

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 000**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 28/04** (2006.01)

**C04B 28/08** (2006.01)

**C04B 28/14** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/EP2011/072921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080402**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11794521 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2651848**

54 Título: **Procedimiento de reducción de cromo VI con ayuda de un adyuvante a base de hierro**

30 Prioridad:

**15.12.2010 FR 1060554**

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

**28.07.2020**

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)  
19 Place de la Résistance  
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR**

72 Inventor/es:

**EYCHENNE-BARON, CHRISTOPHE y  
AYME, KAREN**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 776 000 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 de reducción de cromo VI con ayuda de un adyuvante a base de hierro

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento para reducir los iones de cromo (VI) a cromo (III) en los ligantes hidráulicos, especialmente los cementos. Se refiere igualmente a un procedimiento para su preparación, así como a su uso.
- 10 **[0002]** El cromo (VI) hidrosoluble puede provocar reacciones de irritación o de alergia en contacto con la piel y la Unión Europea lo clasifica en la categoría de las sustancias que deben asimilarse a cancerígenos. Además, se recomienda reducir la exposición en la mayor medida posible. Así, la Directiva Europea 2003/53/CE del 18 de junio de 2003 impone para los cementos un contenido de cromo (VI) inferior a 2 ppm.
- 15 **[0003]** Se conocen adyuvantes que permiten tratar el cemento para reducir el cromo (VI). Así, se pueden usar composiciones que contienen sulfato de hierro (II) como agente de reducción del cromo (VI). El sulfato de hierro es económico y por ello es un candidato a reductor de cromo (VI) interesante, aunque poco eficaz debido a la tendencia del hierro (II) a oxidarse a hierro (III) al aire.
- 20 **[0004]** Sin embargo, los iones ferrosos también se oxidan fácilmente en solución acuosa y por ello dicha formulación no es estable en almacenamiento.
- [0005]** Además, los adyuvantes de reducción de cromo (VI) deben conservar durante el uso del ligante hidráulico su capacidad de reducir los iones cromo (VI) cuando se añaden al ligante hidráulico durante su fabricación. Así, estos adyuvantes se añaden antes de o durante la etapa de trituración del clínker, que tiene lugar en atmósfera oxidante asociada a temperaturas elevadas y una tasa de humedad potencialmente elevada.
- 25 **[0006]** Finalmente, la reducción del cromo (VI) tiene lugar esencialmente en el momento de la mezcla, y como consecuencia el reductor debe resistirse a la oxidación en el ligante hidráulico durante el tiempo de almacenamiento con el fin de conservar sus cualidades.
- 30 **[0007]** El documento EP 1 752 428 propone dispersar un reductor de cromo en forma de partículas a base de hierro en un medio acuoso que comprende un modificador de viscosidad, por ejemplo, un polisacárido. El modificador de viscosidad está destinado a asegurar una concentración uniforme en la dispersión incluso después de un almacenamiento prolongado y/o a recubrir las partículas con el fin de hacerlas más resistentes frente a la oxidación.
- 35 **[0008]** La solicitud de patente EP 1 505 045 describe el uso de sulfato de hierro (II), especialmente en solución con un ácido cítrico o ascórbico para la reducción de los iones Cr(VI).
- [0009]** La solicitud de patente FR 2 894 956 propone poner en contacto un sulfato de hierro con una solución de polisacárido, y secar la mezcla para conducir a partículas de sulfato de hierro recubiertas, con el fin de estabilizar el Fe (II) durante el almacenamiento del cemento. En el mezclado, el pH elevado formado en el cemento en contacto con el agua rompe la envoltura de polisacárido para liberar el Fe(II) en el núcleo de las partículas recubiertas, lo que puede reducir el Cr(VI).
- 40 **[0010]** La solicitud EP1533287 describe una dispersión que comprende sulfato ferroso para la reducción de cromato en el cemento. Esta dispersión se obtiene por adición de la sal metálica en el polisacárido.
- [0011]** Las formulaciones en las que el reductor está en forma sólida requieren en general una sobredosis importante debido a que el reductor no está totalmente disponible para la reacción. Ahora bien, cantidades excesivas de hierro pueden tener efectos nefastos en las composiciones hidráulicas, en particular aumentar la demanda de agua, inducir una modificación de la cinética de captación del ligante hidráulico o provocar la aparición de manchas de óxido en la superficie de los hormigones.
- 50 **[0012]** Uno de los objetos de la presente invención era por tanto proponer un adyuvante para reducir los iones cromo (VI) a cromo (III) a base de hierro (II) en forma líquida que sea estable en almacenamiento antes de su empleo, durante las etapas de transformación del ligante hidráulico y durante el almacenamiento del ligante hidráulico durante un tiempo prolongado.
- [0013]** Otro objeto de la presente invención era proponer un adyuvante de este tipo que permita reducir el contenido de cromo (VI) en los materiales hidráulicos a un valor inferior a 2 ppm.
- 60 **[0014]** Otro objeto de la presente invención era proponer un adyuvante de este tipo que esté en forma de solución.
- 65 **[0015]** Otro objeto de la presente invención era finalmente proponer un adyuvante de este tipo que tenga un

uso y una fabricación económicos.

**[0016]** Otro objeto más de la presente invención era proponer un adyuvante de este tipo que presente una capacidad de reducción de los iones cromo (VI) constante.

5

**[0017]** Estos y otros objetos se consiguen mediante la presente invención, que tiene por objeto, según un primer aspecto, un procedimiento de preparación de un material con contenido reducido de cromo (VI), que comprende la etapa consistente en poner el material en contacto con una cantidad apropiada de un adyuvante en forma de solución acuosa que presenta un pH comprendido entre 1 y 5, que comprende una asociación de hierro (II) y de un polisacárido o una de sus sales, en el que el adyuvante en forma de solución acuosa se obtiene por introducción del polisacárido o una de sus sales en una solución de sal de hierro (II).

10

**[0018]** Por el término «capacidad de reducción de iones cromo (VI) constante» se entiende una tasa de cromo (VI) medida según la norma EN 196-10 inferior a 2 ppm que varía no más del 25, preferentemente no más del 10% en el curso del almacenamiento del adyuvante y del cemento.

15

**[0019]** Por el término «tiempo prolongado» se entiende una duración de 3 meses, preferentemente 6 meses y ventajosamente de hasta 12 meses.

20

**[0020]** Por el término «polisacárido» se pretende referirse a polímeros constituidos por varios monosacáridos ligados entre sí por enlaces glucosídicos. Se distinguen los homosacáridos, compuestos por el mismo monosacárido, de los heterosacáridos, formados por diferentes sacáridos. Los polisacáridos se extraen generalmente de productos de origen vegetal, en particular cereales y algas. Se pueden mencionar en particular las celulosas, los almidones y las gomas, en particular los alginatos.

25

**[0021]** Por el término «alginatos» se entienden los polisacáridos formados por dos monómeros: manuronato o ácido manurónico de los que algunos están acetilados y guluronato o ácido gulurónico obtenidos a partir de una familia de algas pardas, las laminarias. El término «alginato» designa en el marco de esta descripción tanto al ácido alginico como a sus sales y ésteres.

30

**[0022]** Se entiende que el término «asociación» cubre todo tipo de enlace entre dos entidades químicas, en particular enlace covalente, iónico o de coordinación, pero también por interacción más débil del tipo de fuerzas moleculares, en particular interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, enlace de van der Waals e interacciones entre cationes y enlaces pi. Se pretende especialmente una asociación que engendra el desplazamiento de las bandas de absorción IR del alginato de sodio a 1409 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  hacia números de onda más elevados.

35

**[0023]** La presente invención se basa en el hallazgo de que es posible estabilizar el hierro (II) en medio acuoso ligeramente ácido asociándolo con un polisacárido, y más en particular con un alginato. Aunque la estructura específica de la especie formada todavía no haya sido elucidada con certeza, en la actualidad se supone que el hierro (II) forma con el alginato un complejo molecular soluble en fase acuosa.

40

**[0024]** El adyuvante incluye a modo de especie reductora principal iones de hierro (II). La naturaleza de la sal de hierro (II) aplicada importa poco. En la práctica, se elegirá entre las sales hierro (II) solubles en agua, tales como cloruro ferroso, sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4$  heptahidratado, dihidratado o anhidro, fluoruro ferroso  $\text{Fe}_3(\text{F}_3)_2$  o acetato ferroso.

45

**[0025]** La concentración de hierro (II) en el adyuvante puede variar en gran medida. En la práctica, la concentración del adyuvante resultará de un compromiso entre una concentración elevada con el fin de limitar el aporte de agua y una viscosidad no demasiado elevada. Habitualmente, el adyuvante aplicado según la invención contiene del 1 al 30, y preferentemente del 5 al 25% en peso de hierro (expresado en % en peso de hierro).

50

**[0026]** Según la invención, el adyuvante aplicado contiene además un polisacárido. En el marco de la presente invención se prefieren especialmente los polisacáridos de origen marino como el agar-agar, un polímero de galactosa contenido en la pared celular de ciertas algas rojas, el carragenano, polímero de galactosa sulfatado extraído de ciertas algas rojas, y los alginatos.

55

**[0027]** Preferentemente, el polisacárido es un alginato. Se prefieren especialmente las sales del ácido alginico de sodio, potasio, calcio y magnesio y los alginatos de metales como el aluminio. Se cuentan asimismo en la familia de los alginatos los ésteres del ácido alginico con alcoholes mono o polivalentes, como por ejemplo el alginato de propano-1,2-diol. Naturalmente, podrán usarse otros compuestos con capacidad de liberar iones alginatos en solución.

60

**[0028]** La concentración de polisacáridos en el adyuvante puede variar ampliamente, aunque en algunos casos puede estar limitada por la viscosidad que engendra, como se explicará más adelante. Con el fin de conservar una viscosidad compatible con un empleo sencillo, el adyuvante incluirá preferentemente entre el 0,01 y el 10%, ventajosamente entre el 0,1 y el 5% y muy especialmente entre el 0,25 y el 2,5% en peso de polisacárido.

65

**[0029]** Se obtienen los mejores resultados en términos de estabilización si se respeta una relación en peso entre el polisacárido y el hierro comprendida entre 1: 0,1 y 1: 100 y preferentemente entre 1: 0,5 y 1: 50 y muy en particular entre 1: 1 y 1: 25.

5 **[0030]** Ventajosamente, el adyuvante está en forma de solución acuosa.

**[0031]** El adyuvante implementado según la invención es ligeramente ácido, con un pH comprendido entre 1 y 5 y más preferentemente entre 1,5 y 4.

10 **[0032]** Por otra parte, el adyuvante puede comprender además un agente de ajuste de pH. Se elige preferentemente un ácido no oxidante que forma complejo con el hierro (II), como por ejemplo ácido sulfúrico. Con el fin de evitar una modificación intempestiva de las propiedades y del comportamiento de los materiales tratados, el agente de ajuste de pH se elige preferentemente entre los aditivos usados habitualmente en la preparación de estos materiales.

15 **[0033]** Finalmente, el adyuvante descrito puede contener además otros aditivos habituales para la aplicación pretendida, en particular para la preparación del ligante hidráulico tal como el cemento, como agentes de molturación, agentes activadores de resistencias y agentes de arrastre de aire. En particular, el adyuvante puede comprender además un agente antioxidante con el fin de prolongar aún más su estabilidad en almacenamiento. Este antioxidante  
20 podrá ser elegido de manera ventajosa en la familia de los inactivadores de radicales libres, como por ejemplo la hidroquinona y sus derivados, el galato de propilo, el 2(3)-t-butil-4-hidroxianisol, el 2,6-di-terc-butil-p-cresol, la etilvanillina, el aceite de romero, la lecitina, la vitamina E y el ácido ascórbico.

**[0034]** En total, el adyuvante implementado según la invención se formula ventajosamente de manera que  
25 presente un extracto seco comprendido entre el 5 y el 50%, preferentemente entre el 10 y el 40 y muy especialmente entre el 20 y el 30% en peso.

**[0035]** Se describe un procedimiento de preparación del adyuvante implementado según la invención, que  
30 comprende las etapas que consisten en poner en contacto una sal de hierro (II) con un polisacárido o una de sus sales en presencia de una cantidad apropiada de agua.

**[0036]** Como se señala anteriormente, de las experiencias realizadas se desprende que para la preparación  
35 de un adyuvante concentrado es preferible introducir el polisacárido en una solución de hierro (II). De hecho, cuando se introduce la solución de hierro en la solución de polisacárido, se obtiene una solución inhomogénea que incluye grumos. Sin querer verse limitado por esta teoría, es posible que la presencia de iones de hierro fragmente la solución o el gel de polisacárido.

40 **[0037]** Según una realización preferida del procedimiento, la puesta en contacto de una sal de hierro (II) con un polisacárido o una de sus sales tiene lugar así mediante la introducción del polisacárido en polvo en la solución de hierro (II).

**[0038]** El hierro (II) así estabilizado por asociación con un polisacárido en el adyuvante es estable frente a la  
45 oxidación, pero sigue estando disponible para una reacción de oxidorreducción con el cromo (VI). Además, se supone que el polisacárido contribuye a la eliminación del cromo del ligante hidráulico por absorción.

**[0039]** El adyuvante descrito es útil especialmente para la fabricación de materiales, en particular materiales  
50 hidráulicos, con contenido de cromo (VI) reducido.

**[0040]** Por el término «contenido reducido de cromo (VI)» se entiende que se designa en particular un contenido inferior a 2 ppm de cromo (VI) hidrosoluble.

**[0041]** Se persiguen en particular los materiales de tipo ligante hidráulico. Por «ligante hidráulico» se entiende  
55 que se designan principalmente los cementos, pero también el sulfato de calcio y sus formas hidratadas, las cenizas volantes y la escoria.

**[0042]** La implementación del adyuvante tal como se describe permite en particular la preparación de cementos que presentan un contenido inferior a 2 ppm y cumplen de este modo las exigencias planteadas por la Directiva  
60 Europea 2003/53/CE mencionada.

**[0043]** Según un último aspecto, la invención pretende el uso del adyuvante descrito anteriormente para la preparación de un material con contenido reducido de cromo (VI).

65 **[0044]** La adición de adyuvante se realiza generalmente en el curso de la etapa de preparación del cemento

en la cementera. Consiste en introducir el adyuvante, después de la etapa de obtención del clínker, en el momento de la preparación del cemento.

5 [0045] Sin embargo, puede contemplarse igualmente proceder a la adición del reductor durante la mezcla de la composición hidráulica tal como un hormigón o un mortero o una argamasa.

[0046] Según una realización preferida, el adyuvante se implementa, en el marco de la preparación de cemento, en el momento de la trituration.

10 [0047] La dosificación se determinará ventajosamente en función del contenido obtenido en iones cromo (VI) hidrosolubles del material.

[0048] La invención se entenderá mejora a partir de la lectura de los ejemplos proporcionados a modo ilustrativo, pero no limitativo y de la figura ofrecida como anexo que muestra:

15 Figura 1: Espectro de infrarrojo de la formulación del ejemplo 3 y a modo de comparación, de alginato de sodio.

### EJEMPLOS

20 [0049] Salvo indicación en sentido contrario, los porcentajes indicados se entienden como porcentajes en masa de la especie considerada, es decir, sulfato de hierro (FeSO<sub>4</sub>) heptahidratado o alginato de sodio.

#### EJEMPLO 1 (según la invención)

25 [0050] En un recipiente adaptado, provisto de un agitador y de pala de desfloculación (velocidad 1150 rpm), se introducen 92,63 g de agua corriente y después ácido sulfúrico concentrado (96%) en cantidad suficiente para tener un pH de 2,5 en la solución. Al agua acidificada se le añaden a continuación 6,61 g de FeSO<sub>4</sub> heptahidratado (suministrado por la empresa Aldrich). Se añaden a continuación progresivamente 0,5 g de alginato de sodio (suministrado por la empresa Aldrich) y se mantiene la agitación durante 30 minutos después del fin de la adición. Se  
30 obtiene una solución homogénea cuya composición está indicada en la tabla 1 mostrada a continuación.

#### EJEMPLO 2 (comparativa)

[0051] En un recipiente adaptado, provisto de un agitador y de pala de desfloculación (velocidad 1150 rpm), se  
35 introducen 92,63 g de agua corriente y después ácido sulfúrico concentrado (96%) en cantidad suficiente para tener un pH de 2,5 en la solución. Se añaden a continuación 0,5 g de alginato de sodio (suministrado por la empresa Aldrich). A la solución espesa que se forma se añaden a continuación 6,61 g de FeSO<sub>4</sub> heptahidratado (suministrado por la empresa Aldrich). Se obtiene una solución inhomogénea, que incluye grumos, cuya composición está indicada en la tabla 1 mostrada a continuación.

#### EJEMPLO 3 (según la invención)

[0052] En un recipiente adaptado, provisto de un agitador y de pala de desfloculación (velocidad 1150 rpm), se  
45 introducen 89,92 g de agua destilada y después ácido sulfúrico concentrado (96%) en cantidad suficiente para tener un pH de 2,5 en la solución. Se añaden a continuación 9 g de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O y después 0,68 g de alginato de sodio y se mantiene la agitación durante 30 minutos después del fin de la adición. Se obtiene una solución cuya composición está indicada en la tabla 1 mostrada a continuación.

**Tabla 1: composición de las formulaciones según los ejemplos**

EJEMPLO	FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> [% en peso]	Alginato de sodio [% en peso]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) [% en peso]	Agua [% en peso]	pH
1	6,61	0,5	0,26	92,63	2
2	6,61	0,5	0,26	92,63	3,7
3	9	0,68	0,4	89,92	1,5

50

#### EJEMPLOS 4-10

[0053] Con el fin de estudiar el impacto de los parámetros de preparación en el aspecto de la solución, se ha  
55 repetido el ejemplo 3 variando a) el flujo de alginato de sodio y b) la velocidad de agitación. La agitación se asegura por medio de una pala de desfloculación y se mantiene durante 30 minutos después del fin de la adición. El flujo de adición de alginato de sodio (en polvo) se controla por medio de un dosificador gravimétrico con el cual se regula la

velocidad y con ello el tiempo de adición. Los parámetros usados para cada ejemplo se indican en la tabla 2 mostrada a continuación.

**Tabla 2: Tiempo de adición y velocidad de agitación**

EJEMPLO	Velocidad de motor [vueltas por minutos]	Tiempo de adición [min]
4	547	11,25
5	547	23,75
6	850	5
7	850	17,5
8	850	30
9	1150	11,25
10	1150	23,75

5

**Prueba de estabilidad de los adyuvantes**

**[0054]** La estabilidad de los adyuvantes preparados en las condiciones reinantes durante la trituración del clínker y durante el almacenamiento se ha evaluado según el procedimiento descrito a continuación.

10

**[0055]** En un triturador de bolas de una capacidad de 5 kg mantenido a una temperatura de 100°C, se introduce un cemento de referencia (cemento CEM I de la fábrica La Couronne, que comprende el 95% en peso de clínker y el 5% en peso de yeso, que contiene 5,5 ppm de cromo (VI) para su reducción).

15 **[0056]**

Se añade la cantidad de formulación según los ejemplos anteriores que corresponden a la dosificación indicada en la tabla 3 mostrada a continuación.

**[0057]** A continuación, se procede a la trituración hasta un valor Blaine nominal de 3500 cm<sup>2</sup>/g. Después de la trituración, se determina la tasa de cromo (VI) residual posterior al procedimiento de dosificación fotométrica (norma EN 196-10). Las medidas de contenido de CrVI se repiten en intervalos regulares durante un tiempo de 3 meses tras el embalaje del cemento en sacos de papel. Los resultados se resumen en la tabla 3 mostrada a continuación.

20

**Tabla 3: Evolución de la tasa de Cr (VI) en el tiempo**

Ejemplo	Dosificación [ppm Fe/ppm Cr(VI)]	Tasa de cromo (VI) después del tiempo [meses]						
		0	0,25	0,5	1	1,5	2	3
1	2207	1,7	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3	1,5
2	2207	1,3	1,5	1,5	1,8	1,5	1,4	1,4
3	2207	1,06	0,93	ND	0,9	ND	ND	ND
4	1620	1,85	1,82	ND	1,58	ND	ND	ND
5	1620	1,91	1,75	ND	1,58	ND	ND	ND
6	1620	1,38	1,03	ND	0,96	ND	ND	ND
7	1620	1,20	1,16	ND	1,02	ND	ND	ND
8	1620	1,67	1,40	ND	1,44	ND	ND	ND
9	1620	2,12	1,96	ND	1,70	ND	ND	ND
10	1620	1,06	0,93	ND	0,9	ND	ND	ND

25 **[0058]**

Se constata que los parámetros estudiados tienen un impacto en la estabilización del hierro (II) tal como se mide en términos de reducción de cromo (VI). Sin embargo, los resultados hasta ahora no permiten determinar claramente un intervalo preferido. Es posible que otros parámetros, como posibles efectos de molturación, que aumentan la finura del cemento y por ello el contenido de cromo VI desempeñen también un papel.

30 **[0059]**

Se constata que la casi totalidad de las soluciones probadas permiten reducir el contenido de cromo (VI)

a un valor inferior a 2 ppm, por tanto, por debajo del umbral reglamentario aplicable a los cementos según la Directiva mencionada anteriormente. Estos resultados se mantienen en el tiempo, y durante un periodo prolongado, siendo siempre los valores obtenidos después de tres meses muy próximos a los medidos inicialmente.

##### 5 Estudio de la interacción hierro/polisacárido

**[0060]** Con el fin de definir mejor la constitución del adyuvante implementado según la invención, la asociación de hierro y el polisacárido se ha estudiado mediante espectroscopia de infrarrojo (IR).

10 **[0061]** En este marco, se ha secado en horno la formulación del ejemplo 3 a 100°C durante 24 h con el fin de eliminar el agua (muestra A).

**[0062]** En paralelo, se ha preparado una solución de alginato de sodio por mezcla de 99 g de agua destilada y 1 g de alginato de sodio hasta la disolución completa del alginato de sodio. La solución de alginato de sodio obtenida  
15 se ha secado durante 24 h a 100°C para eliminar el agua (muestra B).

**[0063]** Las dos composiciones así obtenidas después de secado se han analizado por espectroscopia de infrarrojo en un espectrofotómetro de infrarrojo Thermo Scientific, Nicolet IS 10. El análisis de infrarrojo se realiza en transmisión (Smart Omnis Transmission-Diamant Séparatrice XT-KBr 16 barridos, resolución 4, gama espectral 4000-  
20 600 cm<sup>-1</sup>).

**[0064]** La figura única ilustra el espectro IR recogido para la composición secada del ejemplo 3 y para la composición secada de alginato de sodio. La comparación de estos dos espectros muestra principalmente un desfase de las bandas espectrales de alginato de sodio a 1409 y 1600 cm<sup>-1</sup> hacia 1507 y 1636 cm<sup>-1</sup> para la solución del ejemplo  
25 3.

**[0065]** Este estudio pone de relieve una modificación de la estructura molecular de alginato de sodio en el adyuvante implementado según la invención.

30 **[0066]** Se supone que este desfase de bandas se debe a la sustitución del ion sodio de alginato por el ion hierro. De hecho, las soluciones se preparan con agua destilada y por tanto casi no contienen otras especies que puedan modificar el alginato de sodio.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de un material con contenido reducido de cromo (VI), que comprende la etapa consistente en poner el material en contacto con una cantidad apropiada de un adyuvante en forma de solución acuosa que presenta un pH comprendido entre 1 y 5, que comprende una asociación de hierro (II) y de un polisacárido o de una de sus sales, en el que el adyuvante en forma de solución acuosa se obtiene por introducción del polisacárido o una de sus sales en una solución de sal de hierro (II).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polisacárido es ácido algínico o una de sus sales.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el polisacárido es alginato de sodio.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el adyuvante presenta un extracto seco comprendido entre el 5 y el 50%.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el adyuvante comprende un agente de ajuste de pH.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el agente de ajuste es ácido sulfúrico.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el adyuvante comprende además un agente antioxidante elegido entre hidroquinona y sus derivados, galato de propilo, (t-butil-4-hidroxianisol), (2,6-di-terc-butil-p-cresol), etil-vanillina, aceite de romero, lecitina, vitamina E o ácido ascórbico.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material es un ligante hidráulico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el material se elige entre cementos, sulfato de calcio y sus formas hidratadas, cenizas volantes y escoria.
10. Uso de un adyuvante en forma de solución acuosa que presenta un pH comprendido entre 1 y 5, que comprende una asociación de hierro (II) y de un polisacárido o de una de sus sales para la preparación de un material con contenido reducido de cromo (VI), obteniéndose el adyuvante en forma de solución acuosa por introducción del polisacárido o una de sus sales en una solución de sal de hierro (II).
11. Uso según la reivindicación 10, en el que el adyuvante es tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7.

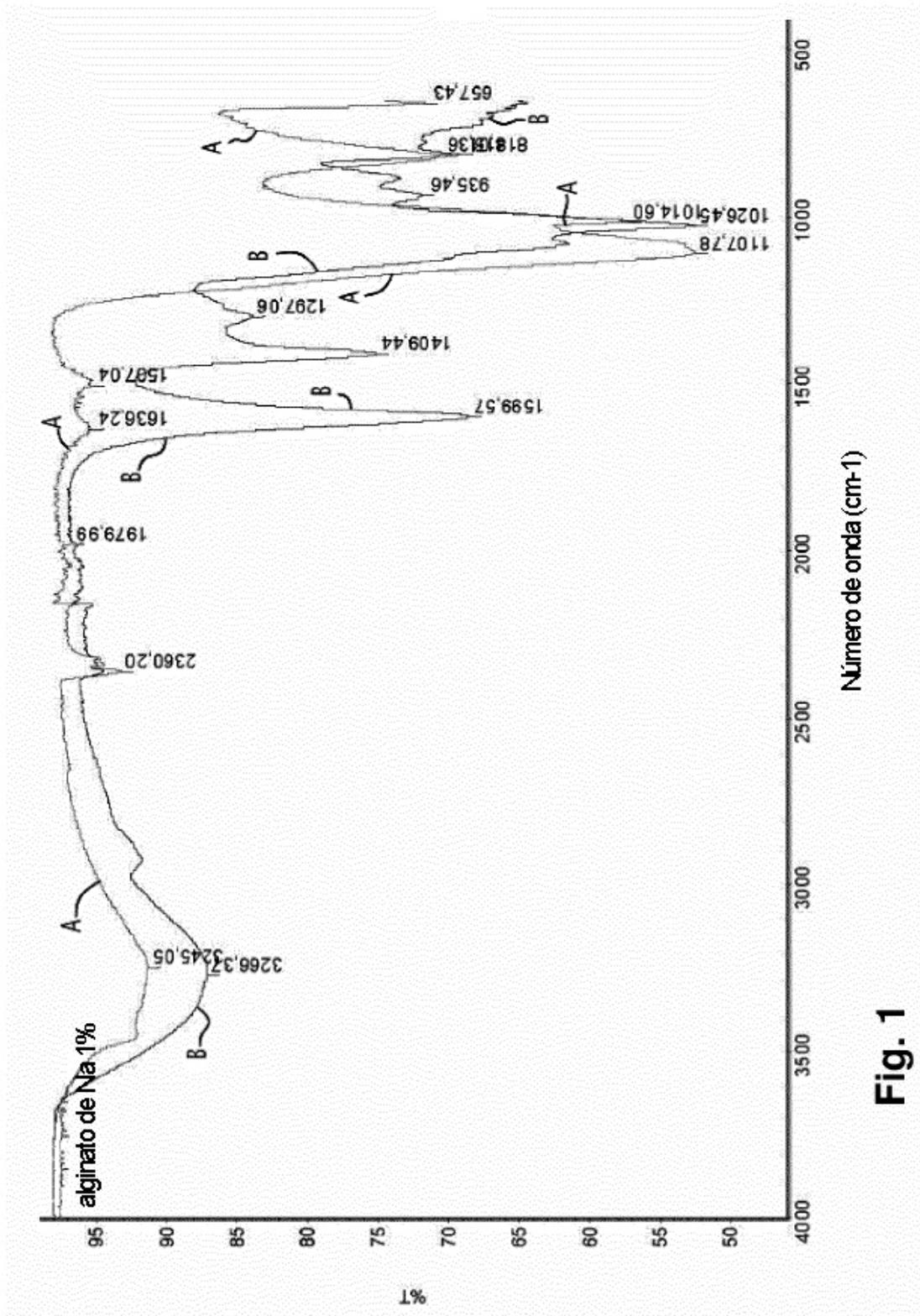


Fig. 1