

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 552**

51 Int. Cl.:

**C04B 20/10** (2006.01)

**C04B 22/14** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2008 E 08807084 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2146939**

54 Título: **Procedimiento para reducir la cantidad de Cr (VI) en una composición que contiene cemento y una composición que comprende cemento y partículas de sulfato metálico revestidas**

30 Prioridad:

**10.05.2007 EP 07368007**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**16.06.2014**

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)  
61 RUE DES BELLES FEUILLES  
75116 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**DEBEGNAC, HÉLÈNE y  
SING, CHRISTELLE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 468 552 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

Procedimiento para reducir la cantidad de Cr (VI) en una composición que contiene cemento y una composición que comprende cemento y partículas de sulfato metálico revestidas.

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a partículas revestidas de al menos un sulfato metálico, en particular sulfato ferroso, que es adecuado para la producción de cementos, especialmente de cementos que presentan un bajo contenido de cromo (VI) soluble. Según una característica de la invención, estas partículas están revestidas con un derivado del colágeno tal como una gelatina o una cola de origen animal.

**Técnica anterior**

- 10 En el sentido más general de la palabra, un cemento es un aglomerante que es una sustancia que fragua y se endurece independientemente, y puede unir juntos otros materiales. Los cementos usados en la construcción se caracterizan como hidráulicos y no hidráulicos. El uso más importante del cemento es la producción de mortero y hormigón – la unión de agregados naturales o artificiales para formar un material de construcción fuerte que es duradero frente a los efectos ambientales normales. Los cementos hidráulicos son materiales que fraguan y se endurecen después de su combinación con agua como resultado de las reacciones químicas al mezclarlos con agua y, después de endurecer, retienen la resistencia y estabilidad incluso debajo del agua. El requisito clave para esto es que los hidratos formados con la inmediata reacción con agua son esencialmente insolubles en agua. La mayoría de los cementos de construcción de hoy día son hidráulicos, y la mayoría de estos están basados en el cemento Portland, que está hecho principalmente de piedra caliza, ciertos minerales arcillosos, y yeso, en un procedimiento a alta temperatura que desprende dióxido de carbono y combina químicamente los ingredientes principales para dar nuevos compuestos. Los cementos hidráulicos incluyen materiales tales como cal (no hidráulica) y emplastes de yeso, que se deben mantener secos con el fin de ganar resistencia, y cementos de oxiclورو que tienen componentes líquidos.

- 25 La composición del cemento, en particular del cemento hidráulico como el cemento Portland, contiene con frecuencia cromo (VI) soluble en agua. El cromo hexavalente (cromo VI) soluble está generalmente en forma de cromato, en concentraciones que oscilan entre 1 y 100 ppm (partes por millón) en los cementos. Como este compuesto origina sensibilización dérmica y reacciones alérgicas, la cantidad de cromo (VI) soluble deberá ser tan pequeña como sea posible en una mezcla de cemento. Por consiguiente, las actuales reglamentaciones (tales como la Directiva Europea 2003/53/EC) exigen que la concentración de cromo (VI) soluble en los cementos sea inferior a 2 ppm.

Una técnica común para fabricar cemento que tenga un bajo contenido de cromo (VI) soluble implica la adición de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) al cemento, ya que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  reducen los iones Cr (VI). El sulfato ferroso se añade habitualmente a la entrada del molino en el caso de molinos en circuito abierto, o a la entrada del separador en el caso de molinos en el caso de molinos en circuito cerrado o, si no, directamente al producto acabado.

- 35 Sin embargo, un problema que se encuentra con esta técnica es la inestabilidad del sulfato ferroso bajo las condiciones de almacenamiento del cemento. Con el tiempo, los iones ferrosos sufren oxidación a iones férricos  $\text{Fe}^{3+}$ , que son ineficaces al reducir el cromo (VI). Por lo tanto, la cantidad de sulfato ferroso que, por lo general, se incorporan al cemento es mucho más grande que la cantidad de sulfato ferroso requerida teóricamente para reducir el cromo (VI) soluble. En el momento actual, la cantidad de sulfato ferroso heptahidratado que se usa en el cemento varía muy bruscamente entre 300 y 1000 ppm de sulfato ferroso heptahidratado (correspondiente a entre 60 y 200 ppm de iones ferrosos,  $\text{Fe}^{2+}$ ) por ppm de Cr (VI) soluble, dependiendo de la eficacia prevista del sulfato ferroso a lo largo del tiempo.

- 45 A partir del documento DE 29613095 se conoce un sulfato ferroso pulverulento revestido con un componente repelente del agua, como un ácido graso muy saturado o insaturado, por ejemplo un ácido palmítico, un ácido esteárico o un ácido oleico. El componente repelente del agua se añade al sulfato ferroso en una proporción del 0,1 al 2,0% en masa, basado en el 100% de sulfato ferrosol. El sulfato ferroso con repelente del agua se podrá usar para reducir eccemas originados por los cromatos en aglomerantes hidráulicos.

Sin embargo, las partículas de sulfato ferroso se oxidan o se degradan rápidamente y presentan una estabilidad reducida en el almacenamiento.

- 50 Hay una necesidad de proporcionar partículas de sulfato ferroso que se oxiden o se degraden más lentamente que el sulfato ferroso actualmente disponible, con el fin de poner remedio a la inestabilidad de este compuesto y reducir la cantidad de sulfato ferroso que se tiene que incorporar al cemento para reducir una cantidad dada de cromo (VI) soluble, presente en la mezcla, y/o controlar mejor esta cantidad.

**Resumen de la invención**

Se ha descubierto ahora que un revestimiento de al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno es particularmente eficaz para conseguir tales fines.

5 Por eso, un aspecto de la invención es un método para producir un material que contiene cemento, preferiblemente uno que tenga un bajo contenido de Cr (VI) soluble, que comprende el paso de proporcionar un material que contiene cemento con partículas de sulfato metálico revestidas con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno.

10 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para reducir el contenido de Cr (VI) soluble en un material que contiene cemento, comprendiendo dicho método el paso de mezclar con dicho material que contiene cemento una cantidad dada de partículas de sulfato metálico revestidas con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno. La cantidad dada es inferior a 80 ppm, preferiblemente inferior a 60 ppm, más preferiblemente inferior a 40 ppm, provechosamente inferior a 20 ppm en peso del ion metálico de dicho sulfato metálico por ppm de Cr (VI) soluble, contenido en el material que contiene cemento antes del paso de realización de la mezcla.

Según otro aspecto más de la invención se proporciona una composición que contiene cemento, que comprende:

- 15
- un cemento; y
  - partículas de sulfato metálico revestido con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno.

20 La invención abarca también el uso de partículas metálicas revestidas con materiales derivados del colágeno como un aditivo en una composición que contiene cemento, tal como mortero u hormigón. En una composición que contiene cemento, tal como mortero u hormigón, el aditivo puede estar presente dentro del cemento o se puede mezclar en una etapa posterior, durante la mezcla real del cemento con los agregados y/o con el agua.

25 A efectos de simplificación, se ha redactado la totalidad del resto de la descripción, en el sentido de que es el sulfato ferroso el sulfato metálico preferido según la invención. No obstante, sigue en vigor que, en todo el texto que sigue, las partículas de sulfato ferroso pueden ser sustituidas de una manera equivalente por otras partículas de sulfato metálico o por mezclas de ellas. Otras partículas de sulfato preferidas son las partículas de sulfato de manganeso o de sulfato de estaño, dado que estos dos compuestos químicos son también capaces de reducir el cromo (VI) soluble y exhiben una relativa inestabilidad natural.

Preferiblemente, el sulfato metálico según la presente invención se elige a partir del grupo que comprende sulfatos ferrosos, sulfatos de estaño, sulfatos de manganeso y sus mezclas.

30 El sulfato ferroso usado en la presente invención está preferiblemente hidratado y se puede elegir favorablemente del grupo que comprende sulfato ferroso heptahidratado húmedo, sulfato ferroso heptahidratado seco, sulfato ferroso tetrahidratado, sulfato ferroso monohidratado y sus mezclas. Se prefiere en particular la forma heptahidratada del sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que se usa comúnmente en el campo del cemento. Entre las formas heptahidratadas del sulfato ferroso, se puede usar favorablemente un sulfato ferroso húmedo como el vitriolo verde o la caparrosa.

35

El "núcleo" de las partículas revestidas, usadas en la invención, es también el centro o la capa interior de dichas partículas. La capa exterior es también el revestimiento y puede adoptar el atributo de película protectora, caparazón o envoltura.

40 Preferiblemente, el producto de hidrólisis de un material de colágeno que se usa como un revestimiento en la invención es una gelatina o una "cola de origen animal". La gelatina es un hidrocoloide, que es una sustancia que forma una solución coloidal en agua, que exhibe una única combinación de propiedades útiles. Estas propiedades incluyen solubilidad en agua, viscosidad de la solución, propiedades de gelificación térmicamente inversas y la capacidad de formar películas fuertes y flexibles. La gelatina se puede conseguir en diversas calidades y, a su vez, tiene diferentes propiedades. Comercialmente, las gelatinas tienden a ser calificadas en términos de sus firmezas (valor Bloom) bajo condiciones estándar de ensayo). Normalmente, se puede seleccionar una gelatina que tiene una firmeza (viscosidad) de jalea de 100 a 520 g Bloom, preferiblemente de 200 a 380 g Bloom.

45

La gelatina usada en esta invención como un componente principal preferido de la película de revestimiento, no está particularmente limitada a ningún alto grado de pureza. Por lo contrario, se pueden usar favorablemente más tipos "naturales" de gelatina como colas de origen animal que se obtienen a partir de la hidrólisis (es decir, ebullición) de sustancias naturales ricas en colágeno de origen bovino, porcino, avícola o de pescado. En la presente solicitud, el término "gelatina" se usa abarcando no solo colágeno hidrolizado razonablemente puro sino también materias mucho más naturales tales como colas de origen animal.

50

Como alternativa, se pueden usar materias derivadas de proteínas vegetales o “gelatina de plantas” como las presentadas por la patente US20020187185, que tienen buenas propiedades, como alternativa adecuada a la gelatina de origen animal.

5 Se pueden usar las gelatinas convencionales usadas para las cápsulas en general, tales como gelatinas tratadas con ácido (tipo A), gelatinas tratadas con álcali (tipo B), gelatinas tratadas atmosféricamente, gelatinas tratadas químicamente obtenidas haciendo reaccionar un grupo amino de la gelatina con un ácido orgánico, tal como el ácido succínico, ácido ftálico, o similares. Entre ellos, se usan preferiblemente la gelatina tratada con ácido (tipo A) y la gelatina tratada con álcali (tipo B). Estos diversos tipos de gelatina se pueden usar, por supuesto, solos o en combinaciones de ellos.

10 Se recomienda que el revestimiento de dichas partículas revestidas oscile entre el 0,05% y el 20%, preferiblemente entre el 0,5% y el 4%, en peso, respecto al peso de las partículas de sulfato metálico no revestidas.

Favorablemente, las partículas revestidas, como las definidas anteriormente, tienen un tamaño  $d_{max}$  (finos del tamizado) inferior a 500  $\mu m$ , en particular inferior a 200  $\mu m$  y, preferiblemente, inferior a 100  $\mu m$ .

15 Opcionalmente, es posible aplicar revestimientos adicionales, por ejemplo para reforzar la resistencia del revestimiento basado en gelatina. Se puede hacer este revestimiento adicional de un agente endurecedor o reticulante para evitar la disolución del revestimiento.

20 Las partículas según la presente invención se pueden añadir en cualquier momento de la fabricación de un cemento. Las partículas se pueden añadir a la entrada del molino en el caso de molinos en circuito abierto, o a la entrada del separador en el caso de molinos en circuito cerrado o, si no, directamente al producto acabado. Se prefiere la última solución, en la medida que limita las acciones de desgaste sobre la superficie de las partículas. Las partículas también se pueden añadir en los silos o en los depósitos de transporte o, si no, al mortero o el hormigón final.

Las partículas según la presente invención no tienen un efecto notable sobre las condiciones de uso del cemento, que, por lo tanto, se pueden usar de una manera completamente convencional.

25 Las partículas de sulfato metálico revestidas según la presente invención, se pueden obtener según cualquier procedimiento conocido. Sin embargo, se prefiere usar el procedimiento que es el objeto de la solicitud de patente brasileña N° PI 0701693-0 presentada el 10 de mayo de 2007 en nombre del Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) y Fermavi Electroquímica. El procedimiento se perfila a continuación con respecto a las partículas de sulfato ferroso revestidas con gelatina, y se detallará más en los ejemplos.

30 En primer lugar, el sulfato ferroso hidratado se debe deshidratar parcialmente o totalmente. Esto se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de secado o de precipitación que permita su retirada. Sea cual sea la técnica usada, se recomienda retirar una cantidad de agua al menos equivalente al 30% en masa del agua de cristalización de la sustancia que se va a encapsular, preferiblemente del 40 al 70%.

La gelatina se disuelve dentro de un volumen de agua equivalente al agua de cristalización retirada del sulfato ferroso, bajo temperatura controlada, preferiblemente de 15 a 60°C, y más preferiblemente de 40 a 50°C.

35 Las partículas de sulfato ferroso secadas se mezclan luego con la solución de gelatina usando un equipo de mezcla y agitación convencional, como las mezcladoras mecánicas con agitación intensa. La solución se puede añadir en un solo paso (por cargas) o gradualmente (procedimiento continuo). Al final del paso de mezcla, el material obtenido (generalmente en forma de pasta) se mantiene en reposo, preferiblemente en forma de capa de pequeño espesor, durante un periodo suficiente para la rehidratación de la sustancia activa con el agua de la solución del material de revestimiento. Esta operación da como resultado un aumento de la temperatura del material que es debido al calor de hidratación, y el material de revestimiento solidifica en su superficie.

40 Después de la rehidratación, el material secado es sometido a una desintegración mecánica de las partículas agregadas de sulfato ferroso hidratado, y luego revestido. Se obtiene fácilmente la desintegración de este material con cualquier procedimiento que favorezca el contacto y la agitación mecánica de estos agregados, como molinos de rodillos, lecho fluidizado, o incluso el transporte neumático.

45 Según una realización preferida, la cantidad de partículas revestidas en el material que contiene cemento, según la presente invención, es inferior a 80 ppm, preferiblemente inferior a 60 ppm, más preferiblemente inferior al 40 ppm, y favorablemente inferior al 20 ppm en peso del ion metálico de dicho sulfato metálico por ppm de Cr (VI) soluble presente en dicho material que contiene cemento, antes de la adición de dichas partículas revestidas. Dicho contenido de cromo (VI) soluble se expresa respecto al peso seco de la mezcla de cemento, y se mide sobre la solución de cemento como se describe en la norma EN 196-10 “Method of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement”.

50 La gelatina es útil para estabilizar el sulfato ferroso. El sulfato ferroso revestido es, por lo tanto, sustancialmente estable durante un periodo de almacenamiento, en particular cuando está mezclado con cemento, de al menos 3 meses, preferiblemente 9 meses, y hasta 12 meses, bajo las condiciones corrientes de almacenamiento,

- concretamente en silos o en bolsas de papel. Por “sustancialmente estable” se entiende que permanece en el cemento una suficiente cantidad de iones  $\text{Fe}^{2+}$  para reducir la cantidad de cromo (VI) soluble a menos de 2 ppm. Según un aspecto concreto de la presente invención, cuando se añade agua al cemento es posible, según la presente invención, la reducción del Cr (VI) soluble a partir de la mezcla de las partículas revestidas con el cemento.
- 5 Preferiblemente, el efecto reductor de las partículas revestidas según la presente invención se mantiene durante al menos el periodo de almacenamiento del cemento anteriormente mencionado.
- El cemento usado según la presente invención es cualquier tipo de cemento, especialmente el cemento hidráulico tal como, en particular, el cemento Portland o cementos de materiales compuestos, o cualquier cemento definido en la norma EN 197, o cualquier cemento definido en la norma ASTM C-150 y C-595.
- 10 Se puede usar el cemento o la composición que contiene cemento en la producción de diversos productos basados en cemento, tales como hormigón no mortero.
- Preferiblemente, el material que contiene cemento, según la presente invención, es un cemento, un hormigón o un mortero.
- 15 La presente invención supera algunos de los inconvenientes de la técnica anterior y más concretamente reduce significativamente la cantidad de sulfato metálico que es necesaria añadir al cemento con el fin de reducir de forma duradera el cromo (VI) soluble, presente en ese cemento anterior a la adición. La reducción de la cantidad de sulfato metálico usado permite ahorros indiscutibles.
- Una segunda ventaja es que las partículas revestidas según la presente invención no alteran la cantidad de aire ocluido en el material que contiene cemento, ni alteran la resistencia mecánica de tal material, comparado con los
- 20 cementos tratados con sulfato ferroso.
- Las partículas de sulfato metálico revestidas con un derivado del colágeno exhiben las siguientes características:
- el sulfato metálico está protegido del medio ambiente exterior mediante el revestimiento y, por lo tanto, permanece esencialmente estable bajo las condiciones de almacenamiento del cemento;
  - la sustancia reductora del Cr (por ejemplo, iones  $\text{Fe}^{2+}$ ) se puede liberar rápidamente (en particular en menos de 10 minutos y, preferiblemente, en menos de 5 minutos) cuando se mezcla el hormigón o el mortero, haciendo por ello posible la reducción de los iones  $\text{Cr}^{6+}$ ;
- 25 En el caso donde el sulfato metálico elegido sea sulfato ferroso:
- la conservación eficaz del sulfato ferroso en el cemento antes de usarlo, y la alta solubilidad del sulfato ferroso durante la mezcla del cemento, hace posible reducir el nivel de sulfato ferroso, en comparación con la técnica anterior;
  - el coste de las partículas revestidas, que está ligado a las materias primas y a la fabricación, es bajo y la dosificación del sulfato ferroso es baja, haciendo por ello la solución propuesta por la invención económicamente favorable, en comparación a la técnica anterior.
- 30 Al usar el método según la invención, las partículas de sulfato metálico revestidas retienen su efecto reductor durante 3 meses, preferiblemente hasta 12 meses.
- Un aspecto más de la presente invención es una composición que contiene cemento, que comprende un cemento y partículas de sulfato metálico revestidas con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno.
- En una realización, el sulfato metálico se elige del grupo que comprende sulfatos ferrosos hidratados, sulfatos de estaño, sulfatos de manganeso, y sus mezclas.
- 40 En otra realización, el sulfato ferroso se elige del grupo que comprende sulfato ferroso heptahidratado húmedo, sulfato ferroso heptahidratado seco, sulfato ferroso tetrahidratado, sulfato ferroso monohidratado, y sus mezclas.
- Preferiblemente, el producto de la hidrólisis de un material de colágeno según la presente invención es una gelatina o una cola de origen animal.
- En una realización preferida, las partículas revestidas tienen un tamaño  $d_{\text{max}}$  inferior a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 100  $\mu\text{m}$ .
- 45 En otra realización, el revestimiento de dichas partículas revestidas está oscilando entre el 0,05% y el 20%, preferiblemente entre el 0,5% y el 4%, en peso, respecto al peso de las partículas de sulfato metálico no revestidas.
- Preferiblemente, la composición que contiene cemento es un cemento, un hormigón o un mortero. Favorablemente, la cantidad de dichas partículas revestidas en dicha composición es inferior a 80 ppm, preferiblemente inferior a 60 ppm, más preferiblemente inferior a 40 ppm y, favorablemente, inferior a 20 ppm, en peso, del ion metálico de dicho
- 50

sulfato metálico por ppm de Cr (VI) soluble, presente en dicha composición que contiene cemento, antes de la adición de dichas partículas revestidas.

Preferiblemente, la composición de la invención tiene un contenido de cromo (VI) soluble resultante, inferior a 2 ppm.

### Ejemplos

5 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

Procedimiento para la producción de partículas de  $\text{FeSO}_4$  heptahidratado revestidas con un 1% de gelatina

Paso 1 – Deshidratación parcial del sulfato ferroso heptahidratado

10 El paso inicial, o deshidratación del material, se realizó con un secador/deshidratador de lecho fluidizado alimentado con 1 tonelada de partículas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  por hora. Con este tipo de equipos, el material sólido que se va a deshidratar se pone en contacto con una corriente de gas secador calentado, capaz de proporcionar la energía necesaria para la evaporación del agua incorporada al sulfato ferroso.

15 En el ejemplo aquí presentado, el gas usado era gas de combustión GLP (gas licuado del petróleo) que estaba diluido con aire atmosférico de una manera controlada, para controlar la cantidad de oxígeno dentro de la atmósfera secadora y evitar así la oxidación de Fe (II) a Fe (III) en el producto. Al secador se le proporcionó gas de combustión GLP con un flujo volumétrico de  $7000 \text{ m}^3$  por hora, a una temperatura de  $250 - 300^\circ\text{C}$ .

La temperatura del gas a la salida del secador se mantuvo a  $90^\circ\text{C}$  para controlar el tiempo de residencia del sulfato ferroso en el secador (aproximadamente 6 minutos, con una masa de 100 kg permanentemente en el interior del secador) y la cantidad del agua de hidratación eliminada (aproximadamente 60 – 70% del agua de cristalización de la forma heptahidratada).

20 Paso 2 – Preparación de la solución del material de revestimiento

Se usó gelatina de tipo B como material de revestimiento (210 - 230 g Bloom y viscosidad de 30 – 412 mps). Dentro de un volumen de agua equivalente al 60% del agua de cristalización del  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , se disolvió una cantidad de gelatina de tipo B equivalente al 1% en masa de la cantidad de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Se obtuvo así una solución acuosa que contenía 37 gramos de gelatina por litro de agua.

25 Paso 3 – Mezcla del sulfato ferroso (II) parcialmente deshidratado con la solución de gelatina

Se añadió el sulfato ferroso previamente deshidratado (que había perdido el 60% de su agua de cristalización, o 27 kg de agua por 100 kg de sulfato ferroso (II) heptahidratado inicialmente) a la solución de gelatina, en el reactor de mezcla, hasta la obtención de una mezcla homogénea, en una forma semisólida (pasta):

30 - se proporcionaron 9,1 kg de  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (parcialmente hidratado, con  $1 < x < 4$ ) y 3,6 kg de solución de gelatina (37 g de gelatina/litro de agua) por minuto de mezcla continua, correspondiente a la relación de masas de la solución de gelatina con respecto al sulfato, del 40%. El tiempo de residencia del producto dentro de la mezcladora fue de 2 minutos.

Paso 4 – Revestimiento del sulfato ferroso por la gelatina

35 La mezcla obtenida se descargó y se mantuvo en reposo durante 30 minutos, que es el periodo necesario para la absorción del agua de la solución de gelatina por los cristales de sulfato ferroso (II), y para la deposición de la gelatina sobre las partículas rehidratadas. Después de este periodo, el material, ya en forma sólida, se desintegró suavemente en un molino de rodillos, con el fin de obtener el producto con la finura deseada (inferior a 200 micrómetros).

40 Las Tablas 1, 2 y 3 muestran algunas características de las partículas en diferentes pasos de procedimiento. Como se puede ver, el tamaño de partícula del sulfato ferroso (II) heptahidratado deshidratado (Tabla 2) se hizo más reducido que el de la “materia prima” introducida en el primer paso del procedimiento (paso de secado) - Tabla 1. El paso de encapsulación condujo a un ligero aumento del tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 3, que era adecuado para obtener la granulometría (finura) preferida de las partículas.

Tabla 1. Sulfato ferroso heptahidratado (materia prima)

Fe (II)	20,2%
Fe total	20,9%
Pérdida de agua a 105°C	36,3%
Tamaño de partícula:	
D (0,5)	383,1 µm
D (0,1)	207,8 µm
D (0,9)	591,8 µm
Fracción < 200 micrómetros	9,1%
Fracción < 100 micrómetros	1,8%

Tabla 2. Sulfato ferroso después del paso de deshidratación

Fe (II)	28,2%
Fe total	28,9%
Pérdida de agua a 105°C	6,1%
Tamaño de partícula:	
D (0,5)	13,7 µm
D (0,1)	1,3 µm
D (0,9)	93,1 µm
Fracción < 200 micrómetros	100,0%
Fracción < 100 micrómetros	92,7%

Tabla 3. Sulfato ferroso heptahidratado revestido con gelatina (1% en masa respecto al sulfato ferroso)

Fe (II)	22,0%
Fe total	22,3%
Pérdida de agua a 105°C	21,9%
Tamaño de partícula:	
D (0,5)	71,4 µm
D (0,1)	5,3 µm
D (0,9)	145,5 µm
Fracción < 200 micrómetros	99,6%
Fracción < 100 micrómetros	70,4%

5

Procedimiento para la producción de partículas de FeSO<sub>4</sub> heptahidratado revestidas con 2% de gelatina

Se repitió el procedimiento como se describió anteriormente para obtener un producto con 2% del mismo tipo de gelatina usado como material de revestimiento (gelatina industrial, 210 – 230 g Bloom y viscosidad de 30 – 41 mps).

Se disolvió una cantidad de gelatina de tipo B equivalente al 2% en masa de la cantidad de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en un volumen de agua equivalente al 60% del agua de cristalización de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a una temperatura de 40°C. Se obtuvo una solución acuosa que contenía 74 gramos de gelatina por litro de agua.

- 5 Los pasos (3) y (4) fueron similares a los usados en el procedimiento descrito para obtener partículas revestidas con 1% de gelatina.

Tabla 4. Sulfato ferroso heptahidratado revestido con gelatina (2% en masa respecto al sulfato ferroso)

Fe (II)	22,2%
Fe total	22,9%
Pérdida de agua a 105°C	20,8%
Tamaño de partícula:	
D (0,5)	46,9 $\mu\text{m}$
D (0,1)	4,5 $\mu\text{m}$
D (0,9)	128,9 $\mu\text{m}$
Fracción < 200 micrómetros	100,0%
Fracción < 100 micrómetros	72,7%

Ejemplos comparativos de la eficacia de la reducción en el cemento del cromo (VI) soluble

- 10 Después de haber mezclado o bien el sulfato ferroso bruto o las partículas de sulfato ferroso revestidas según la invención en el cemento, se sometió el cemento a un protocolo de envejecimiento acelerado, que se describe a continuación. Este protocolo de envejecimiento acelerado significa condiciones severas (extremas) de conservación para el cemento. Por lo tanto, la observaciones de “buenas” características del cemento (en términos de bajo contenido de cromo (VI) bajo condiciones de envejecimiento acelerado significa, con mayor razón, que dicho cemento tendrá también necesariamente buenas características bajo condiciones corrientes de almacenamiento/conservación.

15 Para combinar el sulfato ferroso (revestido o no revestido con gelatina) con el cemento, se mezcló el sulfato ferroso y se homogeneizó con el cemento durante 45 minutos en una mezcladora Turbula® antes de que el producto fuera envejecido.

Protocolo de envejecimiento: alta humedad

- 20 Este ensayo implicaba poner en una bandeja un lecho de cemento pulverizado que contenía sulfato ferroso: la masa de cemento era de aproximadamente 600 gramos y la profundidad de la capa de cemento era de 1 cm. Esta bandeja se puso en una cámara que se mantuvo a 20°C a una humedad relativa del 100%. La bandeja permaneció en la cámara durante 24 horas, después de lo cual se midió la cantidad de cromo (VI) soluble. La medida tuvo lugar al cabo de 1 día.

- 25 Procedimiento de medida del cromo (VI) soluble

El cromo (VI) se ensayó según la norma EN 160 – 10 “Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement”.

Ejemplo 1. Reducción de la cantidad de cromo (VI) soluble en cemento que usa partículas revestidas con 2% de gelatina

- 30 Se obtuvieron partículas de sulfato ferroso revestidas con un 2% de gelatina, de la siguiente granulometría, usando el procedimiento anteriormente descrito.

Las partículas revestidas tenían la siguiente granulometría:

Tamaño de partícula	% en masa de los finos tamizados
500 $\mu\text{m}$	98
200 $\mu\text{m}$	90
100 $\mu\text{m}$	73



5 Se mezclaron diversos cementos con polvo de sulfato ferroso bruto o con partículas revestidas y se midió la reducción del cromo (VI) en diversos cementos. Los cementos concretos usados en el ejemplo se identifican haciendo referencia a las normas bien conocidas BS EN 197 - 1:2000 y BS 4027:1996. Así, "CEM I" se refiere al cemento Portland estándar y el código 52,5N se refiere a la clase de resistencia.

Resultados experimentales

10 La expresión "control" usada a continuación se refiere al cemento (con o sin sulfato ferroso o partículas revestidas) que no han sufrido envejecimiento. Las medidas de "control" del cromo (VI) soluble se obtuvieron, por lo tanto sobre un cemento de control no envejecido o sobre un cemento no envejecido mezclado con sulfato ferroso, inmediatamente después de la mezcla y homogeneización en la Turbula®.

Tabla 1

Se usó un cemento CEM I 52,5N que contenía 15 ppm de cromo (VI) soluble.

Fracción ensayada	Cantidad	Cantidad de Cr (VI) soluble	
		Control	Después del ensayo de envejecimiento
	ppm de Fe <sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)	ppm	ppm
Ninguna	-	15	9,5
Sulfato ferroso no revestido	50	< 1	8,5
Sulfato ferroso no revestido	110	< 1	5,3
Sulfato ferroso revestido	45	< 1	< 1

15 Los resultados de la Tabla 1 muestran claramente, incluso bajo condiciones muy desfavorables de humedad, que el uso de las partículas revestidas según la invención permite una reducción mucho más eficaz en el contenido de cromo (VI) soluble que el uso de sulfato ferroso no revestido.

Tabla 2

Se usó un cemento CEM I 52,5N que contenía 9,5 ppm de cromo (VI) soluble.

Fracción ensayada	Cantidad	Cantidad de Cr (VI) soluble	
		Control	Después del ensayo de envejecimiento
	ppm de Fe <sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)	ppm	ppm
Ninguna	-	9,5	5
Sulfato ferroso no revestido	45	< 2	3,2
Sulfato ferroso revestido	45	< 2	< 2
Sulfato ferroso revestido	35	< 2	< 2

20 Tabla 3

Se usó un cemento CEM I 52,5N que contenía 12 ppm de cromo (VI) soluble.

Fracción ensayada	Cantidad	Cantidad de Cr (VI) soluble	
		Control	Después del ensayo de envejecimiento
	ppm de Fe <sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)	ppm	ppm
Ninguna	-	12	6
Sulfato ferroso revestido	45	< 1	< 1
Sulfato ferroso revestido	35	< 1	< 1

Ejemplo 2. Reducción de la cantidad de cromo (VI) soluble en el cemento usando partículas revestidas con un 1% de gelatina

5 Se obtuvieron partículas de sulfato ferroso revestidas con un 1% de gelatina usando el procedimiento anteriormente aquí descrito.

En este ejemplo se varió la cantidad de sulfato ferroso introducido en el cemento con el fin de reducir el cromo (VI) soluble.

10 Se añadieron al cemento diversas cantidades de partículas revestidas según la invención, y se midió la retención de la eficacia en la parte de las partículas revestidas en lo que se refiere a la reducción de cromo (VI) soluble después del envejecimiento acelerado.

Resultados experimentales

Tabla 4

Se usó un cemento CEM I 52,5 que contenía 13,3 ppm de cromo (VI) soluble, el cual se trató con partículas revestidas con 1% de gelatina.

Fracción ensayada	Cantidad	Cantidad de Cr (VI) soluble	
		Control	Después del ensayo de envejecimiento
	ppm de Fe <sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)	ppm	ppm
Ninguna	-	13,3	6
Sulfato ferroso revestido	40	< 0,5	6
Sulfato ferroso revestido con 1% de gelatina	40	< 0,5	< 0,5
Sulfato ferroso revestido con 1% de gelatina	35	< 0,5	< 0,5
Sulfato ferroso revestido con 1% de gelatina	30	< 0,5	< 0,5
Sulfato ferroso revestido con 1% de gelatina	20	< 0,5	1,2

15 Se observa que las partículas revestidas con 1% de gelatina, añadidas a razón de 40 ppm de Fe<sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI), permanecen siendo eficaces en lo que se refiere a la reducción del cromo (VI) soluble después del ensayo de envejecimiento, mientras que el polvo de sulfato de hierro no revestido, añadido en la misma proporción, conduce a un valor medido del cromo (VI) soluble, después del envejecimiento, de 6 ppm. Esta eficacia en lo que se refiere a la  
 20 reducción del cromo n(VI) soluble, en otras palabras la medida de valores de cromo (VI) soluble inferiores a 2 ppm después del envejecimiento, se retiene incluso cuando la cantidad de partículas ferrosas revestidas introducidas en el cemento está dividida por dos.

Ejemplo 3. Impacto del uso de diferentes clases de revestimiento alrededor del sulfato ferroso sobre la cantidad de Cr (VI) soluble en un mortero normalizado

25 El mortero era un CEM I 52,5N que contenía 12 ppm de Cr (VI) soluble. Se hizo mortero normalizado según la norma NF EN 196 – 1. La medida del aire ocluido se hizo según la norma NF EN 413 – 2. El protocolo de envejecimiento que usa un material distinto de la gelatina (oleato, ácido oleico, estireno acrílico y alginato) comprende los siguientes pasos:

- deshidratar el sulfato ferroso como se describió en el anterior paso 1;
- 30 - preparar un revestimiento solubilizando 1 ó 2% de material de revestimiento por peso de sulfato ferroso deshidratado, en una cantidad de agua suficiente para rehidratar el sulfato ferroso deshidratado y obtener sulfato ferroso heptahidratado;

- introducir, rápidamente, aproximadamente 200 g de sulfato ferroso deshidratado en la solución de revestimiento a 90°C;
  - mezclar en una mezcladora Rayneri, equipada con dedos desfloculantes, a una velocidad entre 500 y 1000 rpm;
- 5 - enfriar y moler con el fin de obtener partículas revestidas con un diámetro medio inferior a 100 µm.

Tabla 5. Impacto negativo del uso de un ácido graso sobre la cantidad de aire ocluido, medido en un mortero normalizado

Cemento	% de aire ocluido
No tratado	6
Tratado con sulfato ferroso revestido con 2% de gelatina (40 ppm de Fe(II) por ppm de Cr (VI))	6
Tratado con sulfato ferroso revestido con 1,5% de oleato de sodio (40 ppm de Fe(II) por ppm de Cr (VI))	10,5
Tratado con sulfato ferroso revestido con 0,7% de oleato de sodio (40 ppm de Fe(II) por ppm de Cr (VI))	9
Tratado con sulfato ferroso revestido con 1,5% de ácido oleico (40 ppm de Fe(II) por ppm de Cr (VI))	10,5

- 10 Como se muestra en la Tabla 5, el cemento tratado con sulfato ferroso revestido con gelatina presenta el mismo porcentaje de aire ocluido que el cemento no tratado.

Por el contrario, los cementos tratados con sulfato ferroso revestido con oleato de sodio o con ácido oleico presentan más aire ocluido que el cemento no tratado.

La cantidad de aire ocluido tiene un impacto negativo sobre las resistencias mecánicas, como se muestra a continuación en la Tabla 6.

- 15 Tabla 6. Impacto negativo del uso de un ácido graso sobre las resistencias mecánicas medidas en un mortero normalizado.

Resistencias mecánicas medidas en el cemento 1 tratado con 40 ppm de Fe (II) por ppm de Cr (VI)	Sulfato ferroso no revestido	Sulfato ferroso revestido con gelatina	Sulfato ferroso revestido con 2% de oleato de sodio
Resistencias a la compresión al cabo de 1 día (MPa)	21,2	20,9	16,9
Resistencias a la compresión al cabo de 28 días (MPa)	55,3	55,6	45,4

Como se muestra en la Tabla 6, las resistencias a la compresión de un mortero que contiene sulfato ferroso revestido con gelatina son las mismas que las de un mortero que contiene sulfato ferroso no revestido.

- 20 Por el contrario, las resistencias a la compresión de un mortero que contiene sulfato ferroso revestido con 2% de oleato de sodio son significativamente inferiores a las de un mortero que contiene sulfato ferroso no revestido.

Tabla 7. Comparación entre la cantidad de sulfato ferroso no revestido y sulfato ferroso revestido según la invención, añadida al cemento1.

Fracción ensayada	Cantidad		Cantidad de Cr (VI) soluble	
	% de sulfato ferroso añadido al cemento 1	ppm de Fe <sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)	Control ppm	Después del ensayo de envejecimiento (protocolo 2*) ppm
Ninguna	-	-	19,5	
Sulfato ferroso monohidratado no revestido que contiene 30,8% de Fe (II)	0,37	58	< 0,01	0,2
Sulfato ferroso revestido con 2% de gelatina que contiene 19,4% de Fe (II)	0,37	37	< 0,01	0,2
Sulfato ferroso monohidratado no revestido que contiene 30,8% de Fe (II)	0,13	20		2,3
Sulfato ferroso revestido con 2% de gelatina que contiene 19,4% de Fe (II)	0,2	20		0,15
Sulfato ferroso monohidratado no revestido que contiene 30,8% de Fe (II)	0,065	10		7,2
Sulfato ferroso revestido con 2% de gelatina que contiene 19,4% de Fe (II)	0,1	10		0,2

\*El protocolo 2 difiere del protocolo descrito anteriormente en los siguientes puntos: el cemento tratado se presenta todavía como un revestimiento delgado homogéneo, pero en vez de poner el receptáculo en una pared con condiciones climáticas circundantes, se pone en un lecho de agua, en el interior de una caja hermética, y se almacena todo en una sala regulada a 20°C.

5 Como se muestra en la Tabla 7, la cantidad de Fe (II) añadida es más pequeña al usar un sulfato ferroso revestido según la invención (37 ppm de Fe<sup>2+</sup> por ppm de Cr (VI)) que cuando se usa sulfato ferroso monohidratado (58 ppm de Fe<sup>2+</sup> por ppm Cr (VI)) para la misma eficacia en la reducción de Cr (VI) (< 0,01 de Cr (VI) soluble en el momento inicial y 0,2 ppm de Cr (VI) soluble después del ensayo de envejecimiento). Se muestra una reducción del 36% de la cantidad de Fe (II).

10 Es incluso posible reducir la cantidad de Fe (II) en más del 50% para una cantidad final dada de Cr (VI) soluble. De hecho, la cantidad de Cr (VI) soluble es inferior con 10 ppm de sulfato ferroso revestido según la invención (0,2 ppm) que con 20 ppm sulfato ferroso monohidratado no revestido (2,3 ppm).

15 Además, para una cantidad dada de Fe<sup>2+</sup> añadida al cemento (10 y 20 ppm por ppm de Cr (VI)), el sulfato ferroso revestido según la invención mantiene sus propiedades reductoras a un buen nivel (0,15 y 0,2 ppm de Cr (VI) soluble), mientras que el sulfato ferroso monohidratado no revestido no lo hace (2,3 y 7,2 ppm de Cr (VI) soluble).

Tabla 8. Comparación entre la cantidad de Cr (VI) en un cemento no tratado y en cementos tratados con sulfato ferroso revestido con alginato o gelatina

Cemento 1	Cantidad de sulfato ferroso (ppm de Fe (II) por ppm de Cr (VI))	Cantidad de Cr (VI) en el momento inicial (control) (ppm)	Cantidad de Cr (VI) después del ensayo de envejecimiento (ppm)
No tratado	-	12	7,3
Tratado con sulfato ferroso revestido con alginato	45	0,06	6,7
Tratado con sulfato ferroso revestido con gelatina	45	0,05	0,5

Como se muestra en la Tabla 8, la cantidad de Cr (VI) en un cemento tratado con sulfato ferroso revestido con alginato es muy baja en el momento inicial, pero aumenta a un nivel muy alto (6,7 ppm) después del ensayo de envejecimiento, casi al mismo nivel que un cemento no tratado.

5 Por el contrario, la cantidad de Cr (VI) en un cemento tratado con sulfato ferroso revestido con gelatina permanece muy baja (0,5 ppm), incluso después del ensayo de envejecimiento.

Tabla 9. Comparación entre la cantidad de Cr (VI) en un cemento no tratado y en cementos tratados con sulfato ferroso revestido con un estireno acrílico (Acronal S 790, BASF) o gelatina

Cemento 1	Cantidad de sulfato ferroso (ppm de Fe (II) por ppm de Cr (VI))	Cantidad de Cr (VI) después del ensayo de envejecimiento según el protocolo 2* (ppm)
No tratado	-	4,8
Tratado con sulfato ferroso revestido con Acronal S 790 (BASF)	40	2,5
Tratado con sulfato ferroso revestido con gelatina	40	0,1

10 Como se muestra en la Tabla 9, la cantidad de Cr (VI) en un cemento tratado con sulfato ferroso revestido con un estireno acrílico (Acronal S 790) aumenta a un alto nivel (2,5 ppm) después del ensayo de envejecimiento, mientras que la cantidad de Cr (VI) en un cemento tratado con sulfato ferroso revestido con gelatina permanece muy baja (0,1 ppm), incluso después del ensayo de envejecimiento.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un material que contiene cemento que tiene un bajo contenido de Cr (VI) soluble, que comprende el paso de proporcionar un material que contiene cemento con partículas de sulfato metálico revestidas con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho sulfato metálico se elige del grupo que comprende sulfatos ferrosos, sulfatos de estaño, sulfatos de manganeso y sus mezclas.
- 10 3. El método según la reivindicación 2, en el que dicho sulfato ferroso se elige del grupo que comprende sulfato ferroso heptahidratado húmedo, sulfato ferroso heptahidratado seco, sulfato ferroso tetrahidratado, sulfato ferroso monohidratado y sus mezclas.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho producto es una gelatina o una cola de origen animal.
5. El método según una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas revestidas tienen un tamaño  $d_{max}$  inferior a 500  $\mu m$ , preferiblemente inferior a 100  $\mu m$ .
- 15 6. El método según una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 5, en el que el revestimiento de dichas partículas revestidas oscila entre el 0,05% y el 20%, preferiblemente entre el 0,5% y el 4% en peso, respecto al peso de las partículas de sulfato metálico no revestidas.
- 20 7. El método según una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de dichas partículas revestidas, en dicho material que contiene cemento, es inferior a 80 ppm en peso del ion metálico de dicho sulfato metálico por ppm de Cr (VI) soluble presente en dicho material que contiene cemento, antes de la adición de dichas partículas revestidas.
8. Una composición que contiene cemento, que comprende un cemento y partículas de sulfato metálico revestidas con al menos un producto de la hidrólisis de un material de colágeno.
- 25 9. La composición según la reivindicación 8, en la que dicho sulfato metálico se elige del grupo que comprende sulfatos ferrosos hidratados, sulfatos de estaño, sulfatos de manganeso, y sus mezclas.
10. La composición según la reivindicación 9, en la que dicho sulfato ferroso se elige del grupo que comprende sulfato ferroso heptahidratado húmedo, sulfato ferroso heptahidratado seco, sulfato ferroso tetrahidratado, sulfato ferroso monohidratado y sus mezclas.
- 30 11. La composición según una cualquiera de la reivindicaciones 8 a 10, en la que dicho producto es una gelatina o una cola de origen animal.
12. La composición según una cualquiera de la reivindicaciones 8 a 11, en la que dichas partículas revestidas tienen un tamaño  $d_{max}$  inferior a 500  $\mu m$ , preferiblemente inferior a 100  $\mu m$ .
- 35 13. La composición según una cualquiera de la reivindicaciones 8 a 12, en la que el revestimiento de dichas partículas revestidas oscila entre el 0,05% y el 20%, preferiblemente entre el 0,5% y el 4% en peso, respecto al peso de las partículas de sulfato metálico no revestidas.
14. La composición según una cualquiera de la reivindicaciones 8 a 13, en la que la cantidad de dichas partículas revestidas es inferior a 80 ppm en peso del ion metálico de dicho sulfato metálico por ppm de Cr (VI) soluble presente en dicha composición que contiene cemento, antes de la adición de dichas partículas revestidas.
- 40 15. El uso de partículas de sulfato metálico revestidas con un material derivado del colágeno como un aditivo en una composición que contiene cemento.