

**VI COLOQUIOS DE DIRECTORES Y
TÉCNICOS DE FÁBRICAS DE CEMENTO**

« Innovación para la Sostenibilidad »

**6th COLLOQUIA OF MANAGERS AND
TECHNICIANS OF CEMENT PLANTS**

“Innovation for Sustainability”

ESTUDIO SOBRE EL MECANISMO DE LIBERACIÓN DEL CROMATO SOLUBLE DURANTE LA HIDRATACIÓN DEL CLINKER

A STUDY ON THE RELEASE MECHANISM OF SOLUBLE CHROMATES DURING THE CLINKER HYDRATION

Matteo Magistri

R&D Divisione Additivi di Macinazione

MAPEI S.p.A.

dam_caf@mapei.it

Davide Padovani

Vice Responsabile Divisione Additivi di Macinazione

MAPEI S.p.A.

dam_caf@mapei.it

Michele Nicodemi

R&D Laboratorio Analisi

MAPEI S.p.A.

analysis.lab@mapei.it

RESUMEN

A pesar que durante los últimos años han sido publicados diversos artículos y patentes relacionados con la determinación de cromatos solubles, hay una carencia en la literatura en lo referente al mecanismo de liberación del ión Cr (VI), y las posibles interferencias con las fases de hidratación del clinker. Nos ha sorprendido encontrar, que la cantidad de cromato soluble liberado por un clinker, puede estar influenciada en gran medida por la presencia de yeso. En la práctica, el uso de un clinker con menos de 2 ppm de iones cromato soluble, no es garantía de tener un cemento libre de cromatos.

Para encontrar las razones técnicas de esta diferencia, nosotros hemos estudiado la hidratación del C₃A puro con agua que contiene cromatos. Encontramos una gran reducción de la cantidad de cromatos en ausencia de yeso, mientras que el C₃A hidratado en presencia de yeso, deja la totalidad de iones formato en disolución. Nosotros suponemos, que los aluminatos hidratados, pueden en algunos casos, incorporar aniones cromatos en sus estructuras.

Desde un punto de vista teórico, sería posible controlar la cantidad de cromatos solubles en agua modificando la hidratación de C₃A y la producción de las etringitas.

ABSTRACT

Despite during the last years several technical papers and patents have appeared dealing with the determination and the reduction of soluble chromates, there is a lack in the literature regarding the release mechanism of hexavalent chromium and the possible interferences with the hydration of clinker phases. We surprisingly found that the amount of soluble chromates released by a clinker can be greatly influenced by the presence of gypsum. In practice, the use of a clinker with less than 2 ppm of soluble chromates is not a guarantee for having a cement free of chromates.

In order to find out the technical reasons of this difference we studied the hydration of pure C₃A with water containing chromates. We found a strong reduction of the amount of chromates in absence of gypsum, while the C₃A hydrated in presence of gypsum left the totality of chromates in solution. We suppose that aluminates hydrated can, in some cases, incorporate chromate anions in their structure.

From a theoretical point of view, it would be possible to control the amount of water soluble chromates by modifying the hydration of C₃A and the production of ettringite.

PALABRAS CLAVE

Cr(VI), rilascio, idratazione, clinker, alluminati

KEY WORDS

Cr(VI), release, hydration, clinker, aluminates

1. IL CROMO ESAVALENTE: DAL CLINKER AL CEMENTO

Desde el inicio del 2005, ya es operativa la norma europea que establece un límite en contenido de Cr(VI) en el cemento.

En este artículo nos interesamos del mecanismo de liberación del cromo hexavalente de la parte del cemento y valoramos si es correcto determinar el contenido de Cr(VI) en un clinker, y sobre la base de esto prever cuál será el porcentaje de Cr(VI) en el cemento acabado, haciendo la hipótesis que todo el Cr(VI) contenido en un cemento venga del clinker. Este procedimiento, que no sustituye el control directo (según norma) sobre el cemento acabado, puede ser aplicado para hacer una previsión sea por parte de las cementeras que disponen de horno propio, o de los centros de molienda interesados en valorar el contenido de Cr(VI) en un clinker que se quiere comprar.

Consideramos a título de ejemplo, un clinker que contenga 10 ppm de Cr (VI) y un cemento CEM II/B-LL 32,5 R producido con el mismo clinker, de composición 70% clinker, 6% yeso, 24% caliza; siguiendo la hipótesis precedente, nos esperamos encontrar en el cemento como máximo 7 ppm de Cr(VI), por efecto de la simple dilución del componente (clinker) que contiene Cr(VI).

Durante las pruebas de determinación del contenido de Cr(VI) sobre el clinker y sobre el cemento producido con el mismo clinker hemos observado desviaciones de este comportamiento, de distinta entidad, pero de todas formas medible.

Como ejemplo concreto, podemos citar casos de cemento Pórtland tipo CEM I 52,5 R, y también cementos con caliza como el tipo CEM II/A-LL 42,5 R, que liberan más cromo hexavalente que contenido tenía el clinker de partida

La tabla siguiente, muestra algunos resultados interesantes, obtenidos sobre muestras de clinker y de cementos reconstruidos en un molino de laboratorio o bien sacados en contemporaneidad durante la molienda industrial (clinker cogido de la cinta transportadora o el cemento cogido a la salida del separador en dirección al silo de producto acabado).

Tabla 1

Clinker de origen	Proveniente	Material analizado	Molienda	Cr(VI) ppm	Método
Clinker nº1	Italia	Clinker	Mol. industrial	9,10	EN 196-10
Clinker nº1	Italia	CEM II/A-LL 42,5 R	Mol. industrial	10,40	EN 196-10
Clinker nº2	Italia	Clinker	Mol. industrial	8,45	EN 196-10
Clinker nº2	Italia	CEM II/A-LL 42,5 R	Mol. industrial	10,20	EN 196-10
Clinker nº2	Italia	CEM I 52,5 R (muestra nº1)	Mol. industrial	12,30	EN 196-10
Clinker nº2	Italia	CEM I 52,5 R (muestra nº2)	Mol. industrial	12,00	EN 196-10
Clinker nº3	España	Clinker	Mol. laboratorio	6,67	EN 196-10
Clinker nº3	España	CEM I 52,5 R	Mol. laboratorio	6,35	EN 196-10
Clinker nº4	Italia	Clinker	Mol. laboratorio	14,12	EN 196-10
Clinker nº4	Italia	CEM I 52,5 R	Mol. laboratorio	15,65	EN 196-10
Clinker nº5	China	Clinker	Mol. laboratorio	7,41	EN 196-10
Clinker nº5	China	CEM I 52,5 R	Mol. laboratorio	7,92	EN 196-10

Nota: En este trabajo nos interesa poner en evidencia algunos casos de liberación “anómalo” del Cr(VI), que nos han inducido a estudiar el mecanismo de liberación del cromo hexavalente; omitimos los casos de comportamiento “coherente” entre el clinker y el cemento, es decir aquellos casos en los cuales en el cemento se encuentra un % de cromo hexavalente proporcionalmente inferior a la del clinker.

1.1 El caso de la producción industrial de un cemento CEM I 52,5 R

El comportamiento arriba descrito se ha convertido en un caso de interés práctico cuando estamos en contacto con un clinker que tiene un contenido inferior a 3 ppm de Cr(VI) del que podíamos esperar que una vez convertido en cemento y por tanto diluido, pueda ser empleado sin necesidad de utilizar agentes reductores.

Un centro de molienda había recibido un lote de clinker que presentaba, después de una esmerada toma de muestra de la pila del clinker, un contenido de Cr(VI) variable entre un mínimo de 1,56 y un máximo de 1,98 ppm (EN 196-10). El cemento industrial correspondiente (CEM I 52,5 R producido con 5% de yeso natural) presentaba en cambio valores de Cr(VI) significativamente superiores, variables entre 4,26 y 5,02 ppm.

Estos resultados vistos en un primer momento con prudencia, han sido confirmados en sucesivos test según la EN 196-10 y repetidos con el método de la cromatografía iónica (1). Ha sido posible además obtener los mismos resultados en laboratorio, trabajando sobre la materia prima (clinker y yeso).

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos. También incluimos el análisis elemental del clinker.

Tabla 2

Material	Nota	EN 196-10 Cr(VI) ppm	Cromatografía ionica Cr(VI) ppm
Clinker A	Cogido del montón	1,98	2,05
Clinker A	Cogido del montón	1,56	1,54
Clinker A	Cogido de la cinta*	1,88	2,10
CEM I 52,5 R	Cogido de la carga a granel	4,85	5,00
CEM I 52,5 R	Cogido del acabado del separad	5,02	5,12
CEM I 52,5 R	Cogido del acabado del separad	4,26	4,34
CEM II/A-S 32,5 R	Cogido del acabado del separad	3,69	4,01

*Nota: cogidos en contemporaneidad

Tabla 3

	Clinker A
Pérdida al fuego	0,48 %
SiO ₂	21,78 %
Al ₂ O ₃	5,73 %
Fe ₂ O ₃	3,30 %
CaO	65,45 %
MgO	1,77 %
SO ₃	0,53 %
CaO libre	0,57 %
C ₃ S	57,63 %
C ₂ S	19,06 %
C ₃ A	9,61 %
C ₄ AF	10,04 %

Con el fin de excluir la presencia de Cr(VI) en los otros materiales de adición, han sido realizados algunas determinaciones sobre el yeso y sobre la escoria con métodos distintos con el objetivo de obtener una confirmación con los datos contrastados. Los materiales testados, han presentado un contenido de Cr(VI) nulo, o por debajo de la media de relevancia. El contenido de Cr total (por debajo de otros estados de oxidación) era sin embargo distinto de cero, como se ve de los análisis efectuados con el ICP plasma.

Tabla 4

	EN 196-10 Cr(VI) ppm	Cromatografía Ionica Cr(VI) ppm	ICP plasma (Cr total) Cr(VI) ppm
Escoria	0,0	0,0	53
Yeso	0,0	0,0	10

2. LIBERACIÓN EN SOLUCIÓN DEL Cr(VI)

Para comprender las razones de este fenómeno, se ha decidido indagar sobre los mecanismos de liberación en solución del cromo hexavalente contenido en el clinker, durante la hidratación del cemento.

A pesar que tenemos en la literatura diversos trabajos que tratan la determinación y la reducción del cromo hexavalente en el cemento (1,2,3,4), han sido realizados pocos estudios para comprender en qué fases mineralógicas del clinker, éste está presente, y qué interferencias hay entre su hidratación y los cuantitativos de cromo liberado en solución.

Si puede suponer que este está localizado principalmente en el C₄AF, por las siguientes consideraciones:

- el cromo, por sus características químicas, acompaña muchas veces al hierro en la naturaleza. Su mineral más importante es el cromito (FeO·Cr₂O₃), que es un óxido mixto de hierro y cromo.
- los clinker blancos (sin C₄AF) no suelen contener cromo hexavalente soluble y tienen valores de cromo totales sensiblemente inferiores a los de los clinker grises.

- Todo esto deja prever que su liberación en solución está relacionada con la hidratación de las fases aluminosas y entonces debería suceder muy rápidamente, desde los primeros instantes de contacto entre el cemento y el agua.

Para verificar esta hipótesis, se han realizado pruebas de extracción a tiempo muy breve, buscando valorar la cinética de liberación del cromato en los primeros instantes de la hidratación del cemento. En la práctica han sido elegidos diversos tipos de cemento siguiendo un procedimiento (1,2) que prevé utilizar la cromatografía iónica como método de análisis, se ha analizado el contenido de cromo hexavalente soluble en soluciones, obtenidas filtrando a vacío suspensiones de cemento en agua (relación agua:cemento 1:1), mantenido bajo agitación magnética a tiempos disitintos. Los resultados están resumidos en la tabla y en el gráfico siguiente.

Tabla 5

Tiempo de extracción	ppm Cr(VI)			
	CEM I 52,5 R n°1	CEM I 52,5 R n°2	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/A-S 42,5 R
2 min	6,94	14,97	3,22	10,70
4 min	7,90	15,96	3,40	11,30
6 min	8,31	15,85	4,00	11,34
15 min	8,66	15,96	5,26	11,40
30 min	8,65	15,95	5,20	11,45

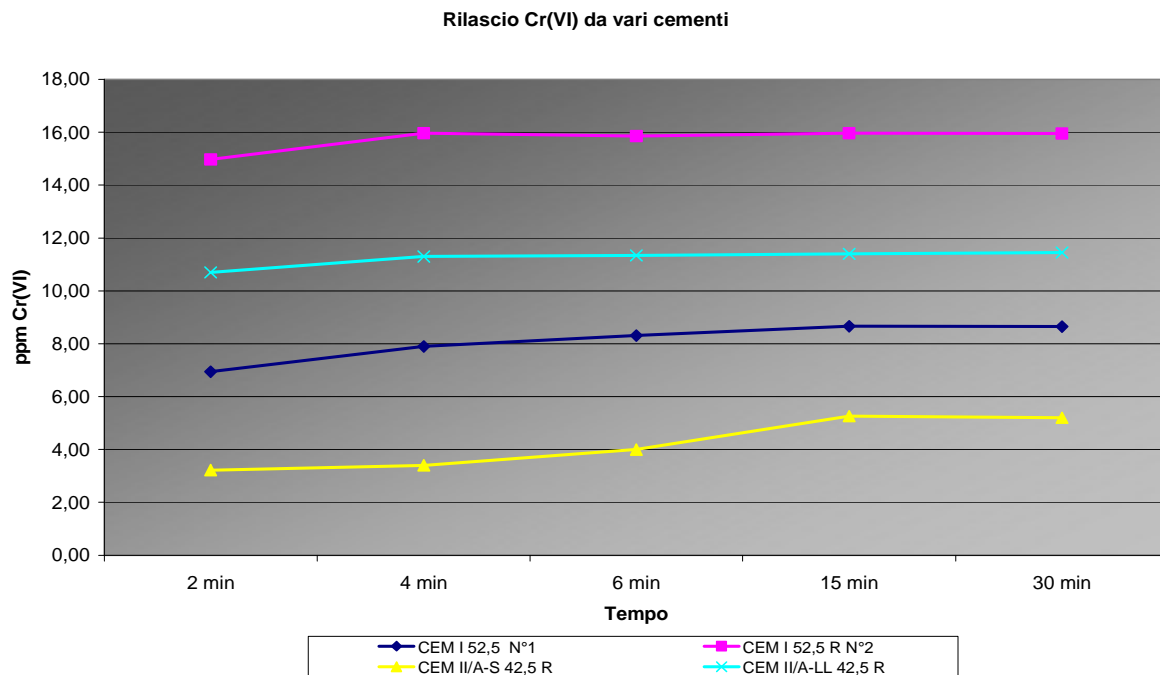


Gráfico 1

Independientemente del tipo de cemento, es evidente, que el nivel del cromo hexavalente en solución alcanza su valor máximo en un tiempo muy breve. Incluso después de pocos minutos de extracción se tiene una liberación igual al 80-90% del total de cromato soluble, y después de 15 minutos se notan sólo variaciones debidas a las normales oscilaciones de los datos experimentales. Esto es coherente con la hipótesis que el cromo hexavalente sea liberado durante la hidratación de las fases aluminosas.

Eventuales desviaciones de cuantitativo previsto de cromato liberado en solución durante la hidratación de un cemento pueden entonces ser interpretadas sobre la base de lo que ocurre durante la hidratación de las fases aluminosas (C_3A e C_4AF), que producen fomas hidratadas ya en los primeros segundos de contacto con el agua.

Hipotizamos por tanto que los aluminatos hidratados que se forman hidratando el clinker con agua en ausencia de sulfatos, tengan una capacidad de inmovilización del ión cromato sensiblemente distinto de los que tienen los sulfoaluminatos (estringitas y eventuales momosulfatos) que se forman en cambio en presencia de yeso.

Tras una búsqueda bibliográfica, se ha visto que problemáticas de este tipo han sido parcialmente ya afrontadas en distintos trabajos relativos a la inmovilización de los cromatos (y otros iones metálicos pesados) provenientes de escorias industriales esmaltadas y estabilizadas por solidificación en materiales cementicios (5,7,8,9,10). Se trata sustancialmente del problema opuesto al que estamos tratando en este artículo: el cromato presente en el agua de amasado o en forma sólida en los materiales que se tienen que inertizar (donde acompaña el cromo trivalente que está en cambio presente junto a otros elementos bajo forma de MHS, Metal Hydroxide Sludge) puede estar en ciertas condiciones englobado en algunos productos hidratados como la estringita (5), en los cuales puede sustituir el sulfato (6). En otros trabajos en cambio se observa que porcentajes relativamente altos de cromato puede influenciar de forma distinta a la hidratación del cemento y el consiguiente desarrollo de resistencias mecánicas (5,7) síntoma evidente de interacciones entre el anión cromato y las fases mineralógicas del clinker.

En particular existen estudios (10) sobre la capacidad de englobamiento de los cromatos por parte de los productos de hidratación de las varias fases mineralógicas del clinker, que parecen demostrar que algunos tipos de aluminatos hidratados son capaces de capturar elevados cuantitativos de cromato presente en solución.

Hemos decidido pues, verificar este aspecto, intentando reproducir al máximo posible las condiciones (contenido de cromo hexavalente soluble, relación agua/cemento, etc) que se tienen a la hora de utilizar el cemento. A tal fin ha sido preparado el aluminato tricálcico (C_3A) sintético en laboratorio partiendo de cal y alúmina; una caracterización mediante XRD ha confirmado el producto de reacción efectivo.

El aluminato tricálcico así obtenido, ha sido dividido en dos partes, de las cuales, una ha sido hidratada tal cual en agua conteniendo cromato, mientras la otra ha estado primero mezclada con yeso (sulfato de calcio bihidrato de grado analítico) y después hidratada en las mismas condiciones, como indicado en la tabla 6.

Tabla 6

	Prueba 1 C₃A	Prueba 2 C₃A + gesso
ppm Cr(VI) agua de amasado	9,49	9,32
C ₃ A	50 g	50 g
Yeso	-	25 g
Agua	250 g	250 g

La cantidad de materiales utilizados para la prueba han sido elegidos en base a las siguientes consideraciones:

- consideramos un cemento tipo CEM I donde la C₃A sea cerca del 10% en peso. Manteniendo una relación agua/cemento de 0.5 se obtiene una relación agua/ C₃A igual a 5;
- el yeso, en un cemento tipo CEM I, está cerca del 5%, entonces cerca de la mitad respecto al C₃A;
- un contenido de 10 ppm de Cr(VI) puede ser considerado un valor medio para un tipo de CEM I.

Durante los experimentos la C₃A (o la mezcla de C₃A + yeso) ha sido añadida a la solución de cromo hexavalente mantenida bajo agitación magnética, obteniendo una suspensión, de la cual se ha estado realizando con una jeringuilla provista de filtro distintos tomas a determinados intervalos. Cada toma, ha sido después analizada con cromatografía iónica. Los resultados se encuentran en la gráfica siguiente, y esquematizados en el gráfico siguiente.

Tabla 7

	Prueba 1 C₃A	Prueba 2 C₃A + yeso
Tiempo (min)	ppm Cr(VI)	ppm Cr(VI)
0	9,49	9,32
1	0,00	4,31
5	0,00	3,53
15	0,00	3,59
20	0,00	3,47
40	0,00	3,61

Rilascio Cr(VI)

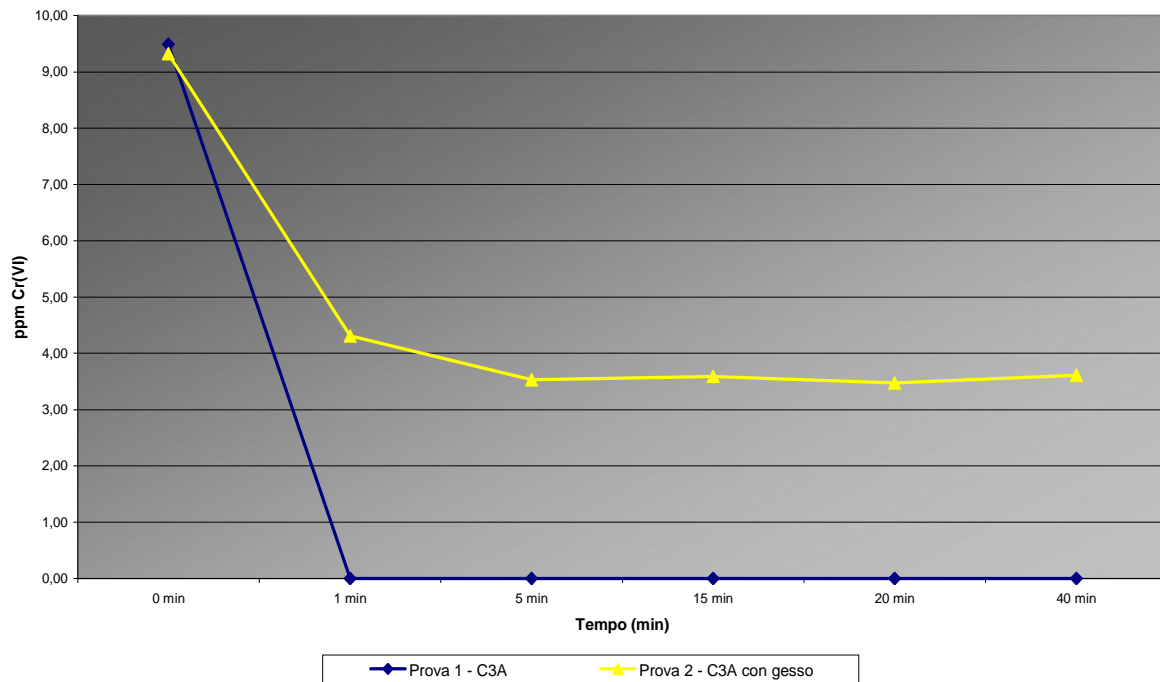


Gráfico 2

Se nota claramente que la C₃A hidratándose sin yeso sustrae de la solución el cromato presente, mientras que en presencia de yeso (y por lo tanto con la formación de los sulfoaluminatos) deja una cierta cantidad de cromato residual. En la práctica, ha sido reconstruido en el laboratorio sobre un sistema simplificado lo

que se ha observado industrialmente sobre algunos clinker y típico cementos producidos.

Habiendo establecido que los aluminatos hidratados tienen un potencial de inmovilización del anión cromato mayor que aquel de los productos de hidratación de sus mismos aluminatos en presencia de sulfato, se puede concluir, que cuando un cemento libera en solución más cromo del correspondiente clinker, la razón se debe buscar en el equilibrio que se tiene entre la formación de los aluminatos hidratados y de los sulfoaluminatos.

Llegados a este punto se puede hipotizar consecuencias prácticas de una cierta importancia, entre las cuales está la posibilidad teórica de controlar el contenido de cromo hexavalente soluble de un cemento sin utilizar agentes reductores pero regulando la adición de sulfatos y actuando en el equilibrio de conversión entre los aluminatos hidratados y las estringitas.

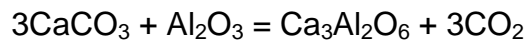
3. CONCLUSIONES

- Midiendo el contenido de cromo hexavalente soluble en los clinker y en los cementos producidos a partir del mismo clinker, se notan muchas veces diferencias respecto a los valores previstos.
- La razón se tiene que buscar en la distinta aptitud de inmovilizar el anión cromato por parte de los productos de hidratación que se forman en presencia o en ausencia de los sulfatos. Se refiere en la literatura que los aluminatos hidratados tienen una capacidad de englobar el cromato mucho mayor que la capacidad de los sulfoaluminatos hidratados (ej. Estringitas).
- Por nuestra parte, esto ha sido verificado, preparando la C_3A sintética e hidratándola con agua conteniendo una cantidad medida de $Cr(VI)$, sólo y en presencia de yeso. Los resultados muestran que el cromo hexavalente residual en solución desciende a cero hidratando solo C_3A , mientras que queda más alto hidratando una mezcla de C_3A + yeso.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis C₃A

El alúminato tricálcico ha sido preparado según la siguiente reacción global:



Del diagrama de estado del sistema CaO-Al₂O₃ se obtiene que para obtener principalmente el alúminato tricálcico es necesario calentar una mezcla estequiométrica de los dos reactivos hasta al menos a 1400°C, y después enfriando rápidamente para evitar la formación de varias fases estables a temperaturas más bajas. Se tiene entonces calentada durante 1 h a 1400°C una mezcla de CaO y Al₂O₃ en cantidad estequiométrica. El óxido de calcio utilizado, ha sido obtenido sometiendo al carbonato de calcio a un calentamiento progresivo (1 h a 600°C, y después 3 h a 1000°C) y dejando enfriar en ausencia de humedad.

La C₃A así obtenida ha sido molida hasta tener el 100% de pasante a 100 micras y caracterizada mediante XRD.

Solución de 50 ppm de Cr(VI)

0,1414 g de bicromato de potasio (secado en estufa a 120°C) se disuelve en agua destilada, enrasando a volumen de 1 l en un matraz. Diluyendo esta solución madre, se puede obtener soluciones conocidas de cromo hexavalente.

Yeso

Se ha utilizado del sulfato de calcio bihidrato de grado analítico.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) A. Bravo, T. Cerulli, M. Dragoni, M. Magistri, D. Padovani. *Determination of soluble chromates in cement based materials by means of the ion chromatography*
ZKG International, N° 7/2005 (Volume 58)
- (2) *Determinazione dei cromati solubili in acqua negli adesivi a base cementizia mediante cromatografia ionica*
Metodo Unichim N° 1963 – 2004
- (3) M. Magistri, D. Padovani. *Chromate reducing agents*
International Cement Review, october 2005 issue
- (4) M. Schneider, K. Lipus. *Low-chromate cements for improved industrial safety*
ZKG International, N° 6/2002 (Volume 55)
- (5) M.A. Trezza, M.F. Ferraiuolo. *Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI)*
Cement and Concrete Research, Vol. 33 (2003), pp. 1039-1045
- (6) H. Poelmann, R. Wenda. *Solid solution of ettringites. Part II: incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$*
Cement and Concrete Research, Vol. 23 (1993), pp. 422-430
- (7) S. Wang, C. Vipulanandan. *Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement. Leachability and XRD analysis*
Cement and Concrete Research, Vol. 30 (2000) pp. 385-389
- (8) J.-N. Diet, P. Moszkowicz, D. Sorrentino. *Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects*
Waste Management, Vol. 18 (1998) pp. 17-24
- (9) I. Serclérat, P. Moszkowicz, B. Pollet. *Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in Portland cement clinkers*
Waste Management, Vol. 20 (2000) pp. 259-264
- (10) H. He, H. Suito. *Immobilization of hexavalent chromium in aqueous solution through the formation of $3CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$ phase, ettringite and C-S-H gel*
ISIJ International, Vol. 42 (2002), N°2, pp. 139-145