

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 019**

51 Int. Cl.:

**C04B 20/10** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 111/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2013 E 13166630 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2662346**

54 Título: **Aditivos de cemento Portland que consisten en un agente reductor incrustado en una matriz de polímero**

30 Prioridad:

**07.05.2012 IT MI20120764**

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

**11.09.2018**

73 Titular/es:

**MAPEI S.P.A. (100.0%)  
Via Cafiero 22  
20158 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MAGISTRI, MATTEO;  
RECCHI, PIETRO y  
FORNI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 681 019 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

Aditivos de cemento Portland que consisten en un agente reductor incrustado en una matriz de polímero

5 Esta invención se relaciona con un método para reducir cromo hexavalente liberado en agua a partir de cementos comunes y materiales con base en cemento. Este método consiste en el uso de un aditivo compuesto por un agente reductor adecuado incrustado en una matriz de polímero, teniendo este último propiedades químicas y mecánicas adecuadas. El aditivo se puede agregar directamente al cemento durante su fabricación (antes o durante el entrecruzamiento del clínker, yeso y cualquier otra adición de minerales secundarios) o después del paso de molienda, por ejemplo durante el empacado o embolsado de cemento ("bolsas grandes") o directamente durante el uso del cemento para la preparación de mortero o concreto.

Técnica anterior

15 El cemento es un aglutinante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que, cuando se mezcla con agua, forma una pasta que se fragua y se endurece por medio de reacciones de hidratación. Cuando se mezcla con materiales inertes llamados "agregados" (que consisten en arena, grava o piedras) y agua, se produce concreto y mortero, es decir, materiales de construcción que pueden alcanzar niveles de resistencia específicos. Se producen los cementos comunes (cuyas características se describen en la Norma Europea EN 197-1 "Composition, specifications and conformity criteria for common cements") moliendo clínker y yeso en un molino adecuado, mientras que el clínker se produce calentando una mezcla de sílice y cal que contiene materiales en un horno rotatorio.

25 Las materias primas para la fabricación de clínker de cemento pueden contener cromo. Debido a las condiciones altamente oxidantes y alcalinas del horno, durante la producción de clínker, el cromo se oxida parcialmente a cromo hexavalente altamente tóxico. Como un resultado, los clínkers y cementos de Portland obtenidos por molienda de clínker contienen cromatos solubles (generalmente de 1 a 100 partes por millón - ppm o mg/kg, mientras que el cromo total puede alcanzar 500 ppm) que se liberan en el agua durante la preparación de mortero y concreto, y puede causar irritación de la piel (dermatitis de contacto alérgica) a los operadores. Esta es la razón por la cual la Comunidad Europea introdujo la obligación (Directiva 2003/53/CE) para mantener el nivel de cromatos solubles por debajo de 2 ppm (mg/kg). La adición de agentes reductores adecuados en los cementos es por lo tanto una práctica común en la industria europea del cemento: Cr(VI) se reduce químicamente a Cr(III) que es menos tóxico y se precipita en las condiciones alcalinas que se encuentran comúnmente durante la hidratación del cemento, que forman compuestos insolubles. Se describen varios agentes reductores para este fin: véanse, por ejemplo, los documentos WO 2006061127, EP 1559694, EP 1533287, WO 2005090258, US 2005072339, WO 2005076858, EP1505045, EP 960865, EP 697380, DE 10014468, FR 2858612, AU 647118, JP 2002274907, JP 11092193, CN 1299788.

40 Se obtiene actualmente la eliminación del cromo hexavalente soluble con el uso de sulfato de hierro(II), sulfato de estaño(II), cloruro de estaño(II) o trióxido de antimonio (ya sea en polvo o en forma de aditivo líquido) durante la molienda o almacenamiento del cemento. Muchos de los agentes reductores descritos en la técnica anterior, independientemente de su eficacia para eliminar el cromo hexavalente soluble, presentan algunos riesgos para la salud humana, como se describe en publicaciones específicas [véase por ejemplo: "Sax's handbook of dangerous properties of industrial materials", Richard J. Lewis Sr., Wiley Interscience].

45 El trióxido de antimonio es un agente reductor muy poderoso para el cromo hexavalente en el cemento. Su uso en forma de aditivo líquido ya se ha descrito en el documento EP 1923370. La dispersión de polvo de trióxido de antimonio en un vehículo líquido tiene la ventaja de eliminar la liberación de polvo, pero de hecho esto limita el uso de trióxido de antimonio al proceso de molienda de cemento únicamente, dado que no se puede usar un aditivo líquido durante el embolsado del cemento, debido a las dificultades para mezclar pequeñas cantidades de líquido con un material en polvo. El uso de polvo de trióxido de antimonio como agente reductor del cromo hexavalente durante el embolsado de cemento sería ventajoso. Por otro lado, el trióxido de antimonio se considera un carcinógeno sospechoso por inhalación y, de hecho, no se recomienda su uso en forma de polvo.

55 El sulfato de estaño y el cloruro de estaño son fuertemente corrosivos y pueden causar quemaduras graves si entran en contacto con la piel de los operarios o, en una situación mucho peor, en caso de contacto con los ojos de los operarios. Debe enfatizarse que la dispersión de sulfato de estaño en un vehículo líquido (como se divulga en el documento EP 1533287), aunque reduce el riesgo potencial de inhalación de polvo, en realidad no tiene influencia sobre la corrosión y potenciales quemaduras que pueden ser consecuencia del contacto de dichas dispersiones líquidas con la piel y los ojos de los operarios.

60 El sulfato de hierro es nocivo cuando se inhala. Su uso durante las operaciones normales de la planta de cemento implica el manejo de grandes cantidades de polvo (descarga del camión, carga de silos de almacenamiento, operaciones de descarga y mantenimiento, adición en molinos de cemento durante la molienda de cemento) con el consecuente riesgo de inhalación y contacto con los ojos.

5 Por lo que sabemos, podrían usarse otros agentes reductores, gracias a su bajo potencial redox a pH alcalino, pero su toxicidad intrínseca y el impacto negativo que podrían tener si se dispersaran en el medio ambiente, restringen fuertemente su uso en la práctica. Por ejemplo, se pueden considerar las sales de trióxido de arsénico ( $As_2O_3$ , antes conocido como anhídrido arsenioso) o cobalto(II), pero existe una gran preocupación sobre la posibilidad de usarlos de manera segura (el arsénico y el cobalto son muy tóxicos).

10 Los agentes reductores de polvo comúnmente se mueven y reciben a granel por camión (por ejemplo, sulfato de hierro) o en bolsas (sulfato de estaño, trióxido de antimonio), descargados en silos de almacenamiento dedicados, y luego transferidos a los molinos de cemento. En cualquier caso, la liberación de polvo del agente reductor es una posibilidad común y se debe tener cuidado con el fin de evitar el contacto con la piel o los ojos de los operadores. Durante las operaciones comunes en la producción de cemento, los agentes reductores deben transferirse, descargarse o trasladarse de la instalación de almacenamiento a los molinos de cemento mediante el uso de bombas de tornillo/transportadores de tornillo o sistemas neumáticos, con la consecuentes posibilidad de tensión mecánica. La dispersión de estaño o sulfato de hierro en un vehículo líquido contribuye a eliminar la liberación de polvo, pero en realidad no elimina el riesgo porque la dispersión del líquido aún mantiene las propiedades dañinas del agente reductor. En caso de derrames o fugas del líquido, aún existe un riesgo para los operadores. El recubrimiento del agente reductor debe ser una forma adecuada para eliminar el riesgo potencial debido al contacto con el polvo, siempre que el material usado para el recubrimiento sea capaz de resistir tensiones mecánicas sin abrasión u otras modificaciones que puedan conducir a la liberación de polvo.

20 En los documentos de la técnica anterior se han reportado algunos ejemplos de encapsulación o recubrimiento de agentes reductores, pero los métodos descritos solo tratan de la protección del agente reductor frente a la oxidación, con el fin de mejorar la estabilidad de Fe(II) y estaño(II) hacia la oxidación hasta Fe (III) y Estaño (IV) respectivamente. Como consecuencia, aunque no se describe claramente, los materiales de recubrimientos usados con el fin de limitar las condiciones (humedad y contacto con el oxígeno) que promueven la oxidación del agente reductor deberían tener propiedades hidrófobas y baja permeabilidad de oxígeno. Ninguno de los documentos de la técnica anterior describe en detalle los métodos de encapsulación dedicados a reducir el impacto de la nocividad o toxicidad de los agentes reductores. Tampoco se informa como características críticas, las propiedades mecánicas del material de encapsulación (que debe ser capaz de evitar la posibilidad de liberación de polvo después de la abrasión u otras tensiones mecánicas) y la posibilidad de controlar la distribución del tamaño de partícula del producto final (permitiendo así un control completo de la encapsulación).

35 El documento US 4572739 divulga el uso de sulfato de hierro como agente reductor para uso en la fabricación de cemento. Se describe la posibilidad de recubrir partículas de sulfato de hierro con un material que previene la oxidación. Sin embargo, no se informan detalles del material de recubrimiento usado y no se hace referencia a la posibilidad de eliminar ya sea la liberación de polvo de las partículas recubiertas con sulfato de hierro o de controlar la distribución del tamaño de partícula.

40 El documento EP 1520843 describe el uso de sulfato de hierro junto con sustancias hidrófobas (alcoholes poliméricos, siloxanos, gel de sílice). El objetivo de este último es reducir el impacto de la humedad sobre el rendimiento del sulfato de hierro. La nocividad del sulfato de hierro no se reduce.

45 El documento WO 2005067730 divulga la microencapsulación de sulfato de hierro por medio de ácidos grasos. El antecedente de esta invención está relacionado con el uso de sulfato de hierro como aditivo alimenticio en leche en polvo, y la microencapsulación se obtiene mediante secado por atomización. Una vez más, no se hace referencia sobre la resistencia a las tensiones mecánicas que podrían conducir a la liberación de polvo de sulfato de hierro. La extensión de esta invención al uso de sulfato de hierro en la fabricación de cemento no garantizaría un uso más seguro de este agente reductor.

50 En el documento US 2005/109243 se describen dispersiones de sulfato usadas como reductores de cromo hexavalente. Se menciona la posibilidad de recubrir o encapsular partículas de sulfato de hierro(II) sólido en polisacáridos o carbohidratos u otros materiales poliméricos con el fin de mejorar la estabilidad frente a la oxidación. Aunque en la patente se reconoce que los agentes reductores tales como el hierro o el sulfato de estaño presentan riesgos para la salud causados por el polvo, no se hace referencia a los rendimientos mecánicos que debe tener el material usado para la encapsulación con el fin de eliminar la liberación de polvo por abrasión. Además, no se informan detalles sobre el método de encapsulación, por lo que se concluye que no hay posibilidad de controlar la distribución del tamaño de partícula del producto final encapsulado, para excluir la presencia de polvo de hierro o sulfato de estaño.

60 El documento WO 2007080286 se relaciona con un cemento que comprende partículas recubiertas que consisten en un núcleo de sulfato de hierro/estaño/manganeso y una concha hecha de ácido algínico. El objetivo del recubrimiento es la protección del hierro, estaño y el manganeso frente a la oxidación. El procedimiento de recubrimiento descrito contempla la mezcla del sulfato metálico con ácido algínico en solución acuosa, la adición de ácido y finalmente el secado, molienda y tamizado del producto final a una distribución de tamaño de partícula inferior a 100  $\mu m$ . Las características críticas y esenciales de esta invención son la distribución del tamaño de partícula (que debe ser inferior a 200  $\mu m$ , preferiblemente inferior a 100  $\mu m$ ) y el uso de una cantidad limitada de

agente de recubrimiento con respecto al sulfato metálico que se va a encapsular (el peso de el ácido algínico no debe ser superior al 5% del peso del núcleo). Ambas características (dimensiones de partículas del producto final similares a aquellas del sulfato metálico que debe recubrirse sobre ellas y masa de agente de recubrimiento que representa solo una fracción limitada del núcleo) sugieren una posibilidad limitada de encapsular por completo el sulfato metálico potencialmente dañino. Como en los otros documentos citados, no se hace referencia a las propiedades mecánicas del producto final y a la posibilidad de que el componente recubierto se pueda liberar en forma de polvo después de la abrasión.

Todos los ejemplos informados se centran en la protección del agente reductor frente a la oxidación. En la descripción del material de recubrimiento, no se hace referencia ni a su capacidad para incrustar el agente reductor, evitando así la liberación de polvo, ni a las propiedades mecánicas necesarias para lograr una encapsulación estable incluso en caso de fricción o abrasión u otros tipos de tensiones mecánicas.

En vista de las desventajas de los agentes reductores descritos en la técnica anterior, existe la necesidad de un método novedoso de reducción de cromo hexavalente en cementos, que pueda usarse durante la fabricación de cementos comunes (y por lo tanto durante molienda de clínker o yeso) o durante las operaciones de embolsado o cuando se usan cementos (durante la preparación de mortero o concreto).

#### Descripción de la invención

Se ha descubierto que las desventajas de los métodos de la técnica anterior pueden superarse usando un aditivo compuesto de un agente reductor adecuado incrustado en una matriz de polímero a través de tecnologías adecuadas, particularmente mediante extrusión. El uso de esta tecnología elimina los riesgos ambientales derivados del uso de productos químicos potencialmente peligrosos (como el estaño y el sulfato de hierro, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, sales de cobalto) en forma de polvo fino. Se mejora el manejo y la dosificación de los agentes reductores y, gracias a las propiedades mecánicas adecuadas del polímero, se elimina la posibilidad de liberación de polvo debido a la abrasión. El aditivo descrito es altamente ventajoso y representa la única forma de usar en forma de polvo (sin necesidad de dispersión en un medio líquido) todos los compuestos que, aunque muy afectivos en la reducción del cromo hexavalente, presentan evidencia de toxicidad asociada a la inhalación de polvos finos.

La invención por lo tanto proporciona un método para reducir el cromo hexavalente en cementos comunes y materiales con base en cemento, que comprende la adición de un agente reductor apropiado incrustado en una matriz de polímero que tiene características adecuadas de resistencia a la abrasión frente a dichos cementos.

#### Descripción detallada de la invención

Los polímeros que pueden usarse para encapsular los agentes reductores de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una buena solubilidad en condiciones alcalinas, con una cinética de solubilidad controlada y buenas propiedades mecánicas en términos de resistencia a la abrasión y a tensiones mecánicas.

La alta solubilidad en condiciones alcalinas, con una cinética de solubilidad controlada, es necesaria con el fin de maximizar la velocidad de liberación del agente reductor en el agua de mezcla de cemento, que se caracteriza por un pH altamente básico, mientras que la mecánica (resistencia a la abrasión) y las propiedades térmicas aseguran la eliminación de la liberación de polvo que contiene el agente reductor en la atmósfera de trabajo y proporcionan a través de extrusión, un granulado con un control preciso del tamaño de los gránulos.

Las propiedades térmicas y mecánicas de un polímero y su resistencia a la abrasión a menudo están relacionadas. La temperatura a la que un polímero amorfo se reblandece y se vuelve elástico se denomina habitualmente temperatura de transición vítrea (Tg). Cuando la Tg es sustancialmente mayor que la temperatura ambiente, el polímero será rígido bajo las condiciones de uso normales. Para los fines de uso para la preparación de los aditivos descritos en la presente invención, se usarán adecuadamente polímeros con Tg suficientemente más alta que la temperatura ambiente (para prevenir la liberación del agente reductor debido a las deformaciones del polímero). A medida que la temperatura aumenta gradualmente por encima de la Tg, el polímero se vuelve gradualmente menos viscoso y puede extruirse fácilmente. Los polímeros óptimos para la invención tienen, por lo tanto, una Tg de al menos 60°C, preferiblemente superior a 90°C. El límite superior de Tg depende de la estabilidad del agente reductor a altas temperaturas.

La resistencia a las tensiones mecánicas del polímero usado se puede describir de diferentes maneras. Uno de los más usados es el denominado "ensayo Taber" (también descrito en ASTM D4060) que mide la disminución de peso de una muestra de plástico sometida a abrasión por un aparato específico. La muestra se somete a la acción de las ruedas abrasivas con una carga de 250, 500 o 1000 gramos durante un número específico de revoluciones. Para los fines del uso del aditivo de acuerdo con la invención, se obtiene una resistencia mecánica muy buena si el polímero tiene una disminución de peso por debajo del 1% después de 500 ciclos con una rueda Cs-10F y una carga de 50 g.

Ejemplos de polímeros adecuados para usar en el método de acuerdo con la invención son: acetato de polivinilo

(PVA), polivinil alcohol (PVOH), ácido poliglicólico (PGA), copolímeros de ácido poliglicólico/ácido láctico (PGA / PLA), ácido poliacrílico. (PAA), polianhídrido maleico (PMA), copolímeros de ácido acrílico o metacrílico/éster acrílico/estireno, copolímeros de ácido acrílico o metacrílico/anhídrido maleico, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de poliéster/anhídrido maleico, copolímeros de óxido de etileno/óxido de polietileno. Se prefieren copolímeros de acetato de polivinilo y etilen glicol/propilen glicol.

Se pueden usar uno o más de los compuestos actualmente conocidos en la práctica industrial común como el agente reductor, por ejemplo, trióxido de antimonio, sulfato de estaño(II), cloruro de estaño(II), sulfato de hierro(II), trióxido de arsénico (anhídrido arsenioso) o sales de cobalto(II). El trióxido de antimonio es particularmente preferido, ya que es muy estable a altas temperaturas (comienza a fundirse a 500°C) y está disponible en el comercio en forma de polvo muy fino (dimensiones inferiores a 10 µm). Por lo tanto, no se ve afectado si el proceso de extrusión se lleva a cabo a alta temperatura y se puede mezclar en altas cantidades con el polímero (hasta 98% de trióxido de antimonio/2% de polímero, expresado como porcentaje en peso) sin modificar la reología del polímero fundido durante la extrusión, lo que permite las preparaciones de mezclas con un amplio intervalo de tamaños de partículas. El sulfato de hierro y el sulfato de estaño son más sensibles a las altas temperaturas, y los tamaños de partícula de dichos agentes reductores disponibles en el mercado son mayores (generalmente en el intervalo de 50-200 µm). Esto lleva a la necesidad de usar polímeros con una temperatura de fusión o ablandamiento más baja y limitar el tamaño de partícula aditiva a un mínimo de 200 µm. Mediante el uso de un polímero adecuado y el control del proceso de extrusión, todos los agentes reductores prácticamente pueden incrustarse.

Considerando la proporción cuantitativa entre el agente reductor y el polímero, depende -como ya se ha mencionado- de las propiedades del agente reductor (particularmente el tamaño de partícula y la estabilidad térmica) y del producto final deseado. En principio, el aditivo puede contener de 5% a 98% en peso de agente reductor, más preferiblemente de 20% a 70%.

Teniendo en cuenta la tecnología usada para incrustar el agente reductor, la más adecuada es la extrusión, un proceso industrial ampliamente conocido comúnmente usado para crear objetos de un perfil de corte transversal fijo [véase para más detalles "Plastic extrusion technology handbook", Sidney Levy and James F. Carley, 2da edición, Industrial Press, Nueva York]. Se estira o empuja un material a través de un troquel del corte transversal deseado. En un proceso de extrusión típico para material polimérico, se calienta el polímero a una baja viscosidad o estado fundido y luego se fuerza mediante un tornillo a través de un troquel, formando el polímero en la forma deseada. El extruido se enfría y se solidifica a medida que se tira a través del troquel o inmediatamente después, usando, por ejemplo, un tanque de agua.

Un procedimiento típico para la fabricación del aditivo usado en el método de la presente invención consiste en preparar una mezcla compuesta del polímero adecuado (en pellas, polvo o gránulos) y el agente reductor, calentar la mezcla con el fin de tener una reducción sustancial de la viscosidad o fusión del polímero, luego extruir esta mezcla en una forma de hebra, enfriar la hebra y cortar en pellas o gránulos. Como un resultado, se obtienen partículas de polímero que encapsulan el agente reductor. En un proceso de extrusión típico, las operaciones de mezcla, calentamiento y extrusión se llevan a cabo en la misma maquinaria, por ejemplo, añadiendo (a través de una tolva) el agente reductor al polímero fundido antes del tornillo. Siendo la extrusión un proceso mecánico, es posible controlar con precisión el tamaño de los gránulos o pellas eligiendo el diámetro más apropiado del troquel y ajustando adecuadamente la maquinaria para cortar la hebra. Esto representa una clara ventaja sobre los métodos de la técnica anterior, como se describe por ejemplo en el documento WO 2007080286 y WO 2005067730 donde la encapsulación del agente reductor se obtiene mediante el uso de alginato o ácidos grasos respectivamente, sin ningún control (o con un control limitado) de las dimensiones finales del aditivo.

La incorporación del agente reductor también se puede lograr de acuerdo con tecnologías diferentes de la extrusión, por ejemplo mediante secado por atomización o tecnologías similares.

El método de la invención se puede aplicar a cementos obtenidos por entrecruzamiento de clínker, yeso y, si es necesario, piedra caliza, cenizas volantes, materiales puzolanados, escoria de alto horno enfriada rápidamente.

El aditivo se agrega al cemento durante la molienda, embolsado o empaçado.

#### Descripción de las figuras

Figuras 1a y 1b - Imágenes SEM de un aditivo típico de acuerdo con la invención (60% de trióxido de antimonio extruido con 40% de acetato de polivinilo).

Figura 1a: el aditivo está compuesto de granos de tamaño superior a 500 µm.

Figura 1b: detalles de las partículas de aditivos que muestran el polvo de trióxido de antimonio (tamaño por debajo de 10 µm) incrustado en la matriz del polímero.

Figuras 2a y 2b: distribuciones de tamaños de partícula (obtenidas por difracción láser) de trióxido de antimonio puro (1a) y un aditivo típico usado en el método de acuerdo con la invención (60% de trióxido de antimonio extruido con 40% de copolímero de etilen glicol/propilen glicol) . En 1b no se observan granos por debajo de 10 µm de diámetro.

Figura 3 - liberación de antimonio del aditivo en la solución alcalina.

Figura 4 - Reducción de la eficacia de los aditivos.

Particularmente, en las figuras 1a y 1b de SEM (Microscopio Electrónico de Barrido) se presentan imágenes de un aditivo usado en el método de acuerdo con la presente invención (60% de trióxido de antimonio extruido con 40% de acetato de polivinilo). Las imágenes muestran la morfología típica del aditivo: se compone de granos (tamaño de 500 a 1000  $\mu\text{m}$ ) que incrustan las partículas de trióxido de antimonio muy finas. En particular, la figura 1b (mayor aumento) muestra partículas de trióxido de antimonio (de color blanco, tamaño por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ) dispersadas en el polímero (de color oscuro).

La distribución del tamaño de partícula es un gráfico que informa las cantidades relativas de partículas presentes en un material granular o en polvo, clasificadas de acuerdo con el tamaño. En las figuras 2a y 2b se informan las distribuciones del tamaño de partícula de trióxido de antimonio puro y un aditivo que contiene trióxido de antimonio. El agente reductor es un polvo muy fino (todos los granos tienen un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$ ), pero la distribución del tamaño de partícula del aditivo muestra que las fracciones por debajo de 10  $\mu\text{m}$  pueden reducirse o eliminarse fuertemente (en la figura 2b no hay partículas por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ). Esta posibilidad de control del tamaño de partícula solo se puede lograr usando un proceso de extrusión y un polímero adecuado con características químicas y físicas. Ninguna de las soluciones técnicas conocidas permite este control estricto de las dimensiones de las partículas. Además, no aparece una variación apreciable de la distribución del tamaño de partícula después de la tensión mecánica sobre el aditivo, evitando así la liberación de partículas de tamaño comparable a aquellas del agente reductor libre.

Cuando el aditivo usado en el método de la presente invención entra en contacto con un entorno fuertemente alcalino (como sucede en el agua de mezcla de cemento), el polímero se disuelve y se libera el agente reductor, por lo que está disponible para la reducción de cromo hexavalente. Esto puede demostrarse dispersando el aditivo en una solución acuosa alcalina (por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones) y, a intervalos fijos, que muestrea la solución acuosa y que analiza la concentración de agente reductor que ha pasado en solución. La Figura 3 muestra un diagrama que muestra las cantidades de antimonio en solución como una función del tiempo (evaluado usando Espectroscopía de Emisión de Plasma/Atómica Acoplada Inductivamente, o métodos colorimétricos específicos). A medida que aumenta el pH (pasando de 0.5 N a 1 N de NaOH) la cinética de disolución del trióxido de antimonio contenida en el aditivo (en este caso compuesta por 60% de trióxido de antimonio extruido con 40% de copolímero de etilen glicol/propilen glicol) se aproxima a la cinética de disolución de trióxido de antimonio puro, que demuestra así la posibilidad de efectuar una liberación controlada del agente reductor.

La invención se describe con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

Un aditivo típico usado en el método de la invención se fabrica de la siguiente manera: se prepara y extruye una mezcla de 80% de trióxido de antimonio y 20% de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno a una temperatura que varía de 100 a 150°C en la forma de hebras, que luego se enfrían y se cortan para obtener gránulos con diámetros que varían de 500 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Por medio de un mezclador de polvo adecuado, se agrega a continuación el aditivo uniformemente a un cemento común (CEM I 52,5 R de acuerdo con la Norma Europea EN 197-1 "Composition, specifications and conformity criteria for common cements") de forma que para preparar una cantidad de muestras de cemento, cada una con una dosificación aditiva diferente. El cromo hexavalente soluble liberado al agua por cada muestra de cemento se analiza luego usando la prueba de referencia descrita en la Norma Europea EN 196-10 "Analysis of cements - Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement" (preparación de un mortero estándar mezclando cemento, arena y agua, filtración del mortero con el fin de extraer el agua, análisis del contenido de cromo hexavalente en agua por medio de un método colorimétrico con base en el uso de difenilcarbazida reactiva). Los resultados se resumen en la siguiente tabla 1 y se representan gráficamente en la figura 4. De acuerdo con los resultados obtenidos, el trióxido de antimonio mantiene su eficacia como agente reductor incluso cuando está incrustado en la matriz polimérica.

Tabla 1: efecto del aditivo preparado como se describe en el ejemplo 1 sobre el contenido de Cr(VI) del cemento.

Dosificación del aditivo preparado como se describe en el ejemplo 1 (expresado en mg/kg de cemento)	-	125	150	200	250	300
Cromo hexavalente de acuerdo con EN 196-10 (expresado en mg/kg de cemento)	18.5	10.7	9.22	6.58	3.55	0.0

Ejemplo 2

5 Se prepara una mezcla que consiste en (porcentajes en peso) 70% de sulfato de hierro y 30% de acetato de polivinilo (disponible comercialmente como Vinavil K40 y se extruye a una temperatura inferior a 90°C con el fin de evitar la oxidación parcial del sulfato de hierro. Las hebras extruidas se enfrían y se cortan a continuación para obtener gránulos con diámetros que varían de 1000 a 2000 µm.

10 El aditivo preparado así se muele a continuación en un molino de laboratorio con una composición de cemento que corresponde a un CEM I de acuerdo con EN 197-1 (95% de clínker, 5% de yeso). Mediante el uso del mismo clínker y yeso, se preparan varias muestras de cemento con la misma composición pero con diferente contenido del aditivo

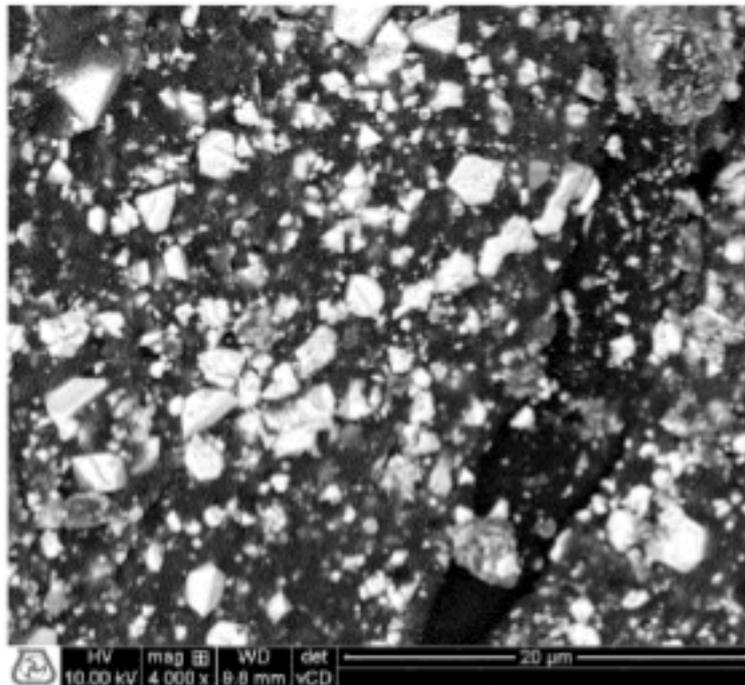
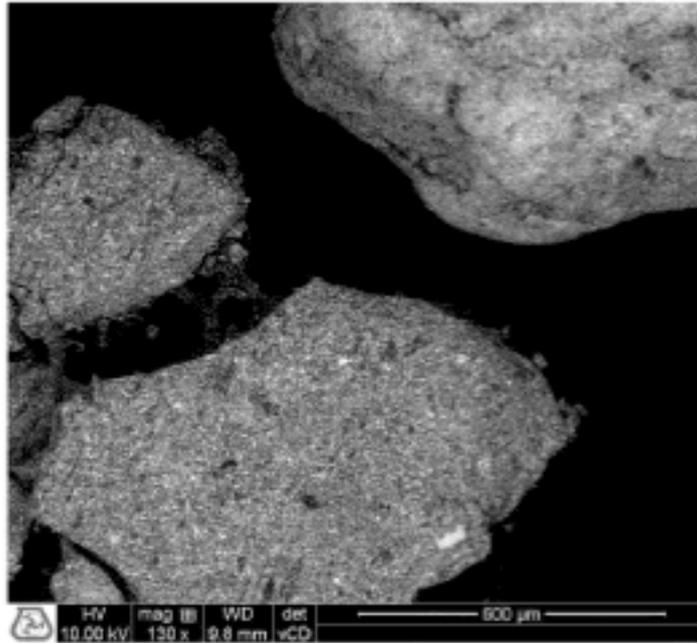
15 El cromo hexavalente soluble liberado de cada muestra de cemento se analiza luego usando la prueba de referencia como se describe en el ejemplo 1 (de acuerdo con EN 196-1. Los resultados se resumen en la siguiente tabla 2. De acuerdo con los resultados obtenidos, el sulfato de hierro mantiene su eficacia como agente reductor mientras está incrustado en la matriz del polímero.

20 Tabla 2: efecto del aditivo preparado como se describe en el ejemplo 2 sobre el contenido de Cr(VI) del cemento.

Dosificación del aditivo preparado como se describe en el ejemplo 2 (expresado en mg/kg de cemento)	-	200	400
Cromo hexavalente de acuerdo con EN 196-10 (expresado en mg/kg de cemento)	12.3	6.1	0.0

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para reducir el cromo hexavalente en cementos comunes y materiales con base en cemento que comprende la adición, a dichos cementos, de un agente reductor adecuado incrustado en una matriz polimérica seleccionada de un grupo que consiste en acetato de polivinilo (PVA), polivinil alcohol (PVOH), ácido poliglicólico (PGA), copolímeros de ácido poliglicólico/ácido láctico (PGA/PLA), ácido poliacrílico (PAA), polianhídrido maleico (PMA), copolímeros de ácido acrílico o metacrílico/éster acrílico/estireno, copolímeros de ácido acrílico o metacrílico/anhídrido maleico, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de poliéster/anhídrido maleico, 10 copolímeros de óxido de etileno/óxido de polietileno.
- 15 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cemento es un material obtenido mediante el entrecruzamiento del clínker, yeso y, opcionalmente piedra caliza, cenizas volantes, materiales puzolanados, escoria de alto horno enfriada rápidamente.
- 20 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho agente reductor se selecciona de trióxido de antimonio, sulfato de estaño(II), cloruro de estaño(II), sulfato de hierro(II), trióxido de arsénico (anhídrido arsenioso), sales de cobalto (II).
- 25 4. Un método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-3, en el que la matriz polimérica consiste en un copolímero de etilen glicol/propilen glicol.
- 30 5. Un método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-4 en el que la matriz polimérica consiste en acetato de polivinilo.
- 35 6. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que la cantidad de agente reductor en el aditivo varía de 5% a 98% en peso, más preferiblemente de 20% a 70%.
7. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en el que la incrustación del agente reductor se obtiene mediante extrusión o secado por atomización.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aditivo se agrega al cemento durante la molienda, embolsado o empacado.



**Figura 1a (arriba) y 1b (abajo)**

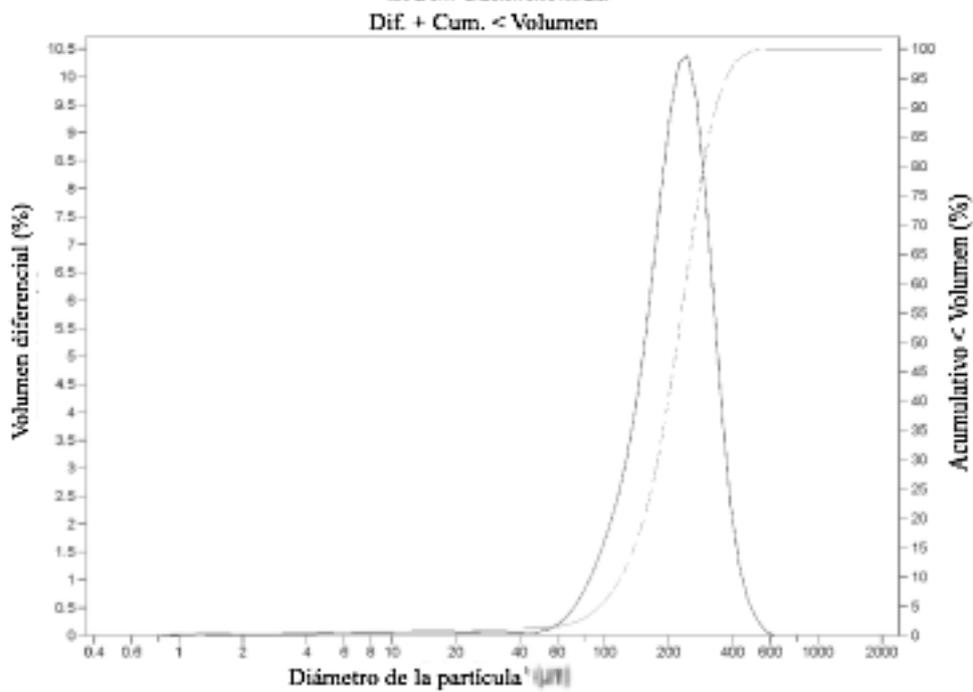
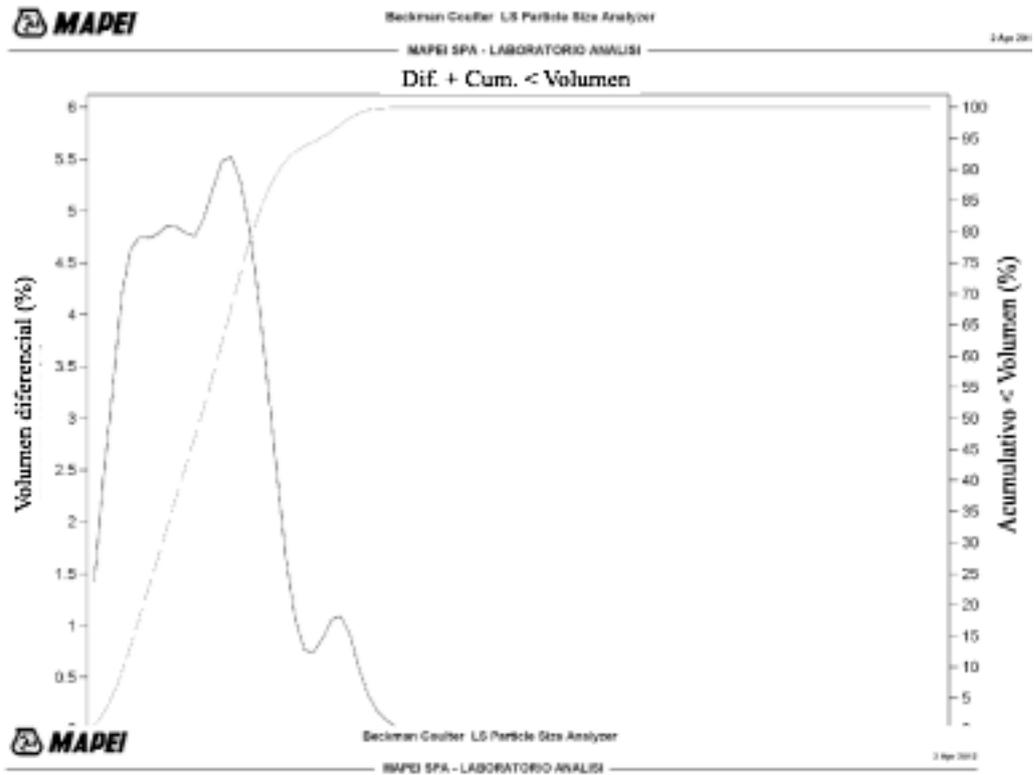
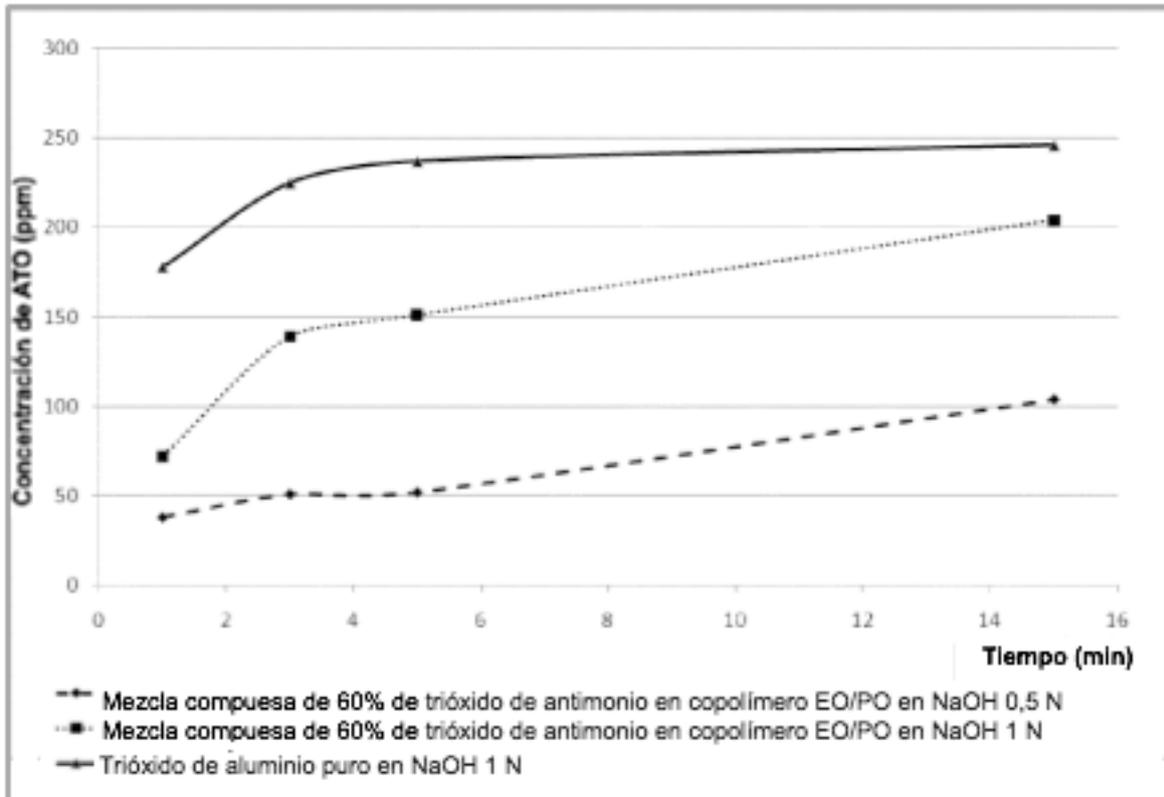
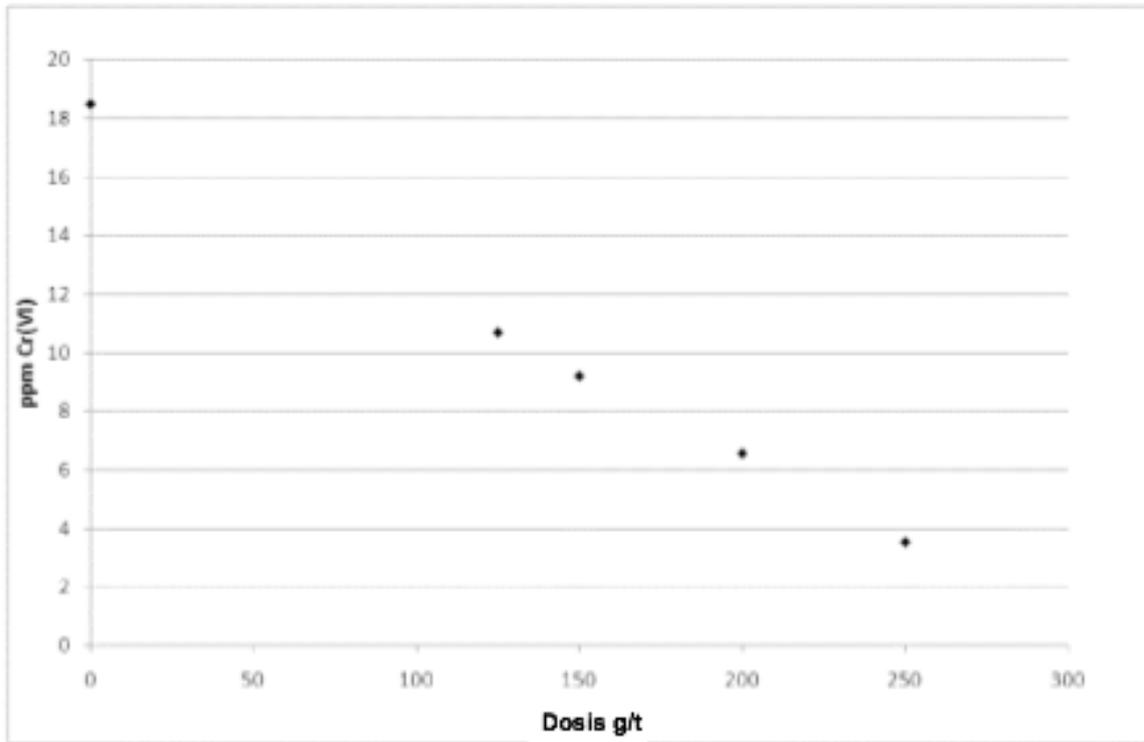


Figura 2a (arriba) y 2b (abajo)



**Figura 3**



**Figura 4**