



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 280**

51 Int. Cl.:
C04B 22/14 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08356079 .7**
96 Fecha de presentación : **06.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2000444**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Aditivo para una composición basada en cemento.**

30 Prioridad: **08.06.2007 FR 07 04128**
11.06.2007 FR 07 04151

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

73 Titular/es: **LAFARGE**
61 Rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR

72 Inventor/es: **Sing, Christelle;**
Debegnac, Hélène y
Faure, Jean-Michel

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 365 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo para una composición basada en cemento.

La presente invención se refiere a un aditivo para una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado.

- 5 Es bien conocido en el campo de los cementos que el contenido de cromo (VI) soluble debe ser lo más reducido posible. Así, las reglamentaciones actuales (Directiva europea 2003/53/CE) exigen que la concentración de cromo (VI) soluble en los cementos sea inferior a 2 ppm.

10 Un procedimiento corriente de obtención de un cemento de contenido reducido de cromo (VI) soluble consiste por tanto en añadir al cemento sulfato de hierro, o sulfato ferroso (FeSO_4), en la medida en que los iones Fe^{2+} permiten reducir los iones Cr^{6+} .

15 El sulfato de hierro usado está o bien heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) o bien monohidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El sulfato de hierro heptahidratado es más soluble en agua que el sulfato de hierro monohidratado. No obstante, presenta generalmente partículas más gruesas que el sulfato de hierro monohidratado. Además, la solicitante ha evidenciado que la forma húmeda del sulfato de hierro (II) heptahidratado ("caparrosa verde") denominada "copperas" o "green vitriol" en inglés, está mal adaptada como tal al mezclado con cemento, en la medida en que puede formar aglomerados que hacen difícil su manipulación y solubilización. Los sulfatos de hierro heptahidratados secos, denominados "free flowing heptahydrate ferrous sulfate" en inglés, actualmente disponibles en el mercado presentan 20 todos tamaños granulométricos relativamente grandes, con un 70 a 90% en peso de producto constituido por partículas del tamaño granulométrico superior a 200 μm . El tamaño granulométrico de estas partículas de sulfato de hierro heptahidratado dan como resultado la aparición de manchas debido a una disolución incompleta de las partículas gruesas de sulfato de hierro seguida de una oxidación (mancha de herrumbre) sobre los paramentos de materiales que comprenden cemento. Con el fin de evitar este fenómeno, los sulfatos de hierro gruesos se añaden habitualmente a la entrada de la trituradora en el caso de trituradoras de circuito abierto, o a la entrada del separador en el caso de trituradoras de circuito cerrado.

25 Cuando se añade el sulfato de hierro al nivel de la trituradora o a la entrada del separador, se Trituran las partículas de sulfato de hierro conjuntamente con los constituyentes del cemento y se transforman en partículas muy pequeñas. Estas partículas pequeñas de sulfato de hierro (II) heptahidratado, a causa de su alta relación de superficie/volumen, están además sujetas a oxidación o envejecimiento y pierden así su eficacia frente a la reducción del cromo (VI) a lo largo del tiempo.

30 Para garantizar un contenido de cromo (VI) soluble inferior a 2 ppm durante un periodo de tiempo suficiente y compensar por tanto la pérdida de eficacia a lo largo del tiempo, la cantidad de sulfato de hierro que se incorpora al cemento es muy superior a la cantidad de sulfato de hierro necesaria teóricamente para reducir el cromo (VI) soluble. Actualmente, la dosis de sulfato ferroso heptahidratado añadida al cemento varía mucho, entre 300 y 1000 ppm de sulfato ferroso heptahidratado (o sea entre 60 y 200 ppm de ión Fe^{2+}) por ppm de cromo (VI) soluble, esto en función de la duración de la conservación del cemento deseado (los valores mencionados corresponden a una 35 duración de conservación mínima de dos meses). Esta sobrevaloración genera un sobrecoste importante y un riesgo respecto a una posible modificación de las propiedades de uso del cemento o de los materiales derivados del mismo, tales como hormigones o morteros.

40 Existe por tanto la necesidad de un procedimiento que permita aumentar la estabilidad del sulfato de hierro heptahidratado seco y reducir la cantidad de sulfato de hierro que debe incorporarse a un cemento (por ejemplo, con el fin de reducir el cromo (VI) soluble contenido en ese cemento).

45 Esta es la razón por la que uno de los objetos de la presente invención consiste en un aditivo para una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco, no comprendiendo dichas partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco más de un 20%, preferiblemente no más de un 10%, ventajosamente no más de un 5% en peso de partículas con un tamaño granulométrico superior a 200 μm . Se entiende por partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco, en el sentido de la presente invención, partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco "desnudas", es decir, no recubiertas con al menos una capa de al menos un recubrimiento externo de tipo polimérico, o partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco recubiertas con al menos una capa de al menos un recubrimiento externo de tipo 50 polimérico, por ejemplo, partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco recubiertas con gelatina o con ácido algínico o un derivado de este último.

Preferiblemente, se usan partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco "desnudas" (no recubiertas).

Las partículas de sulfato de hierro (II) seco según la invención no están fijadas a un soporte ni mezcladas con un desecante. Se entiende por soporte o desecante, por ejemplo, sílice en todas sus formas u óxidos metálicos.

55 Se entiende por partículas de sulfato de hierro (II) seco, en el sentido de la presente invención, partículas de sulfato de hierro desprovistas de agua, aparte del agua ligada químicamente al sulfato de hierro. El agua no ligada

químicamente al sulfato de hierro se califica como agua libre. Preferiblemente, las partículas de sulfato de hierro (II) seco según la invención no contienen más de un 0,5% de agua libre.

5 Según un modo de realización particularmente preferido, al menos un 20%, preferiblemente al menos un 50%, ventajosamente al menos un 75% en peso de las partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco tienen una distribución granulométrica comprendida entre 100 µm y 200 µm.

10 Es teóricamente posible obtener hasta aproximadamente un 99% de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco con una distribución granulométrica comprendida entre 100 µm y 200 µm. De manera general, cuanto más elevado es el porcentaje de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco con una distribución granulométrica comprendida entre 100 µm y 200 µm, menor es la cantidad de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco que se incorpora al cemento, para un resultado al menos equivalente.

Según una variante, el aditivo según la invención no comprende partículas de sulfato de hierro con un tamaño granulométrico superior a 200 µm.

15 La solicitante ha descubierto inesperadamente que las partículas de sulfato de hierro (II) seco con la distribución granulométrica anteriormente citada tenían una mejor eficacia en el tiempo en cuanto a la reducción del cromo (VI) soluble.

Ventajosamente, el aditivo está constituido por sulfato de hierro (II) heptahidratado seco en polvo (para una duración de conservación mínima de la composición de dos meses).

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende un aditivo según la invención.

20 Preferiblemente, dicha composición es un cemento.

Según un modo de realización particularmente preferido, el cemento anteriormente mencionado es un cemento Pórtland, un cemento compuesto, cualquier cemento definido por la norma EN 197, o cualquier cemento definido por las normas ASTM C-150 y C-595.

25 Ventajosamente, esta composición contiene una valoración en peso del aditivo según la invención tal que la cantidad de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco introducida en la composición sea inferior a 60 ppm de hierro (II) por ppm de cromo (VI) soluble, para una duración de conservación mínima de la composición de dos meses.

Según un modo de realización preferido, la composición según la invención tiene un contenido de cromo (VI) inferior o igual a 2 ppm durante un periodo de almacenamiento de una duración de al menos dos meses, preferiblemente de al menos nueve meses, pudiendo ir dicho periodo de almacenamiento hasta los doce meses.

30 Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento de obtención de la composición anteriormente citada, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de mezclado de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco con un cemento.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de un aditivo según la invención para preparar una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento.

35 La selección del tamaño granulométrico puede realizarse según cualquiera de los procedimientos conocidos para controlar el tamaño de las partículas: trituración/selección, aglomeración de partículas finas o recristalización controlada.

40 La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica, y más particularmente reducir en gran medida, con relación a las técnicas anteriores, la cantidad de sulfato de hierro que es necesario incorporar a un cemento con el fin de reducir el cromo (VI) soluble contenido en ese cemento, e incorporando al cemento una cantidad solo moderada de un aditivo, obteniendo resultados satisfactorios. La reducción de la cantidad de sulfato de hierro usada permite ganancias económicas innegables y permite evitar, como se menciona anteriormente, los posibles riesgos ligados a eventuales modificaciones de las propiedades de uso del cemento o de los materiales derivados del mismo, tales como hormigones o morteros.

45 La invención proporciona por tanto una solución de mejora de la durabilidad del sulfato de hierro para la reducción del cromo (VI) soluble en un cemento, a diferencia del estado de la técnica.

50 Según una variante, se usan sulfato de estaño o sulfato de manganeso, o una mezcla de al menos dos compuestos seleccionados del grupo constituido por sulfato de hierro (II) heptahidratado seco, sulfato de estaño y sulfato de manganeso, en lugar de sulfato de hierro (II), dado que estos compuestos poseen propiedades similares de reducción del cromo (VI) y presentan una inestabilidad relativa cuando se añaden al cemento.

Según la presente invención, el sulfato de hierro (II) está en forma heptahidratada seca ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Efectivamente, esta forma heptahidratada seca de las partículas de sulfato de hierro (II), en combinación con la

distribución granulométrica específica según la presente invención, da como resultado sorprendentemente una excelente estabilidad de las partículas de sulfato, y en particular de los iones Fe^{2+} (mezclados con una composición basada en cemento), que puede asegurar la reducción de los iones Cr^{6+} durante un periodo de tiempo mayor, usando cantidades de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco menores. A modo de ejemplo, la solicitante ha descubierto inesperadamente que la forma monohidratada ($FeSO_4 \cdot 1 H_2O$) no permitía mantener la cantidad de cromo (VI) inferior a 2 ppm, mientras que la forma heptahidratada seca seguía limitando esta cantidad de cromo (VI) por debajo del umbral límite anteriormente citado en condiciones de tratamiento equivalentes.

La composición basada en cemento según la invención es notablemente estable durante un periodo de almacenamiento de al menos dos meses, preferiblemente de al menos nueve meses, y puede ir hasta los doce meses en las condiciones habituales de almacenamiento de cemento, particularmente en sacos.

Se entiende por “notablemente estable” que quedan suficientes iones Fe^{2+} disponibles para reducir la cantidad de cromo (VI) soluble a menos de 2 ppm.

El aditivo de la invención es útil como aditivo para cementos. A modo de cemento, se puede usar cualquier tipo de cemento, particularmente cementos Pórtland, cementos compuestos, cualquier cemento definido por la norma EN 197 o cualquier cemento definido por las normas ASTM C-150 y C-595.

Se puede añadir el aditivo según la invención en cualquier momento de la fabricación del cemento. Este aditivo puede añadirse o bien a la entrada del separador, en el caso de trituradoras de circuito cerrado, o bien directamente en el producto acabado. Se prefiere esta última solución, en la medida en que limita los efectos de desgaste sobre la superficie de las partículas. El aditivo puede añadirse también en los silos o cisternas de transporte, o incluso en el hormigón o mortero final.

La cantidad de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco es relativamente baja, en comparación con la cantidad de sulfato de hierro que era necesario usar previamente para compensar la pérdida de eficacia con el tiempo del sulfato de hierro.

Las partículas según la invención no tienen un efecto notable sobre las condiciones de empleo del cemento, que se usa por tanto de la forma absolutamente clásica.

Según una alternativa de la presente invención, es posible usar un aditivo para una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco recubiertas con gelatina o ácido algínico (o uno de sus derivados), en el que al menos un 20%, preferiblemente al menos un 50%, ventajosamente al menos un 75% en peso de las partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco recubiertas tengan una distribución granulométrica comprendida entre 100 μm y 200 μm .

Síntesis del aditivo según la invención

El aditivo se obtiene según uno de los tres procedimientos siguientes:

- trituración/selección a un tamaño granulométrico inferior a aproximadamente 200 μm de un sulfato de hierro heptahidratado comercializado para aplicación en cementos,

- trituración/selección a un tamaño granulométrico comprendido entre aproximadamente 100 μm y aproximadamente 200 μm de un sulfato de hierro heptahidratado comercializado para aplicación en cementos,

- aglomeración con la ayuda de un aglutinante orgánico de partículas finas (<100 μm) obtenidas mediante trituración de un sulfato de hierro heptahidratado comercializado para aplicación en cementos.

Ejemplos de la eficacia del aditivo según la invención sobre la reducción del cromo (VI) soluble de un cemento

Protocolo de incorporación al cemento del aditivo según la invención

Se añaden al cemento, según los ensayos, diferentes cantidades de polvo de sulfato de hierro (II) monohidratado o heptahidratado seco, teniendo las muestras de sulfato de hierro (II) usadas diferentes tamaños de partícula, con fines de comparación. Se hacen las comparaciones entre diversas formas de sulfato de hierro siempre con cantidades idénticas de hierro (II) introducidas por cantidad de cromo (VI) soluble en el cemento.

Se prepara un cemento que incorpora el aditivo según la invención mezclando este aditivo con el cemento y homogeneizando mediante una pasada de 45 minutos de la mezcla por un mezclador comercializado con la marca Turbula®.

Se valora el contenido de cromo (VI) soluble del cemento tratado inmediatamente o después de haber sometido al cemento a un protocolo de envejecimiento acelerado descrito a continuación.

Protocolo de envejecimiento acelerado: alta humedad

Este ensayo consiste en poner, en una cuba, un lecho de cemento en polvo que contiene sulfato de hierro: la masa de cemento es de aproximadamente 600 g y la altura del lecho de material de 1 cm. Se dispone a continuación esta cuba en una cámara mantenida a 20°C y 100% de humedad relativa. La cuba queda durante 24 horas en esta cámara y después se efectúa la medida del cromo (VI) soluble. Se mide al cabo de 1 día.

- 5 Este protocolo de envejecimiento acelerado constituye condiciones de conservación duras (extremas) para el cemento. La observación de un "buen" comportamiento de un cemento (en término de bajo contenido de cromo (VI)) en las condiciones de envejecimiento acelerado significa también con más razón que dicho cemento tendrá necesariamente un buen comportamiento en las condiciones de conservación/almacenamiento habituales.

Procedimiento de medida del cromo (VI)

- 10 Se efectúa la valoración del cromo (VI) según el proyecto de norma PR NF EN 196-10 de mayo de 2005 "Méthodes d'essais des ciments - Partie 10: détermination de la teneur du ciment en chrome (VI) soluble dans l'eau".

Productos ensayados en los diferentes ejemplos descritos a continuación

- 15 Se prepararon los diferentes sulfatos de hierro ensayados basados en diferentes productos comerciales usados actualmente en los cementos para reducir el cromo (VI) soluble del cemento. Más exactamente, se trituraron y/o tamizaron estos productos comerciales con el fin de obtener los diferentes intervalos granulométricos de interés.

Se ensayaron los productos siguientes:

- 3 sulfatos de hierro (II) heptahidratados secos (denominados de aquí en adelante hepta A, hepta B y hepta C),
 - 2 sulfatos de hierro (II) monohidratados (denominados de aquí en adelante mono D y mono E),
 - 1 sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenido a partir de una mezcla de caparrosa verde y un desecante
- 20 (denominado de aquí en adelante hepta F).

El producto hepta A se comercializa por la compañía Kemira Pigments Oy, los productos hepta B, mono D y hepta F se comercializan por la compañía Ferro Duo GmbH y los productos hepta C y mono E por la compañía Kronos International Inc.

Resultados experimentales de la reducción del cromo (VI) soluble

- 25 Ejemplo 1. Ventajas de una selección granulométrica de 0-200 µm

Se usa un cemento CEM 1 52.5N, que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden 47 ppm de hierro ferroso por ppm de cromo (VI) soluble de dos sulfatos de hierro heptahidratados secos obtenidos a partir de productos comerciales de diferentes tamaños granulométricos. Se somete el cemento tratado al protocolo de envejecimiento acelerado descrito anteriormente.

- 30 Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 1.

Los resultados de la Tabla 1 muestra que, incluso en condiciones muy desfavorables después de un ensayo de envejecimiento acelerado, el uso de partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño granulométrico sustancialmente inferior a 200 µm permite una reducción mucho más eficaz del contenido de cromo (VI) soluble de un cemento que el uso de partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño comprendido entre 0 y 100 µm.

35

Ejemplo 2. Ventajas de una selección granulométrica de 100 µm-200 µm

- 40 Se usa un cemento CEM I 52.5N, que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden 47 ppm de hierro (II) por ppm de cromo (VI) soluble de diferentes sulfatos de hierro heptahidratados secos obtenidos a partir de productos comerciales con diferentes tamaños granulométricos. Se somete el cemento tratado al protocolo de envejecimiento acelerado presentado anteriormente.

Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 2.

- 45 El uso de partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño granulométrico comprendido entre 100 y 200 µm conduce sistemáticamente a valores de cromo (VI) soluble, medidos después de un ensayo de envejecimiento acelerado, menores que los obtenidos con el uso de partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño granulométrico inferior a 200 µm, a cantidades idénticas de hierro ferroso introducidas.

Ejemplo 3. Ventajas de una selección granulométrica de 100 µm-200 µm de un sulfato de hierro heptahidratado seco

Se usa un cemento CEM I 52.5N, que contiene 15 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden diferentes sulfatos de hierro heptahidratados secos o monohidratados obtenidos a partir de productos comerciales de diferentes tamaños granulométricos. Los sulfatos de hierro (II) monohidratados se obtienen a partir de procedimientos térmicos o químicos. Los diferentes sulfatos de hierro heptahidratados secos o monohidratados se añaden al cemento de manera que se obtengan o bien 45 ppm de sulfato de hierro (II) por ppm de cromo (VI) soluble, o bien 30 ppm de hierro (II) por ppm de cromo (VI) soluble. Se somete el cemento tratado a un protocolo de envejecimiento acelerado.

Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 3.

Los resultados de la Tabla 3 muestran que las ventajas obtenidas con el sulfato de hierro heptahidratado seco mediante una selección granulométrica del tamaño de partícula comprendida entre 100 µm y 200 µm no se aplican al sulfato de hierro monohidratado. Además, el sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño granulométrico comprendido entre 100 µm y 200 µm es considerablemente más duradero que el sulfato de hierro monohidratado como tal (mono E) a cantidades idénticas de hierro (II) introducidas por cantidad de cromo (VI) soluble en el cemento.

Ejemplo 4. Ventajas de una selección granulométrica de 100 µm-200 µm de un sulfato de hierro heptahidratado seco

Se usa un cemento CEM I 52.5N, que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden diferentes sulfatos de hierro heptahidratados secos o monohidratados obtenidos a partir de productos comerciales de diferentes tamaños granulométricos. Se somete el cemento tratado al protocolo de envejecimiento acelerado descrito anteriormente.

Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 4.

Los resultados de la Tabla 4 muestran igualmente, en un cemento diferente del ejemplo precedente, que las ventajas obtenidas con el sulfato de hierro heptahidratado seco por una selección granulométrica del tamaño de partícula comprendida entre 100 µm y 200 µm no se aplican al sulfato de hierro monohidratado.

Ejemplo 5. Ventajas de una selección granulométrica de 100 µm-200 µm de un sulfato de hierro heptahidratado seco y reducción de la valoración

Se usa un cemento CEM I 52.5N, que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden, a diferentes valoraciones, diferentes sulfatos de hierro heptahidratados secos obtenidos a partir de productos comerciales de tamaño granulométrico comprendido entre 100 y 200 µm. Se somete el cemento tratado al protocolo de envejecimiento acelerado descrito anteriormente.

Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 5.

Los resultados de la Tabla 5 muestra que el uso de partículas de sulfato ferroso heptahidratado seco de tamaño granulométrico comprendido entre 100 µm y 200 µm permite reducir eficazmente el contenido de cromo (VI) soluble de un cemento, reduciendo mucho al mismo tiempo las cantidades de hierro ferroso añadidas con relación a las dosis usadas comúnmente en el estado de la técnica, que varían entre 60 y 200 ppm de hierro ferroso por ppm de cromo (VI) soluble.

Ejemplo 6. Obtención de una selección granulométrica de 100 µm-200 µm de un sulfato de hierro heptahidratado seco con partículas obtenidas mediante aglomeración de partículas pequeñas

Se usa un cemento CEM I 52.5N que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble.

Se obtienen las fracciones granulométricas ensayadas mediante aglomeración de partículas finas de sulfato de hierro heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta A. Se introducen partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco que presentan un 80% (en peso) de partículas inferiores a 100 µm en un lecho fluidizado y se pulveriza una solución de carboximetilcelulosa (CMC) al 1% a un caudal de aproximadamente 10 g/min, de forma que se introduzcan entre 0,2 y 0,3% de CMC en el sulfato de hierro heptahidratado seco. Durante la fluidización, se mantiene la temperatura del producto aproximadamente a 35°C.

Las partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco de tamaño seleccionado entre 100 y 200 µm, obtenidas mediante pegado de partículas pequeñas, son tan eficaces como las monopartículas de sulfato de hierro heptahidratado seco del mismo tamaño.

Se presentan los resultados en el anexo, en la Tabla 6.

En resumen, el tamaño de 100-200 µm deseado para una mejor eficacia con el tiempo del sulfato de hierro heptahidratado seco sobre la reducción del cromo (VI) soluble puede alcanzarse mediante monopartículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco o mediante la aglomeración de partículas finas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco, tal como se representa en la Figura 1.

Ejemplo 7. Comparación de un sulfato de hierro heptahidratado seco, obtenido a partir del mezclado de caparrosa verde y un desecante, con un sulfato de hierro heptahidratado seco según la invención

Se usa un cemento CEM I 52.5N, que contiene 9,5 ppm de cromo (VI) soluble, al que se añaden, a diferentes valoraciones, un sulfato de hierro heptahidratado seco obtenido según la presente invención o un sulfato de hierro heptahidratado seco comercial obtenido a partir de una mezcla de caparrosa verde y un desecante. Se somete el cemento tratado al protocolo de envejecimiento acelerado descrito anteriormente.

Los resultados se presentan en el anexo, en la Tabla 7.

Los resultados de la Tabla 7 muestran que el uso de partículas de sulfato de hierro heptahidratado seco según la invención permite obtener mejores resultados que con el sulfato de hierro heptahidratado seco obtenido a partir de una mezcla de caparrosa verde y un desecante, particularmente cuando reduce la valoración del aditivo. Efectivamente, el mantenimiento con el tiempo de la eficacia de reducción del cromo (VI) del sulfato de hierro es mejor para valoraciones bajas cuando se usa el sulfato de hierro según la invención. Por ejemplo, para una valoración de 24 ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble, la cantidad de Cr (VI) soluble después del envejecimiento es de 0,1 ppm para el coadyuvante según la invención, mientras que es de 1,5 para el sulfato de hierro heptahidratado seco obtenido a partir de una mezcla de caparrosa verde y un desecante.

Tabla 1

| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo: 47 ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble |
|--|--------------------------------|---|
| | | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 0-100 | 2,6 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 0-200 | 0,1 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 0-100 | 2,9 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 0-200 | 1,5 |

Tabla 2

| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo: 47 ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble |
|--|--------------------------------|---|
| | | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta A | 0-200 | 3,2 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta A | 100-200 | 0,5 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 0-200 | 1,5 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 100-200 | 0,1 |

Tabla 3

| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo en ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble | |
|--|--------------------------------------|---|------------------|
| | | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta A | 100-200 | 0,2 | 0,4 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 100-200 | 0,1 | Ningún resultado |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta D | 100-200 | Ningún resultado | 6,7 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta E | 0-100 | 6,3 | Ningún resultado |

Tabla 4

| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo: 47 ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble | |
|--|--------------------------------------|---|--|
| | | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 100-200 | 0,1 | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 100-200 | 0,1 | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta D | 100-200 | 4,3 | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta E | 100-200 | 3,3 | |

Tabla 5

| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo en ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble | | | |
|--|--------------------------------------|---|-----|-----|------------------|
| | | 47 | 35 | 24 | 12 |
| | | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado | | | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta A | 100-200 | 0,5 | 0,8 | 2 | Ningún resultado |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 100-200 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,9 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta C | 100-200 | 0,1 | 0,2 | 1,9 | Ningún resultado |

Tabla 6

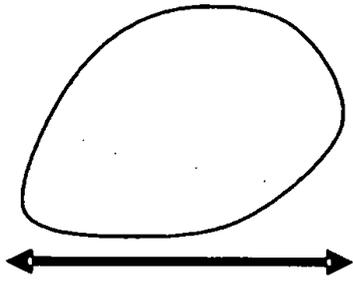
| | | |
|---|--------------------------------------|---|
| Sulfato de hierro ensayado | Tamaño de partícula en μm | Valoración del aditivo: 47 ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble |
| Partículas obtenidas en un lecho fluidificado mediante pegado con CMC de partículas finas obtenidas a partir de un sulfato de hierro (II) heptahidratado seco hepta A | 100-200 | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado |
| Ensayo nº 1 | 100-200 | <0,1 |
| Ensayo nº 2 | 100-200 | <0,1 |

Tabla 7

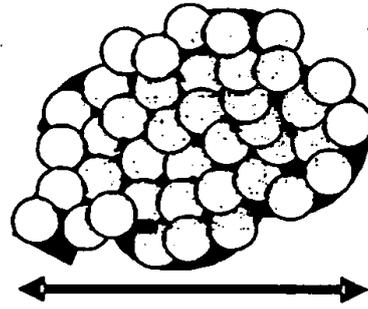
| | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|
| Sulfato de hierro ensayado | Valoración del aditivo en ppm de Fe^{2+} por ppm de Cr (VI) soluble | | | |
| | 47 | 35 | 24 | 12 |
| | ppm de Cr (VI) soluble medido después del protocolo de envejecimiento acelerado | | | |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir del producto hepta B | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,9 |
| Partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco obtenidas a partir de una mezcla de caparrosa verde y un desecante (hepta F) | 0,1 | 0,4 | 1,5 | 2,9 |

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco, en que dichas partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco:
- 5 - no comprenden más de un 20% en peso de partículas con un tamaño granulométrico superior a 200 μm ,
- comprenden al menos un 20% en peso de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco con una distribución granulométrica entre 100 μm y 200 μm y
- no están fijadas sobre un soporte ni mezcladas con un desecante.
- 10 2. Aditivo según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco no comprenden más de un 10%, ventajosamente no más de un 5% en peso, de partículas con un tamaño granulométrico superior a 200 μm .
3. Aditivo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco comprenden al menos un 50%, ventajosamente al menos un 75% en peso, de partículas de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco con una distribución granulométrica comprendida entre 100 μm y 200 μm .
- 15 4. Aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, estando constituido dicho aditivo por un sulfato de hierro (II) heptahidratado seco en polvo.
5. Composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento, que comprende un aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
6. Composición según la reivindicación precedente, siendo dicha composición un cemento.
- 20 7. Composición según la reivindicación precedente, siendo dicho cemento un cemento Pórtland, un cemento compuesto, cualquier cemento definido por la norma EN 197, o cualquier cemento definido por las normas ASTM C-150 y C-595.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, conteniendo dicha composición una valoración en peso de aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 tal que la cantidad de sulfato de hierro (II) heptahidratado seco introducida en la composición sea inferior a 60 ppm de hierro (II) por ppm de cromo (VI) soluble, para una duración de conservación mínima de la composición de dos meses.
- 25 9. Procedimiento de obtención de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de mezclado de un aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con un cemento.
- 30 10. Uso de un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 4 para preparar una composición basada en cemento, tal como un hormigón, mortero o cemento.



tamaño entre 100 y 200 μm
monopartícula de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



tamaño entre 100 y 200 μm
aglomerado de partículas
pequeñas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fig. 1