# NUEVO ADITIVO REDUCTOR DE Cr (VI) EN CEMENTOS. DESARROLLO Y EXPERIENCIAS INDUSTRIALES

# **AGUSTÍN FUENTES SÁNCHEZ**

INGENIERO INDUSTRIAL & MBA
CONSEJERO DELEGADO, PROQUICESA

# ALICIA GUZMÁN DE LA MATA

DRA. EN CIENCIAS QUÍMICAS

JEFE LABORATORIO. PROQUICESA

# ALEJANDRO PÉREZ VELÁZQUEZ

DR. INGENIERO QUÍMICO

JEFE DPTO. I+D+I. PROQUICESA

La Directiva 2003/53/CE ha puesto al cementero ante la necesidad de tener que emplear algún agente químico externo, capaz de reducir la presencia de cromo hexavalente en sus cementos por debajo de 2 ppm. En 2003 Proquicesa se planteó el reto de diseñar un nuevo concepto de aditivo reductor de Cr(VI), capaz de satisfacer dicha necesidad presentando notables ventajas frente a los otros reductores empleados en el sector.

Para ello, emprendimos una ardua investigación, durante la que ensayamos un amplio rango de posibles reductores del sistema Cr(VI)/Cr(III), llegando en primera instancia a un desarrollo de producto (primavera 2004), cuya posterior actuación industrial no confirmó los óptimos resultados obtenidos a nivel experimental. Finalmente hemos alcanzado nuestra meta, con el desarrollo del innovador ADICr-10.

Se trata de un aditivo líquido de baja viscosidad y sencilla dosificación, no abrasivo ni corrosivo (clasificado Xi: Irritante), y con un elevado poder reductor del Cr(VI) que le confiere gran eficacia a bajas dosificaciones. Hasta el momento ADICr-10 ha cosechado excelentes resultados, tanto en ensayos de laboratorio como a escala industrial, ante una extensa variedad de cementos de distintas fábricas, con diversas características y contenidos en Cr(VI).





### 1. Introducción

La entrada en vigor, el 17 de enero de 2005, de la Directiva 2003/53/CE, ha suscitado una acuciante necesidad en el sector cementero, planteando una importante encrucijada a los fabricantes de cemento de cara al cumplimiento de las limitaciones impuestas por dicha Directiva.

Por una parte, si bien durante el proceso de fabricación del cemento se producen ciertas aportaciones externas de cromo (presente en determinados equipos y piezas de acero cromado, cuerpos moledores, ladrillos refractarios, etc.), la principal fuente de cromo proviene de diversas materias primas empleadas en la fabricación del cemento, las cuales contienen este elemento de manera natural. Ese cromo se oxida durante el proceso de clinkerización dando lugar a la especie Cr(VI), que queda así fijada en el clinker y posteriormente en el cemento. Ante este fenómeno, la hipotética selección de las materias primas a emplear resulta ciertamente compleja, además de desaconsejable en términos económicos, en la gran mayoría de los casos.

Una alternativa más viable es la adición de algún agente / compuesto químico externo, cuyas propiedades redox le permitan reducir el Cr(VI) —soluble- a Cr(III), el cual, aunque también evidencia cierta actividad sensibilizante, presenta una escasa solubilidad, dificultando enormemente su adsorción por vía transepidérmica al entrar en contacto directo con la piel, y evitando con ello la posible aparición de lesiones cutáneas tales como dermatitis, reacciones alérgicas o eczemas.

En este sentido el estado de la técnica es bastante limitado, ante lo que la mayoría de los fabricantes de cemento españoles han optado por el empleo de sulfato ferroso (heptahidratado, monohidratado, deshidratado), sobre el que existen diversos estudios y experiencias de uso en otros países, y el cual aporta además la incuestionable ventaja de su bajo precio. Sin embargo, esta solución plantea serios inconvenientes técnicos (calidad no constante, de resultas de tratarse de un subproducto, bajo poder reductor, y facilidad de oxidación atmosférica, de lo que se deriva una corta duración de su efecto reductor en el cemento, obligando a emplear dosificaciones muy elevadas), y logísticos (necesidad de costosas instalaciones para su correcto almacenamiento y dosificación).

Además de otra serie de problemas en materia de seguridad e higiene industrial, y medio ambiente.

Frente a ello, han aparecido en el mercado algunas alternativas basadas en compuestos de sulfato de estaño, las cuales poseen unas prestaciones técnicas claramente superiores (calidad controlada, alto poder reductor y mayor duración de su efecto reductor en el cemento), pero presentan igualmente otra serie de desventajas, tales como: precio elevado, muy alta viscosidad (lo que dificulta enormemente su dosificación), poca estabilidad química y, de nuevo, problemas en materia de seguridad e higiene industrial, y medio ambiente, al tratarse de productos corrosivos y abrasivos.

Ambas soluciones imponen pues, en mayor o menor medida, la necesidad de incorporar a las fábricas de cemento instalaciones especiales para su adecuado almacenamiento, trasiego y dosificación. Un denominador común que, a su vez, conlleva de manera inherente toda una serie de costes indirectos de amortización y mantenimiento de dicho inmovilizado.

Ante esta situación, y conscientes de la necesidad latente en el sector cementero, Proquicesa se planteó el reto de desarrollar un nuevo concepto de reductor de Cr(VI) en cementos, capaz de atesorar la eficacia deseada, en cuanto a su acción reductora sobre el Cr(VI), pero sin los inconvenientes antes citados. Así, en junio de 2003 emprendimos una ardua investigación con la clara meta de conseguir un aditivo que cumpliera con las siguientes premisas:

- Calidad homogénea y controlada
- Alto poder reductor.
- Óptima estabilidad química (almacenamiento > 3 meses en condiciones habituales de fábrica).
- Fácil manipulación, almacenamiento y dosificación (sin costes de instalación y mantenimiento).
- Amplia caducidad (duración de su efecto reductor en el cemento > 6 meses).
- Sin problemas en materia de Seguridad e Higiene Industrial y/o Medio ambiente.

Investigación que ha culminado exitosamente con la puesta en el mercado de nuestro innovador ADICr-10, el cual proporciona al cementero: eficacia, sencillez, economía y seguridad.



### 2. Etapas de nuestra investigación

Una vez establecidas las distintas etapas de las que constaría nuestra investigación, con sus correspondientes objetivos, y realizada la planificación de los diferentes ensayos y experiencias a realizar, el primer paso fue la identificación y posterior estudio inicial de diversos reductores. El sistema Cr(VI)/Cr(III) es oxidante y muy dependiente del pH del medio en el que tenga lugar la reacción, por lo que, dado que el agua de lixiviación del cemento es muy alcalina, era necesario encontrar sistemas redox con poder reductor en esas condiciones concretas.

Fundamento del sistema redox Cr(VI)/Cr(III):

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$$
 (medio básico)  
 $CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$  (medio ácido)

## 1ª Etapa: estudio preliminar

Durante esta primera etapa (realizada en colaboración con el Dpto. Química Analítica de la Univ. Complutense de Madrid) se identificaron diversos potenciales sistemas reductores en base a: referencias bibliográficas sobre reductores de Cr(VI) en diferentes ámbitos de la industria, y cálculos teóricos de sus propiedades redox (Eº) y/o de precipitación (Kps). Posteriormente, dichos sistemas reductores fueron sometidos a ensayos de laboratorio

para evaluar su poder reductor en medio básico (pH 10-13), de resultas de lo cual fueron descartados en primera instancia aquellos que no alcanzaban los objetivos establecidos. Así, tras esa primera criba la lista de posibles reductores quedó configurada por los que se muestran en el siguiente cuadro (Figura 1).

### 2ª Etapa: estudio de otros parámetros

A continuación, para cada uno de los sistemas reductores antes indicados, pasamos a estudiar los siguientes parámetros: estabilidad (capacidad para mantener en el tiempo sus propiedades físico-químicas y cualidades técnicas en condiciones de almacenamiento variables), evaluada mediante valoraciones yodimétricas ante diferentes condiciones de conservación; solubilidad, posible interacción con la química del cemento, riesgos químicos para la seguridad y el medio ambiente, y disponibilidad a escala industrial. Fruto de este estudio, la lista quedó reducida, véase la Figura 2.

Figura 2.- Sistemas reductores seleccionados durante la segunda etapa de la investigación.

Sales de Bario Sulfato de Hierro Amoniacal Sales de Estaño (sulfato y cloruro de estaño) Solución de Pirosulfitos Alcalinos

Figura 1.- Sistemas reductores seleccionados durante la primera etapa de la investigación.

# Orgánicos

Hidrazina

Hidroxilamina

Hidroquinona

4-metilaminfenol sulfato

4-N-N-dietil-p-fenilendiamina Sulfato

4-N-N-dietil-2metil-pfenilendiamina monohidroclorada

4-amino-N-difenilanilina Sulfato

4-(N-etil-N-2-hidroxietil)2-metil-p-fenilendiamina Sulfato Ácido Ascórbico

# Inorgánicos

Oxsalaferrato (II) de Potasio

Sulfato Ferroso e Hidroxilamina

Sulfato de Hierro Amoniacal (Sal de Mohr)

Complejo de Fe(II) (Ligando: phen, bipy)

Sales de Bario

Estañito Sódico / Carbonato Estañoso

Sulfuro Sódico

Solución de Pirosulfitos Alcalinos

Ditionito Sódico

Sales de Estaño (sulfato y cloruro de Sn)





# 3ª Etapa: ensayos sobre cementos en planta piloto

En esta etapa de la investigación evaluamos tanto el poder reductor de los anteriores sistemas (relación dosificación / efecto reductor), como su caducidad (duración en el tiempo de su efecto reductor en el cemento fresco). Para ello, cada uno de dichos reductores fue testado ya ante distintos tipos de cementos, tanto portland puros como con diferentes porcentajes de adiciones reactivas y/o fillers calizos (al objeto de comprobar la posible influencia de estas adiciones sobre su efecto reductor), con contenidos iniciales de Cr(VI) dispares. Todos estos cementos se fabricaron en la Planta Piloto de Proquicesa, con materiales procedentes de diferentes fábricas españolas.

Los resultados alcanzados por estos reductores ante los diferentes cementos ensayados, nos llevaron finalmente a descartar para posteriores etapas de la investigación: en primer lugar, el sulfato de hierro amoniacal y las sales de bario (por su lenta cinética de reacción y su poco óptima relación dosificación / coste); y posteriormente, el cloruro de estaño por su corta caducidad (evaluada mediante determinaciones periódicas del contenido en Cr(VI) de las muestras de los diferentes cementos elaborados con distintas dosificaciones de los reductores ensayados).

# 4ª Etapa: experiencias industriales

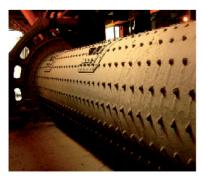
De cara a esta definitiva etapa, y amparados en los óptimos resultados alcanzados a escala experimental, Proquicesa contactó con algunas fábricas de cemento españolas, para proponer la realización de pruebas industriales asistidas, que mostrasen la medida real de la eficacia de los reductores finalmente seleccionados: solución de pirosulfitos alcalinos y sulfato de estaño.

Decidimos comenzar por testar un compuesto formulado en base en una solución de pirosulfitos alcalinos (al que denominamos ADICr-04), por resultar más económico que los compuestos formulados en base a sulfato de estaño, de acuerdo con lo cual, realizamos dos pruebas industriales con dicho primer compuesto, en sendas fábricas, las cuales arrojaron resultados muy similares. En ambos casos el aditivo (dosificado siempre a la entrada del molino) evidenció una acusada pérdida de su poder reductor, el cual resultó ser entre un 50% y un 70% inferior al demostrado a escala experimental. Ello indicaba a las claras que el compuesto sufría una desactivación parcial en el molino de cemento industrial, debida esencialmente a la temperatura de trabajo del mismo (alguno de sus componentes perdían sus propiedades a Ta > 90°C), unida a las especiales condiciones de la atmósfera existente en su interior.

Ello nos hizo desestimar esta opción, dado que para sufragar esa pérdida de propiedades se hacía necesario aumentar notablemente la dosificación del producto, con la consiguiente pérdida de competitividad económica del mismo que ello entrañaba.

En cuanto a los compuestos formulados en base a sulfato de estaño, si bien demostraron gran inmunidad frente a las condiciones de trabajo existentes en el interior

Figura 3.- Pruebas industriales asistidas.











del molino de cemento industrial, planteaban a su vez una seria encrucijada:

- La especie Sn(II) manifiesta una clara tendencia a oxidarse pasando a Sn(IV), y el sistema redox Sn(II)
   / Sn(IV) resulta un excelente reductor del Cr(VI), en base a la reacción: 2Cr<sup>6+</sup> + 3Sn<sup>2+</sup> → 2Cr<sup>3+</sup> + 3Sn<sup>4+</sup>.
   Además, los compuestos basados en este par redox en disolución alcalina forman hidróxidos, cuyo carácter anfótero les permite mantener su movilidad, incluso en un medio muy básico como es el cemento, manteniendo con ello su efecto reductor por más tiempo.
- A su vez, el poder reductor de estos compuestos es tanto más elevado cuanta mayor es su concentración de Sn(II). Sin embargo, dado el límite de solubilidad del Sn(II) (330 g/l a 25° C), resulta imposible alcanzar una disolución estable de sulfato de estaño con concentraciones superiores a ese valor. De hecho, durante nuestra investigación no conseguimos alcanzar disoluciones estables a partir de concentraciones de sulfato de estaño > 25%, pese a los altos porcentajes empleados de ácido sulfúrico. En todos los compuestos formulados en estas condiciones se formaban dos fases (por precipitación) a las pocas horas de su elaboración, con niveles de concentración marcadamente diferentes

Ante este fenómeno llevamos a cabo dos líneas de trabajo en paralelo:

a) Estudiar compuestos con altas concentraciones de Sn(II), en pos de dotarles del mayor poder reductor posible, e intentar estabilizarlos. Una vez alcanzado el límite solubilidad del Sn(II), para seguir aumentando la concentración, se hizo necesario introducir ciertos agentes químicos de alta viscosidad, capaces de formar una suspensión coloidal del Sn (II) no disuelto en el medio ácido, manteniendo con ello los compuestos en una situación de aparente estabilidad. Dichos agentes viscosos provocan que los compuestos resultantes, dispersiones de sulfato de estaño, sean a su vez emulsiones altamente viscosas (además de corrosivas, por su extrema acidez, y abrasivas, por el porcentaje de estaño en suspensión).

Por otra parte, la eficacia de los compuestos finales, dependía en buena medida de la duración en el tiempo de las propiedades de esos agentes modificadores de viscosidad, cuyo agotamiento químico provocaría de nuevo la precipitación del estaño no disuelto. Todo estos aspectos nos hicieron desistir de esta opción, por incumplir algunas de las premisas de diseño establecidas en inicio.

b) Estudiar compuestos con concentraciones de Sn(II) < 25%, e intentar aumentar su poder reductor por otras vías. Una baja concentración de estaño actúa en detrimento del poder reductor del compuesto resultante (necesidad de aumentar su dosificación para alcanzar el deseado nivel de reducción del Cr(VI) presente en el cemento), por lo que nuestro primer objetivo consistió en alcanzar el límite superior de concentración que garantizase una plena estabilidad de los compuestos resultantes. Bajo esa premisa, y tras diversos ensayos, logramos formular disoluciones estables con concentraciones de Sn(II) en torno al 20%.

A partir de ahí, pasamos a investigar posibles vías para aumentar el efecto reductor de estos compuestos experimentales (disoluciones de sulfato de estaño), mediante la incorporación de otros sulfatos metálicos cuya actuación sinérgica favoreciese las cualidades del producto final. Esta meta fue alcanzada tras testar diversos sulfatos metálicos, algunos de los cuales lograron elevar apreciablemente el poder reductor de los compuestos primitivos, en proporciones relativamente bajas frente a la del sulfato de estaño presente en todos ellos.

Uno de los sulfatos metálicos estudiados que mejores resultados ofreció fue el sulfato de manganeso. La especie Mn(II), muy soluble, es un catión muy estable en medio ácido, que no precipita hasta alcanzar un pH aproximado de 8,5, (su reducción a Mn metálico es muy difícil, consiguiéndose tan solo por medios electrolíticos), y cuya oxidación a otras especies como Mn(VII) sólo se consigue en presencia de sustancias fuertemente oxidantes (bismutato sódico, peryodato potásico, peroxidisulfato amónico, etc). Así, en los ensayos realizados, el par redox Mn(II) / Mn(VII) presentó también un buen efecto reductor del Cr(VI) y, añadido a los compuestos originales en peque-



ñas proporciones (1%-5%) como sulfato de manganeso, consiguió incrementar sensiblemente el poder reductor de los mismos.

La etapa final de nuestra investigación estuvo dirigida a evaluar los posibles efectos de algunas sustancias estabilizantes, que evitaran la oxidación del Sn(II) a Sn(IV), al objetivo de intentar aumentar la vida útil de los compuestos ensayados, basados en disoluciones de sulfatos metálicos. Para ello estudiamos previamente el empleo de sustancias de este tipo en diversos sectores de la industria, para posteriormente, proceder ya a ensayar con algunas de ella.

Una de dichas sustancia testadas fue la hidroquinona (empleada comúnmente en fotografía como reductor de las sales de plata, su incorporación en concentraciones < 3% en el revelador fotográfico, evita la oxidación de Sn(II) a Sn(IV), reduciéndose así la presencia de Cr(VI) -en forma de Dicromato-, el cual produce una patología conocida como "dermatitis de impresor"). Los resultados de los ensayos pusieron de manifiesto el buen comportamiento de éste y ciertos otros antioxidantes, como estabilizadores

de las disoluciones de sulfatos metálicos ensayadas. Así, la adición de bajas concentraciones de esos antioxidantes, consiguió prolongar la vida útil de los compuestos reductores ensayados, manteniendo sus propiedades reductoras del Cr(VI) durante períodos de almacenamiento más amplios.

En conclusión, nuestro aditivo ADICr-10 está basado en una disolución acuosa de sulfatos metálicos en medio ácido, a la que se han incorporado sustancias estabilizantes, y resulta ser un eficaz agente reductor del Cr(VI) presente en el cemento, tanto inicialmente como a largo plazo.

## 3. Parte experimental

#### Materiales. Fabricación de los cementos

Como ya hemos comentados, para los diferentes ensayos llevados a cabo durante nuestra investigación, fabricamos una amplia variedad de cementos en la Planta Piloto de Proquicesa (Figura 6), a partir de materiales (clinker y adiciones) procedentes de distintas fábricas españolas.

Figura 4.- Tabla de materiales empleados para la fabricación de los diferentes cementos ensayados.

Procedencia	Tipo	Resistencia	CK	Adiciones					
			GYP	V	L-LL	M (V-L)	M (P-V)	S	Р
Fábrica 1	CEM I	52.5R	Х					Χ	
	CEM II	32.5N	Х	X	Х				
		42.5R	Х		Х	Х			
Fábrica 2	CEM I	42.5R	Х						
		52.5R	Х						
	CEM II	32.5N	Х	Х					
		42.5N	Х			Х			
Fábrica 3	CEM I	42.2R	Х						
	CEM II	42.5R	Х	X					
Fábrica 4	CEM I	52.5R	Х						
	CEM II	42.5R	Х	X			Х		X
Fábrica 5	CEM I	52.5R	Х						
	CEM II	42.5R	Х	Х					X
Fábrica 6	CEM I	42.5R	Х						
	CEM II	42.5R	Х	Х					

Figura 5.- Fabricación en planta piloto de los distintos cementos a ensayar.

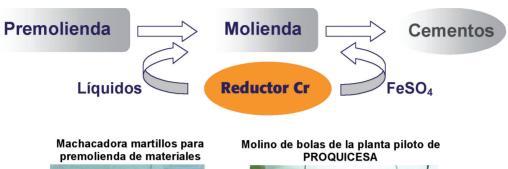






Figura 6.- Relación de cementos a ensayar, fabricados en la planta piloto de Proquicesa.

Serie Cementos CEM I 52,5 (R y N)

Serie Cementos CEM I 42,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / A-L 42,5 R

Serie Cementos CEM II / B-L 32,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / A-V 42,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / B-V 32,5R

Serie Cementos CEM IV / B (V) 32,5 N

Serie Cementos CEM II / B-M (V-L) 42,5 N

Serie Cementos CEM II / B-L 32,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / A-M (V-L) 42,5 R

Serie Cementos CEM II / A-M (P-V) 42,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / A-P 42,5 R

Serie Cementos CEM II / B-P 32,5 (R y N)

Serie Cementos CEM II / A-S 42,5 (R v N)

Ante todos estos cementos fueron testados, bajo diferentes dosificaciones, los siguientes reductores:

- Dispersión de sulfato de estaño de alta viscosidad
- Sulfato ferroso (como medida de referencia)

# Ensayos físicos. Caracterización de los cementos

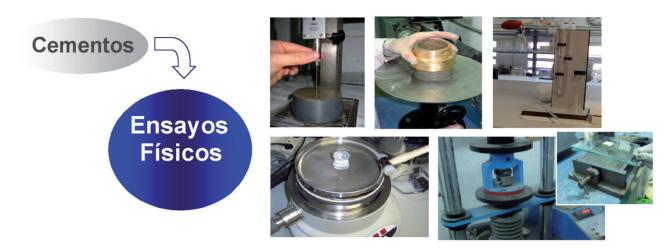
Durante la fabricación de todos los cementos reseñados (Figura 5) se controlaron en todo momento los parámetros de respuesta del molino de ensayo de nuestra planta piloto, al objeto de comprobar si los reductores ensayados influían, y en qué medida, en la eficiencia

específica del proceso de molienda y, por tanto, en el rendimiento del molino. Así mismo, cada uno de los cementos obtenidos fue caracterizado mediante la realización de los correspondientes ensayos físicos (Figura 7): resistencias a compresión (según Norma UNE-EN 196-1); finura Blaine y residuo a 90, 60 y 32 µm (Norma UNE-EN 196-6); densidad (volumenómetro de Le Chatelier; según Norma UNE-80-103-86); tiempos de fraguado y consistencia de las pastas (según Norma UNE-EN-480-2-1997); fluidez de los morteros (consistencia mediante mesa de sacudidas, Norma UNE 83-258:88), etc.

Las conclusión extraída en esta etapa del estudio fue que los reductores testados no afectaban al rendimiento de la molienda, ni a las cualidades de los cementos obtenidos.



Figura 7.- Ensayos físicos realizados sobre cada uno de los distintos cementos ensayados.



## Determinación del contenido en Cr(VI)

El siguiente paso fue la determinación del Cr(VI) inicial de cada uno de los cementos testados, mediante la realización en nuestros laboratorios de los correspondientes ensayos de determinación, siguiendo para ello la metodología danesa DS 1020. Los resultados obtenidos dejaron patente la eficacia de ADICr-10, incluso ante aquellos cementos con mayores contenidos de Cr(VI).

Con posterioridad a la determinación del Cr(VI) presente en los distintos cementos ensayados (tanto en blanco, como con dosificaciones variables de los reductores testados), se llevó a cabo el estudio de la caducidad (duración en el tiempo del efecto reductor en el cemento fresco). Para ello, se fueron realizando determinaciones periódicas del contenido en Cr(VI) de las distintas muestras obtenidas a 1, 2, 3, 4, 5 y 6 meses.

### 4. Resultados

# Comportamiento reológico

Los estudios reológicos realizados sobre el compuesto reductor basado en una dispersión de sulfato de estaño de alta viscosidad, evidenciaron que se trata de un fluido con comportamiento pseudoplástico (n~0.4). La elevada viscosidad de este fluido conlleva, de cara a su aplicación industrial en las fábricas de cemento, serios inconvenientes:

- Problemas de bombeo. Necesidad de equipos especiales
- Problemas de sedimentación
- Interacción con el agua

Por el contrario, los estudios realizados sobre el compuesto reductor basado en una solución de sulfatos metálicos y agentes antioxidantes de baja viscosidad (ADICr-10), pusieron

Figura 8.- Algunos pasos del método de determinación del Cr(VI) presente en los cementos ensayados.











Figura 9.- Curvas de comportamiento reológico (I).

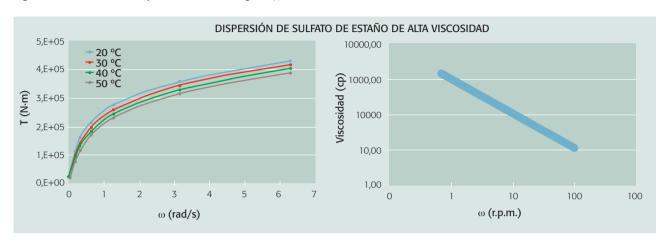
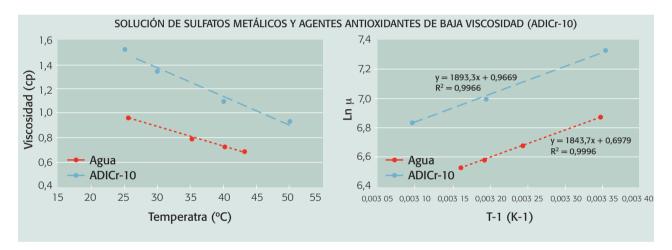


Figura 10.- Curvas de comportamiento reológico (II).



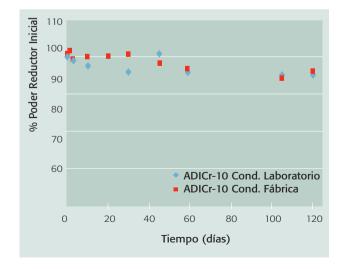
de manifiesto que se trata de un fluido con comportamiento reológico similar al del agua. Tanto su viscosidad, como la influencia de la temperatura (Ecuación de Andrade) evidenciaron ser similar al agua. Ello representa importantes ventajas de cara a su aplicación industrial en las fábricas de cemento:

- Fácil manipulación y bombeo (mediante sencilla bomba de trasiego convencional)
- Innecesario realizar instalaciones complejas en la fábrica para estas actuaciones.

# Estabilidad química

Para el estudio de la estabilidad de ADICr-10 (capacidad para mantener en el tiempo sus propiedades físico-químicas

Figura 11.- Estudio de la estabilidad del ADICr-10.





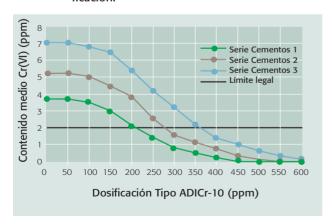


y cualidades técnicas bajo condiciones de almacenamiento variables), se efectuaron valoraciones yodimétricas sobre diferentes muestras del mismo, almacenadas en condiciones controladas de laboratorio, y no controladas (diferentes puntos de nuestra fábrica). Como se aprecia en la siguiente gráfica (Figura 11), esas diferentes condiciones de almacenamiento no afectaron de manera significativa a nuestro aditivo, el cual mantuvo al menos un 95% (en las condiciones más desfavorables) de sus cualidades tras 4 meses almacenado. Ello expresa a las claras que ADICr-10 es: químicamente estable

### Poder reductor / Caducidad

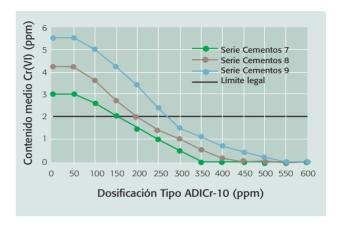
En la Figura 12 se representan los valores medios alcanzados por nuestro aditivo ante diferentes series de cementos tipo CEM I 52,5 (R y N), con distintas características y contenidos en Cr(VI). Como puede verse, el comportamiento de ADICr-10 fue óptimo, aún ante aquellos cementos con una mayor presencia inicial de Cr(VI), logrando reducir en todos los casos dicha presencia de cromo con dosificaciones razonablemente bajas. No obstante, en la siguiente etapa del estudio quedó demostrada la amplia duración en el tiempo del efecto reductor del mismo sobre el cemento (caducidad), lo que hace innecesario tener que alcanzar forzosamente los "0 ppm de Cr(VI)". Como veremos más adelante, reduciendo el Cr(VI) inicial hasta valores entre 0,5 y 1 ppm (dependiendo de cada caso), éstos se mantendrán lejos del límite de 2 ppm durante, al menos, 4 meses.

Figura 12.- Resultados medios alcanzados por ADICr-10 ante cementos CEM I 52,5(RyN) según dosificación.



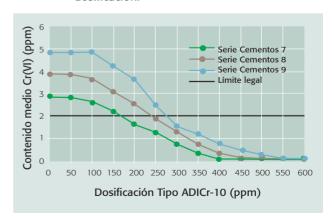
A continuación mostramos gráficamente los resultados obtenidos por ADICr-10 ante otros tipos de cementos, tanto sin adiciones (Figura 13) como con ellas (Figuras 14 y 15). Estas curvas representan de nuevo los valores medios alcanzados por nuestro aditivo ante diferentes series de cementos, de distintas características y contenidos en Cr(VI).

Figura 13.- Resultados medios alcanzados por ADICr-10 ante cementos CEM I 42,5R según dosificación.



Como vemos, para los diferentes cementos CEM I 42,5R ensayados, los valores típicos de dosificación de ADICr-10 necesarios para reducir el Cr(VI) hasta el rango 0,5-1 ppm (que asegura permanecer por debajo del límite legal, como mínimo, 4 meses) estuvieron entre 250 y 400 ppm, según el contenido inicial de Cr(VI).

Figura 14.- Resultados medios alcanzados por ADICr-10 ante cementos CEM II/A-V 42,5(RyN) según dosificación.





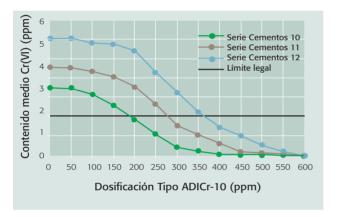


Según se observa en la gráfica, la presencia de cenizas volantes en estos cementos no alteró significativamente la pauta de actuación del ADICr-10.

La presencia de caliza en estos otros cementos tampoco alteró significativamente la eficacia del ADICr-10.

Aunque no se muestren en este artículo, ADICr-10 fue también testado ante cementos con escorias -tipos ensayados CEM II/A-S 42,5(R y N)-, puzolanas -CEM II/A-P 42,5R-,

Figura 15.- Resultados medios alcanzados por ADICr-10 ante cementos CEM II/A-L 42,5R según dosificación.



o combinaciones de éstas con otras adiciones reactivas (en nuestro caso, cenizas volantes) -tipos ensayados CEM V/A(S-P-V) 32,5N y CEM V/A(V-S) 32,5N-, sin que apenas se apreciasen alteraciones de su efecto reductor, motivadas por la presencia de estas otras adiciones. Esos óptimos resultados vienen a indicar la eficacia de este aditivo ante todo tipo de cementos.

De cara al estudio de la caducidad del ADICr-10, a lo largo de la etapa anterior fuimos reservando una serie de muestras (de 250 g) de cada uno de dichos cementos, las cuales se sometieron a idénticas condiciones de almacenamiento (recipiente polimérico, cerrado herméticamente, a temperatura y humedad controladas), a fin de que las posibles variaciones observadas en el tiempo, en cuanto a sus respectivos contenidos en Cr(VI), fuesen achacables a la acción del aditivo, sin la intervención de otras variables externas. A partir de ahí, fuimos realizando determinaciones periódicas del contenido en Cr(VI) presente en las muestras, a 1, 2, 3, 4, 5 y 6 meses.

Como ejemplo de la duración de su efecto reductor, en la siguiente tabla se ofrecen los valores de contenido en Cr(VI) en meses sucesivos de algunos de los cementos ensayados. Así mismo, la Figura 18 muestra las curvas de evolución de la presencia de Cr(VI) en dichos cementos a 4 meses.

Figura 16.- Poder reductor medio del ADICr-10 ante diversos tipos de cementos.

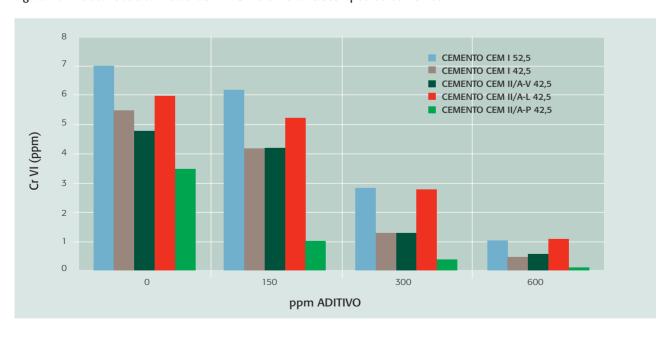






Figura 17.- Evolución en el tiempo del efecto reductor de ADICr-10 ante algunos de los cementos ensayados.

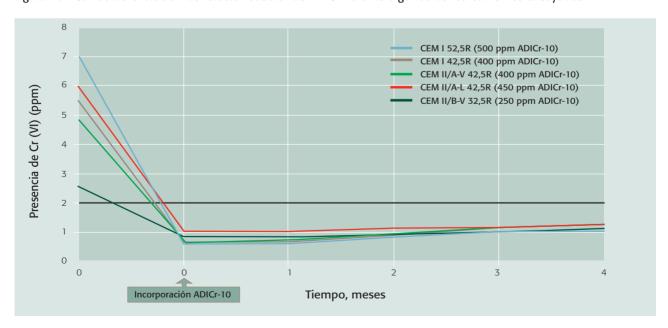
Tipo de Cemento y dosificación del Aditivo										
	CEM I 52,5R		CEM II/A-V 42,5R	CEM II/A-L 42,5R	CEM II/B-V 32,5R					
Tiempo	500 ppm ADICr-10	400 ppm ADICr-10	400 ppm ADICr-10	450 ppm ADICr-10	250 ppm ADICr-10					
meses	ppm Cr(VI)									
0,0	7,0	5,5	4,8	6,0	2,6					
0,0	0,6	0,6	0,5	0,9	0,8					
1,0	0,6	0,7	0,5	0,9	0,8					
2,0	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9					
3,0	1,0	1,2	1,1	1,1	1,0					
4,0	1,2	1,3	1,3	1,2	1,1					

Estos resultados, muestran cómo ADICr-10 posee una amplia caducidad de su efecto reductor del Cr(VI) en el cemento, permitiendo así emplear menores dosificaciones del mismo, al no tener que forzar una "reducción total" del Cr(VI). Puede apreciarse que reduciendo con nuestro aditivo el contenido inicial de Cr(VI) hasta valores entre 0.5 y 1 ppm, dicho contenido se mantendrá bastante estabilizado (lejos del límite legal) durante —al menos- 4 meses. Como vemos, todas las curvas evidencian una tendencia muy similar, de mantenimiento en el tiempo del efecto reductor del aditivo.

# EXPERIENCIA INDUSTRIAL.- Fábrica de Cemento 1

Al igual que sucediera hace más de un año con el primer aditivo que diseñamos, debido a la inquietud existente en el mercado en torno a la problemática de la reducción del Cr(VI) en el cemento, varias fábricas se interesaron en este innovador aditivo, y en la posibilidad de llevar a cabo en sus instalaciones pruebas industriales asistidas con el mismo. Esta definitiva etapa nos dió la auténtica medida de la eficacia de nuestro ADICr-10.

Figura 18.- Curvas de evolución del efecto reductor de ADICr-10 ante algunos de los cementos ensayados.



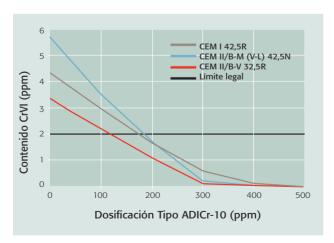


Centrándonos en el primero de dichos tests industriales, sus resultados vinieron a confirmar la eficacia demostrada por el aditivo a nivel experimental. La prueba se desarrollo durante 12 horas en las que se cambió tres veces de tipo de cemento, por lo que las dosificaciones de ADICr-10 empleadas en cada caso fueron elegidas en base a nuestras experiencias con el producto, al objeto de evaluar tanto su acción reductora sobre dichos cementos, como la posible pérdida de propiedades del aditivo en el interior del molino (la plena optimización de su dosificación sería objeto de ulteriores pruebas por parte del fabricante).

En primer lugar, ADICr-10 confirmó su nula influencia sobre el sistema de molienda de esta fábrica, al mantenerse intactos durante la prueba los diferentes parámetros de respuesta de dicho sistema (producción del molino, grado de llenado, carga circulante, consumos, etc.). Así mismo, ADICr-10 no alteró en ningún caso las cualidades de los cementos fabricados (resistencias, rangos de finura, tiempos de fraguado ...). Y en cuanto a su poder reductor del Cr(VI) en estos cementos, los datos de la prueba descartaron una posible pérdida de propiedades del aditivo en el molino, al quedar patente un comportamiento de éste casi idéntico al observado en nuestros laboratorios ante cementos de similares características.

En la Figura 19 se muestran gráficamente los resultados alcanzados durante esta prueba industrial. Como se aprecia,

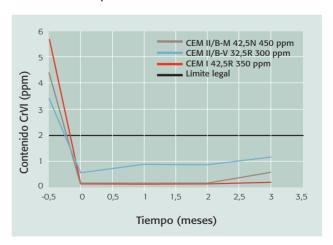
Figura 19.- Resultados del ADICr-10 ante los cementos fabricados durante la prueba industrial.



para el cemento tipo CEM I 42,5R de esta fábrica, cuyo contenido medio en Cr(VI) es de 5,7 ppm, conseguimos reducir totalmente dicho contenido en Cr(VI) con una dosificación algo inferior a 400 ppm de ADICr-10. Por su parte, en el caso del cemento tipo CEM II/B-M(V-L) 42,5N, con una presencia inicial de 4,4 ppm de Cr(VI), resultó necesario dosificar cerca de 450 ppm de aditivo para alcanzar dicho objetivo. El hecho de necesitar una dosificación ligeramente superior en este caso (cuando el contenido inicial de Cr(VI) es inferior al del primero de los cementos testados), lo atribuimos al cambio de clinker (externo) que tuvo lugar durante la fabricación del mismo, y no a la posible influencia de las adiciones. Finalmente, para el tercero de los cementos testados; tipo CEM II/B-V 32,5R, bastó con 350 ppm de ADICr-10 para llegar prácticamente a los 0 ppm de Cr(VI).

Como podemos apreciar a continuación en la Figura 20, todos los cementos fabricados durante esta primera prueba industrial experimentaron una evolución bastante similar, en los tres meses posteriores a la prueba. Ello viene a confirmar la estabilidad de las propiedades redox de ADICr-10, ya evidenciada reiteradamente a escala experimental, lo que proporciona una amplia duración de su efecto reductor en el cemento (caducidad), y con ello, hace innecesario de tener que alcanzar los "0 ppm de Cr(VI)". En virtud a lo anterior, es posible optimizar su dosificación, con el ahorro económico que ello conlleva.

Figura 20.- Evolución en el tiempo del poder reductor del ADICr-10 ante los cementos fabricados durante la prueba industrial.







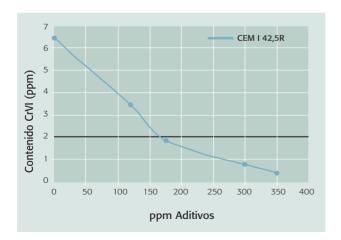
### EXPERIENCIA INDUSTRIAL.- Fábrica de Cemento 2

En esta segunda experiencia industrial se ensayó con un único tipo de cemento (CEM I 42,5 R), por lo que su duración fue más corta que en el caso anterior. Como en el caso anterior, ADICr-10 confirmó su nula influencia sobre el sistema de molienda de esta otra fábrica, al mantenerse intactos durante la prueba los diferentes parámetros de respuesta de dicho sistema (producción del molino, grado de llenado, carga circulante, consumos, etc.). Así mismo, ADICr-10 no alteró (con ninguna de las dosificaciones ensayadas) las cualidades del cemento fabricado (resistencias, rangos de finura, tiempos de fraguado ...).

En cuanto a su poder reductor en este cemento, se requirió una menor dosificación para alcanzar el objetivo planteado que en la primera de las pruebas industriales. Como vemos en la Figura 21, ante este CEM I 42,5 R, con un contenido inicial de Cr(VI) de 6,5 ppm, se consiguió prácticamente el 0 ppm de Cr(VI) con menos de 400 ppm del aditivo.

Como vemos en esta última Figura, la evolución en el tiempo del efecto reductor del ADICr-10 nuevamente vino a confirmar su amplia caducidad. Así, transcurridos 4 meses desde la realización de la prueba, los niveles de Cr(VI) en el cemento ensayado apenas han aumentado, manteniéndose todavía muy alejados del límite de los 2 ppm. Según puede

Figura 21.- Poder reductor del ADICr-10 ante el cemento fabricado durante la prueba industrial 2.



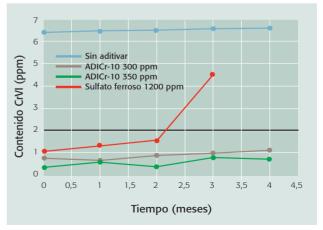
apreciarse, ADICr-10 mejoró en esta fábrica las prestaciones reductoras del sulfato ferroso con la cuarta parte de dosificación.

### TRABAJO FUTURO

Tras el éxito cosechado hasta el momento por ADICr-10, y desde nuestro constante afán por satisfacer en la mayor medida posible las necesidades de los cementeros, Proquicesa continúa con sus investigaciones en este campo, trabajando en dos frentes paralelos.

- Optimización de la formulación del ADICr-10 para, manteniendo sus ventajas competitivas innatas, alcanzar los siguientes objetivos:
  - Aumentar aún más su poder reductor
  - Mejorar en lo posible su estabilidad y caducidad
- Diseño de nuevos aditivos de baja viscosidad, que conjuguen en un solo producto las propiedades de:
  - Reducción de Cr(VI) en el cemento
  - Mejora del rendimiento de la molienda

Figura 22.- Evolución en el tiempo del efecto reductor del ADICr-10 ante el cemento fabricado durante la prueba industrial 2. Comparativa con el sulfato ferroso.





#### 5. Conclusiones

Tras años de investigación, Proquicesa, empresa especializada en aditivos para la industria cementera, ha desarrollado un eficaz aditivo reductor de Cr(VI) en el cemento; ADICr-10, el cual ha dejado patente (tanto en ensayos de laboratorio como a escala industrial) sus óptimas prestaciones ante una amplia y variada gama de cementos de diferentes fábricas españolas, con características, y contenidos en Cr(VI) diversos. Sus cualidades más sobresalientes son:

- Baja viscosidad. Comportamiento reológico similar al del agua. Gran estabilidad química. Mantiene, al menos, un 95% de su poder reductor tras 4 meses de almacenamiento en condiciones variables. No sufre merma de sus propiedades en el molino.
- No altera las cualidades finales del cemento (resistencias, finura, fraguado, etc), ni ejerce influencia alguna sobre los parámetros de producción (rendimientos, consumos energéticos ...) del sistema de molienda de la fábrica.
- Efectivo ante cualquier tipo de cemento, con o sin adiciones.
- Alto poder reductor a bajas dosificaciones.
- Amplia duración de su efecto reductor del Cr(VI) en el cemento (caducidad > 6 meses), lo que permite optimizar aún más su dosificación (ahorro coste directo aditivo / Tm cemento), al hacer innecesario tener que alcanzar forzosamente los 0 ppm de Cr(VI).
- Además presenta otra serie de ventajas, que se traducen en sustanciales ahorros para el cementero en términos de costes indirectos. Éstas son, principalmente:
  - -Fácil descarga y trasiego. Almacenamiento en tanques atmosféricos comunes.
  - -Fácil dosificación (recomendada a la entrada del molino), mediante sencillo equipo de bombeo convencional, sin necesidad de instalaciones especiales.
  - Manipulación higiénica, segura (clasificado Xi: Irritante) y respetuosa con el medio ambiente.

-Producto no corrosivo ni abrasivo. No daña las instalaciones de la fábrica. No clasificado como mercancía peligrosa para su transporte por tierra, mar o aire.

En síntesis, con su innovador aditivo ADICr-10 Proquicesa ha visto cumplido su objetivo de proporcionar al fabricante de cemento los siguientes beneficios: eficacia, sencillez, economía y seguridad.



- (1) Gil Tocados, G., Manrique Plaza, A., Fernández Vozmediano, J.M. Dermatitis de contacto por cemento: fisiopatología. Actualidad Dermatológica. 611-624.
- (2) Gil Tocados, G. Manrique, A. Fernández Vozmediano, J. M. Dermatitis de contacto por cemento: pronóstico y prevención. Actualidad Dermatológica. 274-284.
- (3) Avnstorp C. Risk factors for cement eczema. Contact Dermatitis,25(1991) 81-88.
- (4) Propuesta de directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se limitan la comercialización y el uso del nonilfenol, de los etoxilatos de nonilfenol y del cemento (vigesimosexta modificación de la Directiva 76/769/CEE del Consejo) /\*COM/2002/0456 final COD 2002/0206\*/.
- (5) Opinion on "Risk to health form Chromium VI in Cement" expressed at the 32th CSTEE plenary meeting. 27 Junio 2002.
- (6) Dictamen del Comité Económico y Social Europeo sobre la "Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se limitan la comercialización y el uso del nonilfenol, de los etoxilatos de nonilfenol y del cemento (XXVI modificación de la Directiva 76/769/CEE del Consejo).
- (7) Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S:, Hernández Méndez, J. Química Analítica Cualitativa. Ed Paraninfo.
- (8) Danish Standard DS 1020 Cement Water soluble chromate Test method First edition July 1984 UDK 69:6 91.5 including amendments January 2000.





# Especialistas en **Aditivos para el Cemento**





# **Novedad** Aditivo Reductor de Cr(VI) en Cemento













Coadyuvantes / Fluidificantes de Altas Prestaciones



Aumentadores de Resistencias Iniciales / Finales

Modificadores de los tiempos de Fraguado



http://www.proquicesa.com

Guzmán el Bueno, 102 / E-28003 Madrid Tel: +34 915 53 21 23 • Fax: +34 915 53 28 25 E-mail: proquicesa@proquicesa.com

Cno. Viejo de Getafe, 78 (Pol.I. El Palomo) E-28946 Fuenlabrada - Madrid Tel: +34 916 90 00 67 • Fax: +34 916 97 64 41 Tecnología Punta

Aditivos a Medida de las necesidades

Garantía Servicio

Ahorro de Costes