” em química de cimento) e silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , “C<sub>2</sub>S”) em que o primeiro é a forma dominante, com menor quantidade de aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , “C<sub>3</sub>A”) e aluminoferrita tetracálcica ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , “C<sub>4</sub>AF”). Veja, por exemplo, Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque NY 1990), página 1.

[024]O termo “concreto” será usado aqui geralmente para referir-se a uma mistura cimentícia hidratável compreendendo água, cimento, areia, usualmente um agregado mais grosso tal como brita, rocha ou cascalho, e misturas químicas opcionais.

[025]Uma composição exemplar da presente invenção comprehende partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas sendo tratadas aquecendo-se as partículas precursoras compreendendo 40 a 100 por cento por peso seco total de óxido de cálcio, óxido de magnésio ou mistura destes (com base no peso seco total de porção inorgânica das partículas), a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C por um período de 20 a 300 minutos, na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, um ácido amino-carboxílico, um ácido hidroxicarboxílico ou mistura destes.

[026]Em uma modalidade preferida, as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas comprehendem pelo menos 50 por cento por peso seco total de óxido de cálcio (CaO) e mais preferivelmente pelo menos 80, e mais preferivelmente pelo

menos 90 % e até 100 % com base no peso seco total de porção inorgânica das partículas. As partículas são mais preferivelmente aquecidas na faixa de 250 °C a 500 °C. Partículas preferidas da presente invenção têm um início de hidratação adiado ou retardado de pelo menos 30 minutos depois que as partículas são misturadas com água (em uma quantidade suficiente para iniciar a hidratação); e, mais preferivelmente, elas têm um início de hidratação adiado (ou indução) de pelo menos 60 minutos após a mistura com água de hidratação.

[027]Quando as partículas precursoras são aquecidas na presença de um carboidrato, o carboidrato preferido é um amido. Também é preferido que o amido seja um amido refinado pré-gelatinizado selecionado de milho, tapioca, trigo, arroz, batata, batata doce, sagu e amidos de feijão (tais como feijão-mungo). É possível que outras fontes vegetais possam ser usadas para obter o amido.

[028]Quando as partículas precursoras são aquecidas na presença de um ácido amino-carboxílico, é preferido que o ácido amino-carboxílico seja selecionado a partir do grupo consistindo em ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, alanina, fenilalanina, metionina, serina e treonina. Preferido é ácido aspártico, e mais preferido é ácido aspártico em combinação com um amido refinado pré-gelatinizado. Em outras modalidades exemplares, o ácido aspártico pode ser compreendido de pelo menos 80 por cento com base em peso total de ácido aspártico de ácido L-aspártico, embora os presentes inventores acreditam que as formas tanto de ácido D-aspártico e ácido L-aspártico possam ser usadas individualmente ou em combinação com resultados satisfatórios.

[029]Quando as partículas precursoras são aquecidas na presença de um ácido hidroxicarboxílico, o ácido hidroxicarboxílico preferido é ácido cítrico.

[030]A quantidade total de um ou mais materiais orgânicos a serem aquecidos com as partículas de óxido metal alcalino terroso, seja carboidrato, ácido amino-carboxílico, ácido hidroxicarboxílico ou mistura destes, pode estar na faixa de 0,5 % a

20 % por peso seco com base no peso seco total das partículas de óxido metal alcalino terroso a serem tratadas.

[031]A presente invenção também fornece composições cimentícias compreendendo um aglutinante cimentício hidratável (por exemplo, Cimento Portland Comum, uma pozolana ou mistura destes, como previamente descrito acima nesta seção detalhada) em combinação com as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas como aqui descrito. Por exemplo, a composição cimentícia pode ainda incluir opcionalmente um agregado e pelo menos uma mistura química, tal como um agente redutor de retração (SRA), um mistura de plasticizador ou superplasticizador para permitir a composição de cimento, argamassa ou concreto ser bombeada através uma mangueira e/ou bocal, de modo que, por exemplo, possa ser colocada vários andares acima do nível do solo, ou, como outro exemplo, de modo que possa ser aplicada por pulverização na maneira de concreto projetado como um revestimento de túnel ou outra camada de material de construção.

[032]A presente invenção fornece ainda um método para modificar uma composição cimentícia compreendendo: misturar um aglutinante cimentício hidratável, agregado opcional e/ou mistura química, e as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas conforme descrito aqui acima. Em outras modalidades exemplares, as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas são misturadas como um pó seco no aglutinante cimentício que também é um pó seco, ou, alternativamente, as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas podem ser misturadas em uma pasta ou pasta fluida cimentícia. Alternativamente, as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas podem ser misturadas em uma pasta fluida cimentícia compreendendo o aglutinante cimentício que é misturado com água, e estas podem ser opcionalmente usadas com agregado e uma mistura plasticizadora química e bombeadas através de uma mangueira para um local onde a composição cimentícia é vertida ou pulverizada no local e deixada endurecer no local.

[033]Um método exemplar da presente invenção para tratar óxido de metal alcalino terroso compreende: aquecer as partículas precursoras compreendendo pelo menos 40 a 100 por cento por peso seco total de óxido de cálcio, óxido de magnésio ou mistura destes, a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C por um período de 20 a 300 minutos, na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, um ácido amino-carboxílico, um ácido hidroxicarboxílico ou uma mistura destes. Em uma modalidade preferida, as partículas tratadas contêm óxido de cálcio, óxido de magnésio ou mistura destes em quantidade de 70 % a 100 % por peso seco total de porção inorgânica das partículas.

[034]Considera-se que uma ou mais misturas químicas para modificar concreto ou argamassa podem ser usadas nos métodos e composições da presente invenção para modificar materiais cimentícios com que as partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas são combinadas. Estas misturas químicas podem incluir, sem limitação, uma mistura redutora de retração (tal como comercialmente disponível sob as marcas Eclipse® e Tetraguard®, por exemplo, assim como outros produtos de SRA à base de glicol), misturas redutoras de água (tais como lignina sulfonato, naftaleno sulfonato formaldeído condensado (NSFC), melamina sulfonato formaldeído condensado (MSFC), polímeros em pente policarboxilato (contendo grupos óxido de alquileno tais como grupos “EO” e/ou “PO”), gliconato e semelhantes); misturas retardadoras de endurecimento; misturas aceleradoras de endurecimento; agentes de arrastamento de ar; agentes de desarrastamento de ar (antiespumantes); agentes ativos de superfície; e combinações de qualquer um dos anteriores.

[035]Das misturas de concreto ou argamassa convencionais, os polímeros do tipo EO-PO, que possuem grupos óxido de etileno (“EO”) e/ou óxido de propileno (“PO”) e grupos policarboxilato, são preferidas. Dispersantes de cimento considerados para o uso nos métodos e composições da invenção incluem polímeros EO-PO e polímeros em pente EO-PO, conforme descrito, por exemplo, nas Patentes US

6.352.952 B1 e 6.670.415 B2 de Jardine *et al.*, que mencionaram os polímeros ensinados na Patente US 5.393.343 (GCP Applied Technologies, Inc.). Estes polímeros estão disponíveis por GCP Applied Technologies Inc., 62 Whittemore Avenue, Cambridge, Massachusetts, EUA, sob a marca federalmente registrada ADVA®. Outro polímero dispersante de cimento exemplar, também contendo grupos EO/PO, é obtido pela polimerização de anidrido maleico e um polialquíleno etilenicamente polimerizável, como ensinado na Patente US 4.471.100. Além disso, os polímeros dispersantes de cimento contendo grupos EO/PO são ensinados na Patente US 5.661.206 e na Patente US 6.569.234. A quantidade de tais dispersantes de cimento de policarboxilato usados dentro de concreto pode ser de acordo com o uso convencional (por exemplo, 0,05 % a 0,25 % com base no peso de polímero ativo em relação ao peso do material cimentício).

[036]Composições exemplares da presente invenção podem compreender, além das partículas de óxido metal alcalino terroso tratadas e aglutinante cimentício, pelo menos uma mistura química selecionada do grupo de agente redutor retração (SRA), agentes redutores de água (por exemplo, lignina sulfonato, naftaleno sulfonato formaldeído condensado (NSFC), melamina sulfonato formaldeído condensado (MSFC), polímeros em pente policarboxilato (contendo grupos óxido de alquíleno tais como grupos “EO” e/ou “PO”), gliconato e semelhantes); retardadores de endurecimento; aceleradores de endurecimento; antiespumantes; agentes de arrastamento de ar; agentes ativos de superfície; e misturas destes.

[037]Embora a divulgação seja aqui descrita usando um número limitado de modalidades, estas modalidades específicas não se destinam a limitar o escopo da divulgação conforme aqui descrito e reivindicado de outro modo. O exemplo seguinte é fornecido como uma ilustração específica de modalidades da divulgação reivindicada. Deve ser entendido que a invenção não está limitada aos detalhes específicos apresentados no exemplo.

### Exemplo 1

[038]Tratamento de Óxido de Cálcio Usando Ácido Aspártico. 200 gramas de óxido de cálcio (cal viva) (comercialmente disponível sob a marca PetroCal® OS100, Mississippi Lime Co., St. Louis, MO) foram colocados em um frasco separável de 500 mL equipado com um agitador mecânico com pudlagem de aço inoxidável, entrada de gás, saída de gás com borbulhador e uma manta de aquecimento com controle de temperatura. A temperatura da manta de aquecimento foi controlada com o termopar colocado entre a manta de aquecimento e o frasco. Dois gramas de ácido DL-aspártico (comercialmente disponível da Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO) foram adicionados ao frasco contendo a cal viva. A mistura de pó de cal viva foi mecanicamente misturada sob fluxo lento de gás CO<sub>2</sub>. O gás CO<sub>2</sub> foi borbulhado em água antes da introdução no frasco. A temperatura da manta de aquecimento foi controlada a 270 °C. A mistura de pó foi misturada e aquecida por aproximadamente 30 minutos. Depois de 25 a 30 minutos de aquecimento, o comportamento exotérmico foi observado. A temperatura real do pó no frasco foi mais alta que a temperatura definida de 270 °C, acredita-se estar na faixa de 300 a 350 °C. O pó esbranquiçado tornou-se levemente rosado depois da reação. Depois que foi deixado arrefecer, o pó foi transferido para um recipiente e submetido ao estudo de hidratação.

[039]Medição de Hidratação de Óxido de Cálcio Tratado. As partículas de cal viva tratadas obtidas foram submetidas ao estudo calorimétrico de forma que o seu comportamento de hidratação pôde ser analisado com o passar do tempo. Um calorímetro, um dispositivo CALMETRIX I-Cal 8000™, foi usado para esta análise. 2 gramas de amostras foram misturados com 1 mL de água saturada com cal. A pasta fulida foi misturada prontamente e colocada em um calorímetro a uma temperatura de 21 °C. Para comparação, uma composição de cal viva (designada “OS100”) que não é tratada de acordo com a presente invenção, uma cal viva combinada com um retardador (ácido cítrico), mas não tratada termicamente de acordo com a presente

invenção, e uma cal viva que foi aquecida (apenas) com gás dióxido de carbono úmido, mas não tratada de outro modo de acordo com todos os ensinamentos da invenção também foram medidas.

[040]Conforme mostrado na Fig. 1, os resultados calorimétricos antecedentes são representados em função do comportamento exotérmico com o passar do tempo. A cal viva tratada de acordo com os ensinamentos da presente invenção mostra claramente uma indução de hidratação adiada distintiva (em outras palavras, a iniciação da atividade exotérmica foi adiada conforme mostrado por toda a porção inferior da curva de temperatura movida visivelmente para a direção direita do gráfico). Por outro lado, o uso de ácido cítrico que foi meramente adicionado, mas não usando tratamento térmico, não adiou o início da hidratação, mas meramente reduziu a hidratação.

### Exemplo 2

[041]Tratamento de Óxido de Cálcio Usando Amido. 200 gramas de cal viva (PetroCal® OS100, Mississippi Lime Co., St. Louis, MO) foram misturados com 8 gramas de amido (Ultra-Sperse®, National Starch Food Innovation, Bridgewater, NJ) e 1,5 gramas de agente de fluxo de sílica precipitada (W. R. Grace & Co., Columbia, MD). O pó foi colocado em um frasco separável de 500 mL equipado com um agitador mecânico com pudlagem de aço inoxidável, termopar e uma manta de aquecimento com controle de temperatura. A temperatura da manta de aquecimento foi controlada com o termopar colocado no frasco, de modo que a temperatura do pó foi medida diretamente. A mistura de pó foi mecanicamente misturada. A temperatura foi ajustada a 310 °C. Depois de aproximadamente 30 minutos, o comportamento exotérmico foi observado. Dentro do frasco, a temperatura foi aumentada acentuadamente para 340 °C. A temperatura diminuiu lentamente a 310 °C. O aquecimento foi interrompido 30 minutos depois do tempo de pico de aquecimento. 205,6 gramas de pó levemente acastanhado foram recuperados do frasco e submetidos à medição de hidratação por

calorimetria isotérmica.

[042]A calorimetria isotérmica foi realizada a 45 °C para acelerar o teste. Dois gramas do pó tratado obtido foram completamente misturados com 1 mL de água de cal saturada contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,2 %) e prontamente transferidos para um calorímetro isotérmico e a medição foi iniciada. A Fig. 2 indica que o pico do fluxo de calor de hidratação do material do Exemplo 2 é retardado por pelo menos 200 minutos após o pó tratado ter sido misturado com água a 45 °C.

### Exemplo 3

[043]Tratamento de Óxido de Cálcio Usando Ácido Cítrico. 200 gramas de cal viva (PetroCal® OS100, Mississippi Lime Co., St. Louis, MO) foram misturados com 8 gramas de ácido cítrico anidro (comercialmente disponível a partir de Jungbunzlauer Inc., Newton, Massachusetts, EUA) e 1,4 gramas de agente de fluxo de sílica precipitada (W. R. Grace & Co., Columbia, Maryland, EUA). O tratamento foi realizado conforme descrito no Exemplo 2. Depois de aproximadamente 17 minutos, a temperatura atingiu 230 °C e o comportamento exotérmico foi observado. Dentro de 10 minutos, a temperatura atingiu 330 °C. A temperatura reduziu lentamente e aquecimento foi interrompido 15 minutos após o pico de temperatura ter sido atingido. A mistura foi interrompida 35 minutos depois que o aquecimento foi interrompido. 207 gramas de pó levemente descolorido foram recuperados do frasco e submetidos à medição de hidratação por calorimetria isotérmica.

[044]A calorimetria isotérmica foi realizada a 45 °C para acelerar o teste. Dois gramas do pó tratado obtido foram completamente misturados com 1 mL de água de cal saturada contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,2 %) e prontamente transferidos para o calorímetro isotérmico, e a medição foi iniciada. A Fig. 2 indica que o pico do fluxo de calor de hidratação do material do Exemplo 3 é retardado por pelo menos 160 minutos ou mais após o pó tratado ter sido misturado com água a 45 °C.

[045]Neste exemplo, também é notável que quando o ácido cítrico é misturado

com cal viva, o ácido cítrico funciona como retardador simples em que diminui a velocidade da reação de hidratação (Fig. 1); mas quando usado em combinação com o tratamento térmico controlado de acordo com a presente invenção, o ácido cítrico proporcionou um retardamento distinto no início da hidratação, e isto foi bastante surpreendente e inesperado.

#### Exemplo 4

[046]Tratamento de Óxido de Cálcio (cal viva) Usando Ácido Aspártico e Amido. 201 gramas de cal viva (comercialmente disponível como PetroCal® OS100) foram misturados com 8,1 gramas de amido (comercialmente disponível como Ultra-Sperse®, National Starch Food Innovation, Bridgewater, NJ), 4,0 gramas de ácido L-aspártico (Ajinomoto North America, Raleigh, NC) e 1,1 gramas de agente de fluxo de sílica precipitada (comercialmente disponível a partir de W.R. Grace & Co., 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland, EUA).

[047]O tratamento térmico foi realizado conforme descrito no Exemplo 2. Depois de aproximadamente 21 minutos, a temperatura atingiu a 225 °C e o comportamento exotérmico foi observado. Dentro de 10 minutos, a temperatura atingiu 340 °C. A temperatura reduziu lentamente e o aquecimento foi interrompido depois de 20 min a partir do tempo de pico da temperatura. Mistura continuada por mais 22 minutos. 209 gramas de pó levemente acastanhado foram recuperados do frasco e submetidos à medição de hidratação por calorimetria isotérmica (por exemplo, usando um grande dissipador de calor para isolar o teste das flutuações ou efeitos de temperatura devido às mudanças na ventilação ou aquecimento ambiente, fechando portas, transuentes, etc.).

[048]A calorimetria isotérmica foi realizada a 45 °C para acelerar o teste. Dois gramas do pó tratado obtido foram completamente misturados com 1 mL de água de cal saturada contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,2 %) e prontamente transferidos para o calorímetro isotérmico, e a medição foi iniciada. A Fig. 2 indica que o pico do fluxo de calor de

hidratação do material do Exemplo 4 é retardado ainda por cerca de 200 min a 45 °C.

#### Exemplo 5

[049]O tratamento de Óxido de Cálcio Usando Ácido Aspártico. 350 gramas de óxido de cálcio (cal viva) (comercialmente disponível sob a marca PetroCal® OS100, Mississippi Lime Co., St. Louis, MO) foram colocados em frasco separável de 500 mL equipado com um agitador mecânico com pudlagem de aço inoxidável, entrada de gás, saída de gás com borbulhador, e uma manta de aquecimento com controle de temperatura. A temperatura da manta de aquecimento foi controlada com termopar colocado entre a manta de aquecimento e o frasco. Sete gramas de ácido DL-aspártico (comercialmente disponível a partir de Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO) e 3,5 gramas de agente de fluxo de sílica precipitada (comercialmente disponível a partir de W.R. Grace & Co., 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland, EUA) foram adicionados ao frasco contendo a cal viva. A mistura de pó de cal viva foi mecanicamente misturada a 800 rpm. A temperatura da manta de aquecimento foi controlada a 340 °C. Aquecimento continuado por 2 horas. Comportamento exotérmico rápido foi observado durante o período conforme mencionado nos exemplos anteriores. Agitação foi continuada por mais 30 minutos. A temperatura desceu em torno de 200 a 250 °C. Depois, o frasco foi tomado a partir da manta de aquecimento e resfriado por mais 20 minutos. A temperatura do pó desceu em torno de 50 °C. O pó esbranquiçado torna-se levemente rosado depois da reação. O pó foi transferido para um recipiente e submetido ao estudo de hidratação e retração de argamassa de cimento.

[050]A calorimetria isotérmica foi realizada a 21 °C. Dois gramas do pó tratado obtido foram completamente misturados com 1 mL de água de cal saturada contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,2 %) e prontamente transferidos para o calorímetro isotérmico, e a medição foi iniciada. A Fig. 3 indica que o calor de hidratação do material do Exemplo 5 é retardado por 500 a 600 min

[051]Medição de Retração de Argamassa de Cimento com Óxido de Cálcio Tratado. A cal viva tratada obtida foi servida para teste de retração de argamassa. Argamassa de cimento foi preparada misturando-se uma areia EN ensacada (1350 gramas), Cimento Portland Comum Tipo I/II (533 gramas) e água (240 gramas) com redutor de água de alta faixa de policarboxilato, HRWR, (polímero ativo a 0,06 % em peso em peso de cimento). Cinco % em peso da cal viva tratada (26,65 gramas) foram adicionados ao cimento. A mistura de “4-3-2 minutos” - mistura de 4 minutos, descanso de 3 minutos e mistura de 2 minutos adicionais - foi utilizada para preparar a argamassa. O HRWR foi adicionado à água de mistura. Teste de retração foi realizado de acordo com ASTM C157/C157M-08, com a exceção de que os espécimes de argamassa não estavam sujeitos ao procedimento de cura de 28 dias. Os espécimes foram embebidos em água saturada com cal apenas nos primeiros 30 min após terem sido desmoldados em 24 horas. Os espécimes foram armazenados sob condição ambiental de laboratório (armazenamento de ar) por 13 dias para a medição de retração. A mudança de comprimento dos espécimes foi calculada de acordo com ASTM C157/157M. A Fig. 4 indica que a adição do material do Exemplo 5 reduz a retração da argamassa de cimento.

[052]Os princípios, modalidades preferidas e modos de operação da presente invenção foram descritos na especificação antecedente. A invenção que se destina ser aqui protegida, entretanto, não deve ser interpretada como limitada às formas particulares divulgadas, uma vez que estas devem ser consideradas como ilustrativas em vez de restritivas. Os técnicos habilitados podem fazer variações e mudanças com base na especificação antecedente sem se afastar do espírito da invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende: partículas de óxido de metal alcalino terroso tratadas por aquecimento das partículas de óxido de metal alcalino terroso precursoras compreendendo 40 a 100 por cento por peso seco total de óxido de cálcio, ou mistura de óxido de cálcio e óxido de magnésio, a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C, por um período de 20 a 300 minutos, na presença de um material orgânico compreendendo um carboidrato, ácido amino-carboxílico, ou mistura destes.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as partículas de óxido de metal alcalino terroso tratadas compreendem pelo menos 50 por cento, preferivelmente pelo menos 80 a 100 por cento, por peso seco total de óxido de cálcio com base no peso seco total de partículas; e as partículas tratadas são tratadas por aquecimento a 250 °C a 500 °C por 20 a 200 minutos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o óxido de cálcio tratado ou partículas ou mistura tratada de partículas de óxido de magnésio e de óxido de cálcio, depois da conclusão do aquecimento a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C, por um período de 20 a 300 minutos, na presença do material orgânico, quando misturados com a água em quantidade suficiente para iniciar a hidratação, têm início de hidratação retardado de pelo menos 30 minutos quando as partículas são misturadas com água, em comparação com mistura de partículas de óxido de magnésio e óxido de cálcio, ou óxido de cálcio idêntico(a) que não foi submetido(a) ao aquecimento na dita faixa de temperatura, como definida na reivindicação 1.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as partículas precursoras são aquecidas na presença de carboidrato, e o carboidrato é um amido.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo

fato de que as partículas precursoras são aquecidas na presença de um ácido amino-carboxílico selecionado do grupo consistindo em ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, alanina, fenilalanina, metionina, serina, e treonina.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as partículas precursoras são aquecidas na presença de ácido aspártico, em que pelo menos 80 por cento em peso do ácido aspártico é ácido L-aspártico.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as partículas precursoras são aquecidas na presença de ácido cítrico.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as partículas precursoras são aquecidas na presença de ácido aspártico e amido.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o amido é um amido pré-gelatinizado selecionado de um amido refinado obtido de milho, tapioca, trigo, arroz, batata, batata doce, sagu, feijões, e misturas destes.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende ainda um aglutinante cimentício hidratável e compreende ainda opcionalmente um agregado.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição, quando misturada com água, forma uma pasta ou pasta fluida de argamassa cimentícia, concreto ou concreto projetado.

12. Método para modificar uma composição cimentícia, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende: misturar junto um aglutinante cimentício e a composição, como definida na reivindicação 1.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aglutinante cimentício e a composição, como definida na reivindicação 1, são misturados juntos como pó seco.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pó é misturado em uma pasta fluida cimentícia compreendendo o aglutinante cimentício e a água, e depois bombeado através de uma mangueira para um local onde a composição cimentícia é colocada e endurecida no local.

15. Método para tratar partículas de óxido de cálcio, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende: aquecer partículas precursoras compreendendo óxido de cálcio, ou mistura de óxido de cálcio e óxido de magnésio, em uma quantidade de pelo menos 40 a 100 por cento por peso seco total com base nas partículas, a uma temperatura média dentro de 200 °C a 700 °C por um período de 20 a 300 minutos, na presença de material orgânico compreendendo um carboidrato, um ácido amino-carboxílico, ou uma mistura destes.

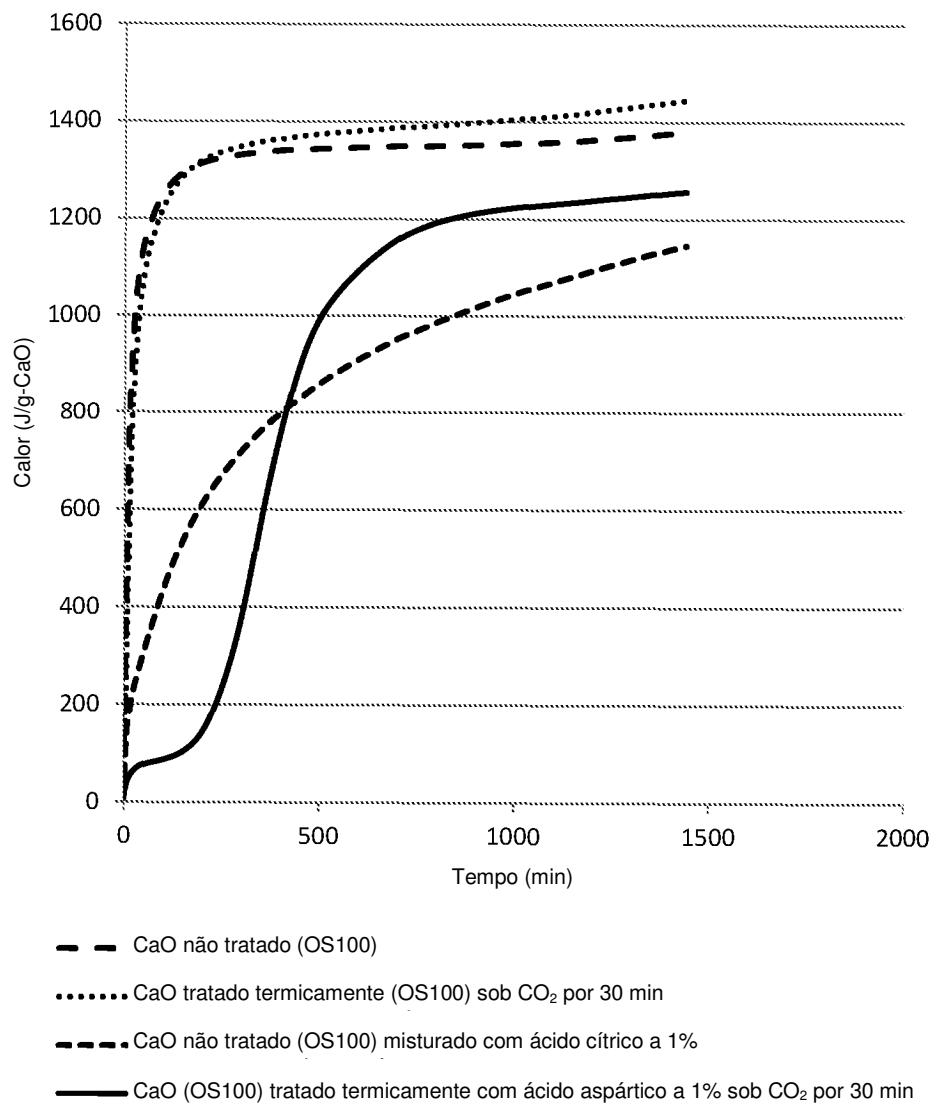
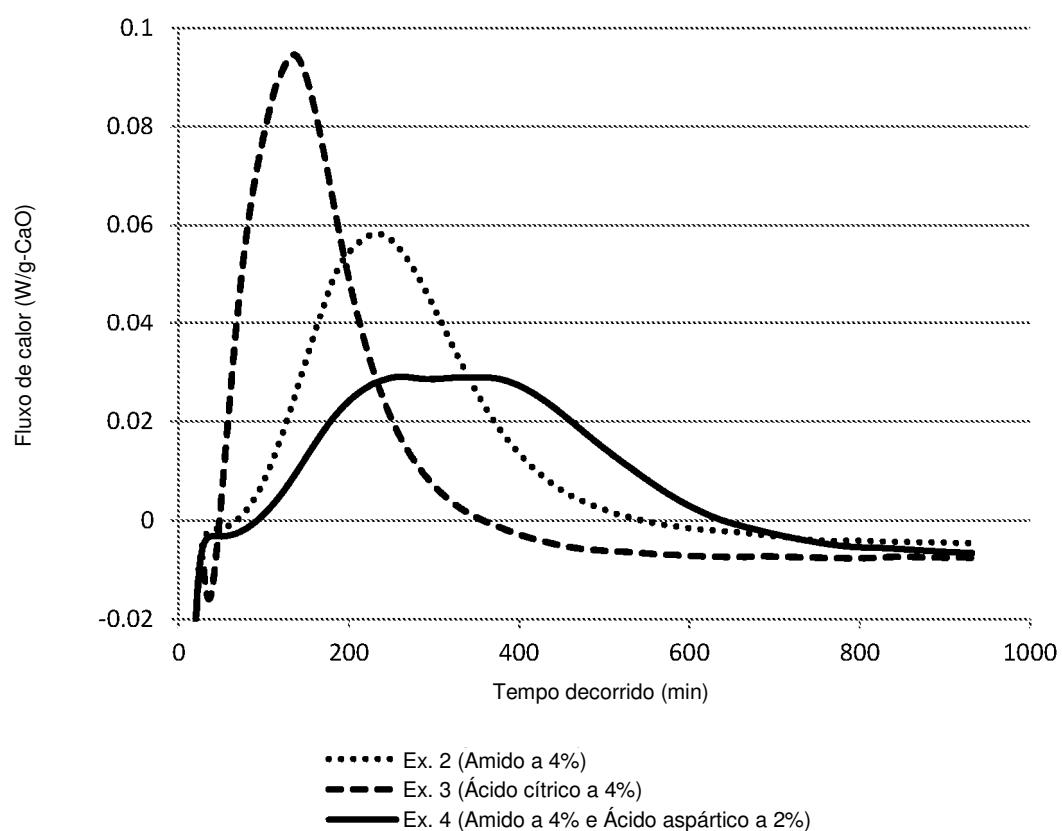
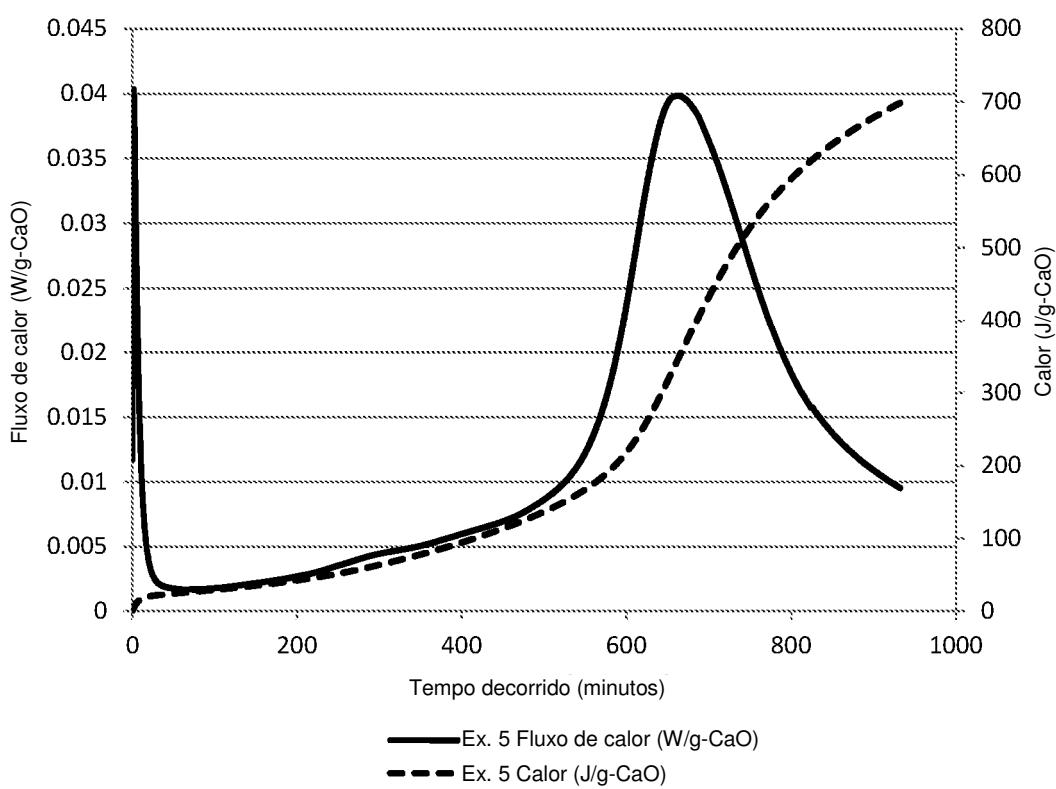


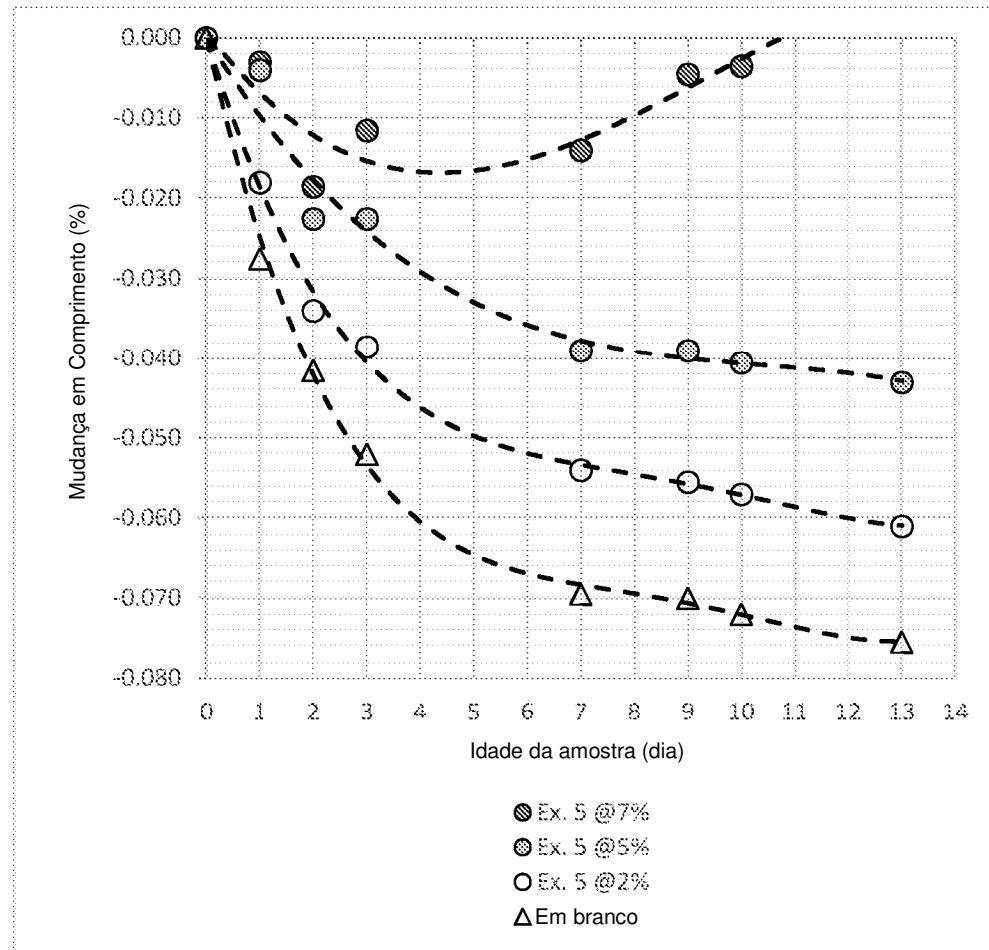
FIG. 1



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**