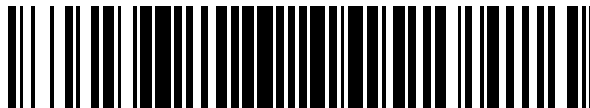


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 900**

51 Int. Cl.:

**C04B 22/00** (2006.01)

**C04B 24/06** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 111/10** (2006.01)

**C04B 103/52** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06380328 .2**

96 Fecha de presentación: **21.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1813583**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Un procedimiento para la reducción del cromo (VI) en los cementos utilizando un producto aditivo**

30 Prioridad:

**27.01.2006 ES 200600186**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**30.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**30.11.2012**

73 Titular/es:

**CEMENTOS TUDELA VEGUÍN, S.A. (100.0%)  
Cimadevilla No.8  
33003 Oviedo, Asturias , ES**

72 Inventor/es:

**EGOCHEAGA RODRIGUEZ, JUAN CARLOS;  
TIMUROVICH BABAEB, SHAKVERAN y  
CANO CASTRO, RUFINO**

74 Agente/Representante:

**DE PABLOS RIBA, Julio**

**ES 2 391 900 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**

Un procedimiento para la reducción del cromo (VI) en los cementos utilizando un producto aditivo

**Objeto de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción del cromo (VI) en los cementos. Más específicamente, la invención propone el desarrollo de un aditivo que puede estar en estado líquido o sólido, y que puede ser añadido en cualquier punto de la línea de producción del cemento (molienda, distribución, etc.), con vistas a conseguir, en el momento de su utilización, la reducción del cromo (VI) contenido en el clínker del mismo hasta un valor que esté por debajo de un límite legal establecido.

10 El campo de aplicación de la invención está obviamente comprendido dentro del sector industrial dedicado a la fabricación de cementos.

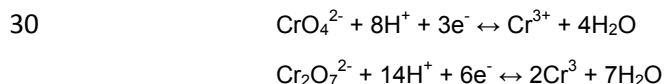
**Antecedentes y sumario de la invención**

15 Los expertos en la materia son conocedores de la existencia en la actualidad de ciertas normas que limitan el contenido del cromo (VI) en los cementos hasta un valor que esté por debajo de un valor predeterminado. En este sentido, el reglamento de limitaciones de la Directiva Europea 2003/53/EC, vigente a partir del 17.01.2005, y su consiguiente traslado en leyes nacionales, establece un contenido máximo de cromo (VI) soluble en los cementos en un valor de un 0,0002 por ciento (<2 ppm).

20 Según se sabe, el cromo es un elemento traza que se encuentra en las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento clínker. Las condiciones de oxidación del horno, así como la alta alcalinidad de la mezcla de materias primas, hacen que parte del cromo presente en la misma se convierta en la forma tóxica de cromo VI. El Comité Científico Europeo sobre Toxicidad, Ecotoxicidad y Medio Ambiente, ha demostrado que la presencia en el cemento de cantidades significativas de cromo soluble (cromo VI) puede provocar una sensibilización en la piel de algunos usuarios, provocando eccemas alérgicos, debido a su alto potencial oxidante, así como a su fácil solubilidad en agua.

25 De manera paralela a los estudios mencionados, se han experimentado y patentado procedimientos en los que cuando el cemento se mezcla con agua, un agente reductor añadido previamente al cemento consigue convertir el cromo VI soluble en insoluble, y por tanto en cromo III inocuo.

El comportamiento REDOX de los cromatos se basa en su fuerte valencia oxidada, por lo que resulta complicado añadir un compuesto oxidable que permita que el cromo alcance su estado trivalente, siendo el proceso de oxidación-reducción básicamente uno de los que se exponen a continuación:



35 Esta dificultad es mayor considerando que la mayor parte de los reductores convencionales trabajan bien en medios ácidos (un mecanismo expresado en la reacción que antecede), pero no con tanta efectividad, o incluso ninguna, en medios fuertemente alcalinos, como es el caso del cemento y sus derivados. La potencia de oxidación es alta en soluciones acídicas o muy acídicas, mientras que es muy complicada según se incrementa el pH hasta valores alcalinos, lo que ocurre cuando se trabaja con una matriz de cemento (pH 12 – 14).

40 Los reductores normalmente utilizados en la industria del cemento son compuestos o preparaciones que se basan en sulfato de hierro II y, dadas las condiciones establecidas anteriormente (alta alcalinidad y alta potencia oxidante del cromo VI), éstos no se han mostrado como muy eficaces tanto en los intervalos de tiempo como en los de temperatura en los que pueden trabajar sin descomponerse. El ejemplo que sigue muestra el motivo por el que no se consigue alcanzar una reducción duradera y suficiente de los cromatos con iones de hierro II:

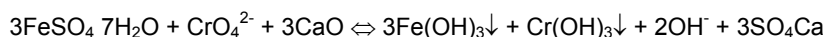
- a) Reacción de equilibrio:  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$   
 b) Lo mismo para el Cr:  $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Esto explica por qué aparece de nuevo el  $\text{Cr}^{6+}$  en los cementos almacenados después de unos pocos meses.

45 De acuerdo con el conocimiento de los solicitantes, incluyendo el sulfato de hierro II y sus derivados, se han encontrado varios registros de patentes previstas para la reducción del cromo hexavalente en el cemento, y que se incluyen en la siguiente tabla:

Año	Patente	Agente reductor
1982	US-4572739	FERROMEL 20. Sulfato de hierro granulado, con película protectora frente a la oxidación
1984	WO-9401942	Sulfato ferroso heptahidratado – secado a 20-60 °C
1984	WO-8400200	Yeso férrico
1991	JP-3205331	Sulfato ferroso dosificado según las mezclas preparadas
1991	US-5362321	Compuestos de Mn(II)
1994	EP-0630869	Lignosulfato (Ca, Na, Fe) dosificado al agua de mezcla
1999	EP-0934914	Lignosulfato + sal de Sn(II)
1999	JP-11092193	Cloruro de bario
2001	EP-1092690	Carbonatos férricos tratados térmicamente o mecánicamente dosificados al horno
2002	JP-2002060751	Agente quelante + sulfatos
2002	JP-2002274907	Subproducto de la síntesis de acetileno + compuesto de azufre
2003	JP-2003260465	Reducción en suspensión mediante tratamiento eléctrico
2003	JP-2003236520	Mezcla de silicato de sodio con sulfato + cloruro ferroso
2003	JP-2003236520	Mezcla de silicato de sodio con sulfato + cloruro ferroso
2004	DE-10257879	Sales Zn del sulfato, de tipo cloruro
2004	EP-1533287	Dispersión de sulfato de estaño y sulfato ferroso
2005	JP-2005112706	Sulfitos, bisulfitos en zeolitas artificiales
2005	US-2005072339	En base aminas, del tipo de hidroxilamina e hidracina
2005	FR-2858612	Hidróxido de estaño II en suspensión estabilizado mecánicamente y con pH mayor de 2
2005	US-2005166801	Aditivo líquido a base de cloruro de estaño II + antioxidante y/o secuestradores de oxígeno
2005	WO-2005076858	Aditivo líquido a base de cloruro o sulfato de estaño II + antioxidantes
2005	EP-1505045	Iones de hierro II en presencia de ácido cítrico y/o ascórbico

La mayor parte de los fabricantes europeos de cementos han optado por la adición de sulfato ferroso en cualquiera de sus variantes, cuyo mecanismo REDOX es el siguiente:



- 5 con contenidos de dosificación comprendidos entre un 0,3% y un 0,6%, dependiendo de la proporción inicial de cromo VI soluble en el cemento.

Sin embargo, este material tiene desventajas importantes:

- su disponibilidad es variable;
  - necesita una instalación de dosificación cara;
- 10
- tiene poca estabilidad en lo que se refiere a su calidad;
  - es altamente corrosivo respecto a la instalación;
  - es difícil de manipular;
  - tiene una eficacia reducida, puesto que por término medio se añade una cantidad del orden de diez veces la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción del cromo (VI);
- 15
- se oxida fácilmente, por lo que su efectividad en el cemento es de corta duración; este problema se hace más pronunciado si se añade en los molinos de cemento cuando la temperatura excede los 80 °C;
  - un error de dosificación (por ejemplo, una sobredosis) puede causar importantes alteraciones en las propiedades del cemento, especialmente en los tiempos de fraguado y en la resistencia mecánica, debido a la presencia de iones sulfato o incluso de ácido sulfúrico en la variante cuprosa.

- 20 Entre los reductores mencionados, la Universidad Complutense de Madrid, en su Código de Archivo: CAI-DD-001 /06-03, ha llevado a cabo un estudio comparativo de comportamiento, concluyendo finalmente que los reductores

con un mejor rendimiento en el conjunto de propiedades requeridas fueron el cloruro de estaño y los piro sulfitos alcalinos. Los reductores incluidos en los documentos de patentes anteriores a 2003 no están incluidos en este estudio.

5 Finalmente, también han rechazado el  $\text{SnCl}_2$  debido a su peligrosidad, su mala solubilidad y sus precios elevados, además del hecho de que incorpora cloruros en el cemento, los cuales son siempre peligrosos durante el uso final de los mismos dado que éstos se encuentran incluidos entre los peores enemigos del hormigón armado.

10 Por otra parte, en el transcurso de la investigación se ha encontrado que los piro sulfitos no trabajan en un medio alcalino, ya que si se usa el método de ensayo Danés (DS 1200) sin llevar a cabo con anterioridad una oxidación de los otros componentes, el cromo presente está enmascarado cuando se determina colorimétricamente. Pero si el ensayo se repite llevando a cabo la oxidación mencionada, el cromo presente en la solución aparece debido a que no ha sido reducido.

15 Tomando en consideración los inconvenientes del estado actual de la técnica que han sido comentados en lo que antecede, la presente invención ha sido desarrollada para la fabricación y uso de una preparación química que, añadida y homogeneizada en el cemento, permite que éste sea expedido desde la fábrica con la garantía de que en el momento de uso, el contenido de cromo (VI) sea menor de 2 ppm.

La base de la investigación ha consistido en encontrar una sustancia que pueda ser oxidada, que tenga un "potencial de reducción" menor que el del  $\text{CrO}_4^{2-}$  (la forma en la que se encuentra el cromo VI en los cementos y en sus derivados), con el objetivo de que ocurra un intercambio de electrones entre los mismos, teniendo en cuenta que este proceso tiene la dificultad de tener que llevarse a cabo en un medio fuertemente alcalino.

20 El segundo factor condicionante ha consistido en el hecho de que la sustancia encontrada no debe transmitir propiedades negativas al cemento, no solo en condiciones de uso normal, sino también en caso de accidente o eventualidad.

El tercer factor condicionante consiste en el hecho de que la sustancia debe estar capacitada para crear un producto estable, manejable, con el cemento, y que permita ser dosificado de manera precisa.

25 El cuarto factor condicionante consiste en el hecho de que el producto fabricado no puede representar para la salud un riesgo mayor que el que se pretende evitar.

El quinto factor condicionante consiste en el hecho de que el producto debe tener un coste técnico que pueda ser asumido.

30 El sexto factor condicionante tiene carácter secundario. Dado que se emplean por lo general durante la fabricación del cemento aditivos de molienda que tienen la función de incrementar el área superficial específica del producto fabricado, este último factor condicionante consiste en producir un "aditivo polifuncional" que cumpla con la doble misión de reductor del cromo VI y de "coadyuvante de molienda" en la fabricación del cemento.

La presente invención propone el uso de un producto industrial basado en tartrato de antimonio (III) y potasio, conocido también como Tartox, que satisface las premisas detalladas en lo que antecede.

### 35 Descripción de una realización preferida

Según se ha expuesto al principio de la descripción, la presente invención propone el uso de un aditivo para la reducción del cromo VI en los cementos, que puede estar en estado sólido o en estado líquido.

40 a) **Aditivo sólido.**- La instalación para la fabricación del aditivo en estado sólido debe consistir en un mezclador alimentado mediante dos circuitos que tienen dos mecanismos dosificadores de precisión ( $\pm 0,5\%$ ), de los que uno debe trabajar en un rango de aproximadamente 250 veces el otro. El de mayor rango estará destinado a la adición activa, del tipo contemplado en EN 197-1, mientras que el de menor rango estará destinado al Tartox. Las propiedades relativas de la adición con respecto al producto final podrán ser elegidas entre 0 y 99%, donde la dosificación activa que va a ser añadida al molino de cemento tiene que estar adaptada a esas propiedades, de acuerdo con el desarrollo posterior.

45 b) **Aditivo líquido.**- La instalación para la fabricación de este aditivo debe comprender un contenedor cerrado con un dispositivo agitador enérgico. El contenedor mencionado puede estar alimentado mediante circuitos suficientemente herméticos e independientes, que permitan la adición de todos los componentes necesarios para la fabricación del producto. El aditivo líquido está basado en una solución, dispersión o suspensión de tartrato de antimonio III y potasio en agua, glicol o glicerina (o mezcla de estos) en  
50 proporciones comprendidas entre 1-10% en peso del total del aditivo líquido.

Cada uno de los componentes debe ser pesado con una precisión de  $\pm 0,5$  por ciento, por lo que debe disponerse de aparatos dosificadores adecuados, ya sea aparatos dosificadores individuales o ya sea de pesado por diferencia.

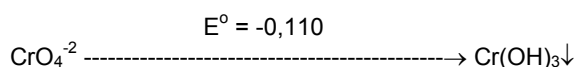
El mecanismo operativo de la invención, cualquiera que sea la forma en la que se utilice, consiste en reducir el cromo VI (soluble) que esté presente en el cemento cuando este último se mezcla con el agua durante su uso, en cuyo momento el cromo soluble se disuelve y puede crear problemas sobre la piel de los operarios cuando entran en contacto con el cemento mojado.

- 5 Mediante el aditivo mencionado con anterioridad, el cromo VI (que es soluble) se reduce a cromo III (que es insoluble), eliminándose de ese modo el peligro mencionado. La formación de la especie insoluble ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) se produce a partir de un  $\text{pH} \approx 9$ . Este nivel de  $\text{pH}$  se consigue fácilmente en una matriz de cemento dada la alta alcalinidad de la misma.

10 La reacción de precipitación de la especie  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  se ve favorecida por la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se forma en las reacciones de hidratación del cemento y favorece la eliminación del cromo III reducido.

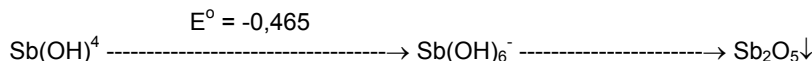
El proceso REDOX para reducir el cromo (VI) con antimonio (III) en un medio alcalino, es como sigue:

REDUCCIÓN:



15

OXIDACIÓN:



20

El uso del ion de Sb(III) como ingrediente activo de la invención, está basado en sus extraordinarias propiedades como reductor en un medio alcalino en el que trabaja con gran efectividad en dosificaciones que nunca excedan del 5% de las estequiométricamente necesarias para la reducción de los iones de cromo (VI).

25

De acuerdo con los datos de la literatura consultada, aunque otros compuestos pueden tener el mismo efecto reductor en un medio alcalino, se ha demostrado a nivel de laboratorio que la cinética de estas reacciones los hacen no viables para su uso como preparaciones industriales, dado que la eficacia que se necesita del reductor ha de ser inmediata y ha de iniciar la reacción redox en cuanto entre en contacto con toda las especies presentes en el medio acuoso.

El tartrato de antimonio III y potasio (tártaro emético o Tartox), un compuesto conocido desde la antigüedad (usos medicinales para el tratamiento de fiebres), y que es una de las formas más estables y al mismo tiempo muy activa en las reacciones químicas, principalmente de tipo redox, es el que se ha elegido entre los posibles compuestos de Sb(III) que podrían haber sido utilizados como ingredientes activos de acuerdo con la invención.

30

### 1. Preparación sólida

El aditivo puede ser una preparación sólida, en cuyo caso se prepara una mezcla homogénea según se ha descrito en la sección a), en la que el Tartox será dosificado en proporciones comprendidas entre un 1 y un 100% en peso junto con adiciones menores utilizadas en el estándar EN 197-1.

35

Las adiciones menores pueden ser cualquiera de las mencionadas en el estándar mencionado, siendo recomendable que no tengan sustancias que puedan ser reducidas y que puedan consumir el aditivo antes de, o durante, el propósito para el que se pretende usar.

40

Con el fin de evitar los efectos negativos causados por la presencia de sustancias con una tendencia a ser reducidas y por lo tanto a consumir el ingrediente activo del aditivo, se pueden añadir a este último sustancias antioxidantes o antioxidantes sinérgicas. Estos antioxidantes son añadidos al aditivo sólido en proporciones comprendidas entre un 1 y un 15% en peso del aditivo, mejorando la eficacia y la duración del mismo. Los antioxidantes ralentizan la reacción de oxidación, pero a expensas de que se destruyan en sí mismos. El resultado es que el uso de antioxidantes retarda la alteración oxidativa de la preparación, pero no la impide definitivamente. Estas sustancias que a veces se denominan sustancias sinérgicas antioxidantes, se localizan en este grupo y tienen una acción antioxidante en virtud de un mecanismo específico, el secuestro de cantidades traza de metales presentes en la preparación. Estas cantidades traza (principalmente cobre y hierro) se encuentran en la preparación de forma natural o pueden ser incorporadas en la misma durante el procesamiento y tienen una gran efectividad como aceleradores de la reacción de oxidación. Algunos de esos aditivos pueden tener también otras funciones, tal como acidificantes o conservantes, mientras que también otros aditivos, cuya función principal es diferente, tienen una cierta actividad antioxidante por medio de este mecanismo.

50

El nitrito de sodio, el citrato de sodio y el tartrato de sodio y potasio, son ejemplos de estas sustancias antioxidantes que pueden ser incluidas en el aditivo. En todos los casos, éstas actúan como sustancias sinérgicas antioxidantes que aumentan el efecto reductor del aditivo.

## 2. Preparación líquida

- El aditivo puede ser también un líquido, consistiendo este último en una solución de Tartox en agua, glicol o glicerina, o en mezclas de los mismos. Dicho aditivo se prepara mediante disolución, dispersión o suspensión del elemento activo, el tartrato de antimonio III y potasio, en agua, glicol o glicerina, o mezclas de los mismos, estando este último en una proporción comprendida entre un 1 y un 10% en peso del aditivo líquido.
- En la preparación de dicho aditivo líquido, se debe procurar que el solvente esté por encima de 25 °C con el fin de facilitar la solubilidad de la preparación en gran medida. La estabilidad del producto fabricado mejora si los contenedores en los que se almacena hasta su uso final están hechos de acero inoxidable o de plástico, así como si éstos están protegidos de la acción directa de la luz del sol.
- El aditivo líquido debe tener un pH comprendido entre 2 y 7, y con preferencia entre 3 y 5; para conseguir estos valores de pH, se puede añadir un ácido orgánico débil en las proporciones necesarias para que se alcance dicho nivel de pH. El objeto de mantener el pH controlado y en estos valores de acidez débiles es el de impedir la degradación del producto e incrementar la estabilidad del mismo con el tiempo. El ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico y ácido sórbico son ejemplos de ácidos utilizados para este fin,
- El uso de un ácido orgánico, aunque sea débil, debe hacerse con la precaución de que no sea añadido en cantidades excesivas, debido a que algunas propiedades de los cementos en los que se incorpore pueden verse afectadas en general (especialmente los tiempos de fraguado). Se recomienda la adición de ácido acético como el ácido más eficaz, que afecta a las propiedades del cemento en menor grado.
- El aditivo líquido puede ser también un aditivo polifuncional, con la doble misión de reductor del cromo VI y de aditivo de molienda, consiguiendo adicionalmente a la reducción del cromo, un efecto sinérgico como coadyuvante de molienda, incrementando el área superficial específica de los cementos, o un incremento de la producción en los molinos de cemento. La preparación de este aditivo polifuncional puede ser llevada a cabo por disolución, dispersión, o suspensión del elemento activo de tartrato de antimonio III y potasio, en proporciones de 1 a 10% en peso del total del aditivo en agua al que se han añadido uno o más aditivos de molienda comerciales en proporciones comprendidas entre un 1 y un 50% en peso del total, con preferencia entre un 5 y un 25% en peso del total del aditivo líquido. Ejemplos de aditivos de molienda útiles para la fabricación del aditivo polifuncional son los basados en aminas y alcanolaminas, lignosulfatos, ácidos acrílicos y sus sales. Estos aditivos han sido utilizados siempre en la industria del cemento y su efecto está basado en facilitar la desagregación de las partículas cuando las cargas eléctricas superficiales creadas son neutralizadas.
- Otros ejemplos de aditivos de molienda útiles en la fabricación del aditivo polifuncional son otros más modernos basados en dispersantes, surfactantes, glicoles, gliceroles, hidroxilamina, hidracina, policarbonatos o mezclas de los mismos. Los efectos de estos aditivos altamente eficaces que han sido utilizados más recientemente en la industria del cemento, están basados en las propiedades anteriores, así como en la formación de "recubrimiento", manteniendo la eficacia de la carga del cemento de las bolas de los molinos de cemento y mejorando la distribución del tamaño de las partículas, evitando la formación de cementos "superfinos", y presentando un potente efecto antiapelmazante.
- La estabilidad del ingrediente reductor activo (Tartox) puede ser mejorada en todas las versiones de los aditivos líquidos con la adición de sustancias que impidan su degradación. Dichas sustancias, de naturalezas diferentes y que se mencionarán como co-aditivos, pueden ser antioxidantes, sustancias sinérgicas antioxidantes (secuestrantes de metales o agentes quelantes), o estabilizadores de solución líquida.
- Los co-aditivos utilizados se añaden a la preparación en una proporción comprendida en la gama de un 0,2 a un 15%, con preferencia de un 0,3 a un 8% en peso de la preparación. La adición del co-aditivo se lleva a cabo por disolución, dispersión o suspensión del mismo en la matriz líquida formada, ya sea por el solvente y el Tartox, o ya sea por el solvente, el aditivo de molienda y el Tartox.
- Un ejemplo de la invención en relación con el uso de co-aditivos se presenta cuando la composición de aditivo líquido contiene antioxidantes: sustancias o preparaciones que, incorporadas al aditivo líquido que contiene tartrato de antimonio III y potasio como agente reductor, hacen que disminuyan los efectos de oxidación indeseados que se producen con el tiempo, incrementando la eficacia del mismo. Las sustancias actúan ralentizando la oxidación del ingrediente activo dado que éstas son oxidizadas en primer lugar. Ejemplos de estos antioxidantes son la incorporación de ácido ascórbico, ácido eritórbito, sus sales de sodio o potasio o la mezcla de ambas.
- Otro ejemplo de la invención con el uso de aditivos es cuando la composición de aditivo líquido contiene sustancias sinérgicas antioxidantes: sustancias o preparaciones que, incorporadas al aditivo líquido que contiene tartrato de antimonio III y potasio como agente reductor, tienen una acción antioxidante por parte de un mecanismo específico, el secuestro de cantidades traza de metales presentes en la preparación. Estas cantidades traza (principalmente de cobre y hierro) pueden ser encontradas en la preparación dado que son incorporadas a esta última durante la fabricación y el procesado, y tienen una gran efectividad como aceleradoras de la reacción de oxidación. Ejemplos de sustancias sinérgicas antioxidantes son la incorporación de ácido

cítrico, ácido tartárico, sus sales de sodio y la mezcla de ambas, hidracina, hidroxilamina, la sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético (EDTA).

5 La reducción de cromo VI se acelera considerablemente con la adición de EDTA y de otros atrapadores que pueden competir con los procesos de re-oxidación, aunque esta especie, EDTA, es la sustancia antioxidante más potente debido a su alta afinidad a los metales de transición que puede aparecer en el preparado, y que inhiben y pueden reducir la eficacia del aditivo reductor.

10 Otro ejemplo de la invención con el uso de co-aditivos es cuando la composición de aditivo líquido contiene estabilizadores de la solución líquida: sustancias o preparaciones que pueden proporcionar desde un efecto conservante a la preparación hasta la estabilización de la solución líquida evitando segregaciones o pérdidas de homogeneidad de la misma. Ejemplos de estos estabilizadores son la incorporación de sulfitos, bisulfitos y tiosulfatos de sodio y potasio, y mezclas de los mismos. Se ha contemplado también la adición de emulsificantes que ayuden a estabilizar el preparado cuando este último forma una emulsión con la que resulte difícil trabajar, en cuyo caso estos emulsificantes podrán ser del tipo del oleato de sodio o potasio, o mezcla de ambos.

### **Ejemplo I**

15 El aditivo basado en tartrato de antimonio (III) y potasio, en sus formas sólida y líquida (en solución acuosa), se ensaya mediante molienda conjunta con clínker Portland en un molino de cyppebs de laboratorio. A partir del cemento obtenido, se determina el contenido de cromo VI soluble presente en el mismo. Los materiales usados en el laboratorio y sus proporciones fueron los siguientes: 95% de clínker, 5% de yeso. El aditivo fue añadido de diferentes formas y dosificaciones de acuerdo con lo que se expone en la Tabla I:

20 Tabla I

Agente reductor	Aditivo ppm	Tartrato de Sb III - K	Sb III ppm	Ppm Cr VI clínker
Sin reductor	-	-	-	7
100% Aditivo sólido	100	100	36	1
100% Aditivo sólido	250	250	90	<0,5
50% Aditivo sólido	400	200	75	<0,5
Aditivo líquido	2500	125	45	1,5
Aditivo líquido	3000	150	54	1
Aditivo líquido	3500	175	65	<0,5
Aditivo líquido	4000	200	75	<0,1

Con algunas de las dosificaciones de tartrato de antimonio (III) y potasio utilizadas: 250 ppm, 200 ppm y 175 ppm, los valores de cromo VI encontrados estuvieron por debajo de los límites de detección de la técnica utilizada para detectar el cromo VI, y han sido expresados genéricamente como <0,5 ppm.

25 Con el 50% de aditivo sólido (50% de tartrato + 50% de filler calizo), se obtuvo la misma eficacia que con el mismo aditivo sólido al 100%, pero con una dosis más baja de tartrato de antimonio (III) y potasio. Estos efectos pueden ser debidos al hecho de que la dilución generada en el reductor ayuda a su mejor homogeneización en el proceso de molienda. La determinación de las partes por millón (ppm) de cromo VI se llevó a cabo mediante espectrofotometría VIS a partir de una extracción acuosa llevada a cabo con el cemento. La extracción del cromo VI se lleva a cabo mediante suspensión acuosa y agitación durante 15 minutos, se filtra y se añade difenilcarbazida al lixiviado obtenido, formando un complejo violáceo que se mide espectrofotométricamente a 540 nm. Los valores de cromo VI soluble de la mezcla fueron obtenidos a partir de los resultados (medición de absorbancia) tomados en una curva de calibración realizada previamente.

### **Ejemplo II**

35 Para comparar la presente invención con las existentes en el mercado, se realizaron pruebas con diferentes reductores comerciales que fueron añadidos a una muestra de cemento en dosis diferentes. En todos los casos, los aditivos reductores fueron añadidos durante el proceso de molienda del cemento con el propósito de conseguir una mayor homogeneización del proceso, independientemente de si el aditivo fue añadido en estado sólido o líquido.

40 La Tabla II detalla las diferentes dosificaciones utilizadas de un aditivo a base de cloruro de estaño (60% en solución).

La Tabla III detalla las dosificaciones utilizadas con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , un reductor utilizado habitualmente en la industria del cemento.

La Tabla IV detalla las diferentes dosificaciones utilizadas del aditivo de la invención a base de tartrato de antimonio (III) y potasio.

Tabla II

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sn II ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
Aditivo líquido a base de SnCl <sub>2</sub> (60%)	196	80	5,5	6,9
Aditivo líquido a base de SnCl <sub>2</sub> (60%)	330	130	4,1	5,7
Aditivo líquido a base de SnCl <sub>2</sub> (60%)	460	180	<0,5	3,7

Tabla III

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Fe II ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O sólido	2000	400	2,6	4,9
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O sólido	3000	600	1,1	3,4
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O sólido	4000	800	<0,5	3,3

5

Tabla IV

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sb III ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
100% tartrato de Sb III – K sólido	135	50	1,6	1,9
100% tartrato de Sb III – K sólido	200	72	<0,5	0,8
100% tartrato de Sb III - K sólido	270	98	<0,5	<0,5

10

Con el propósito de observar la eficacia de los diferentes aditivos comerciales con el tiempo y su comparación con respecto a la presente invención, tras la molienda con el aditivo diferente y la determinación del cromo VI soluble con los métodos ya mencionados, la mezcla fue almacenada en contenedores estancos en ausencia de oxígeno (simulando una hipotética estancia en sacos de expedición). A continuación se determinó el contenido de cromo VI de nuevo dos meses después de la adición de los agentes reductores al cemento, por considerar que este tiempo es razonable para la vida útil de los cementos sin que afecte a ninguna de sus propiedades.

### **EJEMPLO III**

15

La eficacia del reductor tartrato de antimonio (III) y potasio se incrementa cuando este último se añade como solución líquida. En este ejemplo, el aditivo se añade como solución líquida junto con un aditivo de molienda comercial (a base de aminas), estando este último en una proporción que no supere el 20% en peso del total del aditivo. Las dosificaciones utilizadas y los resultados obtenidos en las determinaciones de cromo, tanto en la medición inicial como a los dos meses después de la prueba, se detallan en la tabla V que sigue.



Tabla V

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sb III ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
5% tartrato de Sb III – K sólido	3000	54	0,6	1,2
5% tartrato de Sb III – K sólido	4000	75	<0,5	0,5
5% tartrato de Sb III - K sólido	5000	90	<0,5	<0,5

Este ejemplo corresponde a una prueba industrial llevada a cabo en un molino de bolas de una fábrica de cemento en la que el cemento fue molido con la adición del aditivo en su variante polifuncional (coadyuvante de molienda + reductor de cromo VI).

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para la reducción de cromo (VI) en cementos hasta un nivel menor de 2 ppm, que se caracteriza porque comprende la etapa de añadir un aditivo a base de tartrato de antimonio (III) y potasio (conocido como tártaro emético o Tartox) como ingrediente activo al cemento en cualquier punto de la línea de producción o expedición.
- 2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo está en estado sólido.
- 3.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo está en estado líquido.
- 10 4.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo se dosifica en cantidades precisas comprendidas entre 5 y 500 g de ingrediente activo / tonelada de cemento por cada ppm de contenido de cromo inicial en el cemento que ha de ser reducido, estando su dosificación en el cemento comprendida en la gama de un 0,001 a un 5%, y más preferentemente entre un 0,01 y un 2% en peso con referencia a la materia seca.
- 5.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el aditivo incluye adicionalmente uno o más antioxidantes en polvo a base de nitrito de sodio, citrato de sodio o potasio, tartrato de sodio o potasio, o sulfito de sodio, en cantidades del 1 al 15% en peso del aditivo sólido.
- 15 6.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el aditivo comprende tartrato de antimonio (III) y potasio que es solubilizado, dispersado o suspendido en un medio elegido entre agua, glicol, glicerina o una mezcla de los mismos, ácidos orgánicos en proporciones comprendidas entre el 1% y el 10% en peso del total de la solución.
- 20 7.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el aditivo es solubilizado, dispersado o suspendido en el medio en proporciones comprendidas entre el 2% y el 8% en peso del total de la solución.
- 8.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado porque** el aditivo comprende además un aditivo de molienda, estando la proporción del aditivo de molienda comprendida entre un 0 y un 50% en peso del aditivo total.
- 25 9.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** el aditivo tiene un valor de pH comprendido entre 2 y 7.
- 10.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el aditivo tiene un valor de pH comprendido entre 3 y 5.
- 30 11.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado porque** el valor del pH se ajusta mediante la adición de uno o más ácidos orgánicos débiles elegidos en el grupo consistente en ácido acético, cítrico, propiónico, benzoico y sórbico.
- 12.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** el aditivo comprende además co-aditivos elegidos a partir de antioxidantes, estabilizadores de solución, o mezclas de los mismos, siendo los co-aditivos añadidos en proporciones dosificadas comprendidas entre un 0,2 y un 15% en peso del total del aditivo líquido.
- 35 13.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el aditivo de molienda consiste en una preparación a base de uno o varios compuestos elegidos en el grupo consistente en amina o alcanolamina, lignosulfatos, ácido acrílico o sus sales.
- 40 14.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** los co-aditivos se eligen en el grupo consistente en ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido eritórbito, ácido etilendiamino tetraacético, ácido tartárico y sales alcalinas de los mismos, los estereoisómeros, o mezclas de las sustancias anteriores, así como hidroxilamina, hidracina, y su derivados, sulfito, bisulfito, tiosulfato o mezclas de los mismos.
- 15.- Uso de tartrato de antimonio (III) y potasio durante la producción de cemento como aditivo para la reducción del cromo VI en los cementos.