

# Reducción de cromo hexavalente en cementos usando sulfato ferroso mono y heptahidratado: eficacia y almacenabilidad

## *Ferrous sulphate mono and heptahydrate reduction of hexavalent chromium in cement: effectiveness and storability*

J. L. VALVERDE<sup>(\*)</sup>, J. LOBATO<sup>(\*)</sup>, I. FERNÁNDEZ<sup>(\*)</sup>, L. MARIJUÁN<sup>(\*)</sup>, S. PÉREZ-MOHEDANO<sup>(\*\*)</sup>, R. TALERO<sup>(\*\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>Universidad de Castilla-La Mancha

<sup>(\*\*)</sup>Fertiberia Biotech, S. L.

<sup>(\*\*\*)</sup>Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Persona de contacto/*Corresponding author:* JoseLuis.Valverde@uclm.es

Fecha de recepción: 26-X-04

Fecha de aceptación: 30-XII-04

ESPAÑA

### RESUMEN

Las sustancias que contienen cromo hexavalente están clasificadas en la legislación comunitaria como sustancias carcinogénicas, mutagénicas y sensibilizantes. El cromo hexavalente del cemento potencia la sensibilización y provoca graves reacciones alérgicas que sufren bastante a menudo los trabajadores que lo manipulan habitualmente, ya sea en fábrica o en el sector de la construcción. La dermatitis alérgica o de contacto que produce es muy dolorosa y puede dejar a los trabajadores en estado de discapacidad. La Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, exige a los Gobiernos de los países miembros, que a partir del 17 de enero de 2005, prohíban el uso y la comercialización de todos aquellos cementos y preparados que contengan cemento, cuyo contenido en cromo (VI) soluble, una vez hidratados, sea superior al 0,0002 % del peso seco del cemento. El cromo hexavalente puede reducirse a cromo trivalente, sustancia esta inocua para la piel, mezclándolo con sulfato ferroso. En el presente trabajo se estudia el efecto de la adición de una cantidad determinada de sulfato ferroso mono y heptahidratado y del tiempo de almacenamiento, sobre la reducción del cromo hexavalente presente en un cemento comercial. Como conclusión se obtendrá que las sales reductoras estudiadas permiten reducir significativamente el cromo hexavalente del cemento y su efecto permanece durante al menos tres meses desde su incorporación a éste.

### SUMMARY

In Community legislation, substances containing hexavalent chromium are classified as carcinogenic, mutagenic and sensitizing. In cement, hexavalent chromium intensifies sensitization and may set off severe allergic reactions in workers in routine contact with the product, whether in the factory or on construction sites. The allergic or contact dermatitis causes is a very painful disease that may lead to permanent worker disability. According to Directive 2003/53/EC of the European Parliament and the Council, Governments of all member countries will be required to prohibit the marketing and use, as of 17 January 2005, of any cement or cement preparation containing more than 2 ppm of chromium (VI). Hexavalent chromium can be reduced with ferrous sulphate to trivalent chromium, which is water-insoluble and therefore innocuous to the skin. The present paper reports the effects of adding ferrous sulphate mono- or heptahydrate to a commercial cement and the storage time of the mix on the concentration of hexavalent chromium. The salts studied were found to effectively reduce hexavalent chromium in cement for at least three months.

**PALABRAS CLAVE:** cemento, cromo hexavalente, dermatitis de contacto, sulfato ferroso, hepta y monohidrato.

**KEYWORDS:** cement, hexavalent chromium, contact dermatitis, ferrous sulphate, mono or heptahydrate.

## 1. INTRODUCCIÓN

La entrada en vigor el 17 de enero de 2005 de la Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo, obliga a los Gobiernos de los países miembros a prohibir el uso y comercialización de todos aquellos cements y derivados que contengan cemento, cuyo contenido en cromo (VI) soluble, una vez hidratados, sea superior al 0,0002% del peso seco del cemento (2 ppm) (1). Debido a que dicha sustancia está considerada como carcinogénica, mutagénica y sensibilizante.

El cromo (VI) presente en los cements comerciales es causante de efectos nocivos sobre las personas (2) que los manipulan y sobre el medio ambiente (3). Es una especie bastante tóxica y está considerada como un producto cancerígeno potencial por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Se sabe que la cantidad de cromo presente en el cemento, así como su valencia y solubilidad, son decisivas para que se produzca la sensibilización de la piel. Así, el cromo trivalente, Cr (III), aunque más nocivo que el hexavalente, produce menos problemas de dermatitis de contacto debido a su escasa solubilidad y capacidad de penetración en la piel; sin embargo, la especie hexavalente es más perjudicial por todo lo contrario (4), absorbiéndose por la piel para transformarse, a través de diferentes procesos biológicos, en cromo trivalente que al unirse a proteínas específicas del cuerpo humano forma el antígeno causante de la dermatitis de contacto. De acuerdo con Samitz y Katz (1964), un gramo de piel es capaz de reducir 1,06 mg de cromo (VI) a cromo (III) (5).

El cemento comercial contiene cantidades de cromo variables procedentes no sólo de las materias primas, sino también de los procesos de abrasión que sufre el refractario del horno donde se fabrica el clínker Portland, las bolas de acero utilizadas para machacar y moler las materias primas o el propio clínker Portland, con o sin adiciones (entre las cuales, las más significativas de todas para este tema, son las escorias de horno alto) y el regulador de fraguado (piedra de yeso natural). En general, la especie de cromo en las materias primas es la trivalente, cromo (III); ésta se oxida pasando a hexavalente, cromo (VI), en el proceso de clinquerización, que, como es sabido, se produce a elevadas temperaturas y en presencia de aire (6).

En un estudio técnico realizado por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, se consideraron diferentes procedimientos físicos y químicos que permitiesen la eliminación del cromo (VI) en cements con el fin de minimizar la dermatitis de contacto y otras afecciones más graves aún, que puede originar, como se ha dicho antes, durante su período de vida útil. Se concluyó que el método más viable tanto de forma operativa como económica, era el de la eliminación

## 1. INTRODUCTION

*Because chromium (VI) is considered to be a carcinogenic, mutagenic and sensitizing substance, with the 17 january 2005 entry into force of Directive 2003/53/EC of the European Parliament and the Council, Governments of all member countries are required to prohibit the marketing and use of any cement or cement preparation containing over 0.0002% per total mass of cement dried (2 ppm)(1).*

*The chromium (VI) present in commercial cement has harmful effects on the people (2) handling it as well as on the environment (3). It is a fairly toxic substance, regarded by the World Health Organization (WHO) to be potentially carcinogenic. The amount of chromium present in cement, as well as its valence and solubility, are known to be decisive in the sensitization of the skin. Trivalent chromium, Cr (III), for instance, is more harmful than the hexavalent form, but is less liable to cause contact dermatitis because of its scant solubility and ability to penetrate human skin. The hexavalent form, however, is more injurious for just the opposite reasons (4): once absorbed by the skin, it is converted to trivalent chromium. When the latter ion bonds to specific proteins in the human body it forms the antigen that causes contact dermatitis. Samitz and Katz (1964) sustain that one gram of human skin is able to reduce 1.06 mg of chromium (VI) to chromium (III) (5).*

*The prime materials are one of the sources of the variable amounts of chromium in commercial cement, but not the only one: chromium is also released from the heat-resistant coating on the kilns, from balls used to crush and grind the Portland clinker, which may or may not include additions (the most relevant of which for the present context being blast furnace slag) or set-control additives (such as natural gypsum). Generally speaking, the chromium species found in the prime materials is the trivalent form, chromium (III), which is oxidized to chromium (VI) during clinkerization, at high temperature and with aerobic process (6).*

*A number of different physical and chemical procedures for eliminating chromium (VI) were analyzed in a technical study conducted by the Chemical Engineering Department of the University of Castilla-La Mancha to find ways to minimize contact dermatitis and other even more severe diseases which, as noted above, may be caused by this substance. The conclusion reached was that the most feasible method, both practically and economically*

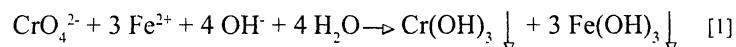
química del cromo (VI) utilizando diferentes agentes reductores (7).

En el estudio técnico al que se hacía referencia en el párrafo anterior, se propuso el uso del sulfato ferroso heptahidratado comercial, **SFHc**, como reductor químico del cromo (VI), puesto que tiene un coste unitario bajo y la cantidad requerida para conseguir la reducción es pequeña (7).

En el presente trabajo, se completa dicho estudio técnico inicial sobre la reducción de cromo (VI) en cementos, evaluando ahora también las propiedades del sulfato ferroso monohidratado comercial, **SFMc**, como agente reductor.

En definitiva, si el estudio anterior (7) se centró casi con exclusividad en evaluar las propiedades reductoras del sulfato ferroso heptahidratado, **SFHc**, en este trabajo se pretende estudiar ambos tipos de sulfato ferroso para comparar su poder reductor.

La reacción de reducción que ocurre cuando se utiliza cualquiera de las dos especies de sulfato ferroso como reductores químicos es la siguiente:



## 2. OBJETIVO

Reducir el contenido de cromato soluble, cromo (VI), de un cemento comercial, con sulfato ferroso hepta y monohidratado, indistintamente, pero este último debidamente acondicionado, y determinar si el tiempo que dura el efecto reductor proporcionado es acorde con el tiempo máximo recomendado por los fabricantes, para su almacenamiento y utilización en obra.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se basó en la mezcla íntima de un cemento comercial Tipo (**CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 N**) (8), cuyo contenido en Cromo (VI) había sido previamente determinado, con diferentes cantidades de productos comerciales cuyos componentes principales son el *sulfato ferroso monohidratado* (riqueza del 49,62% en peso) y el *sulfato ferroso heptahidratado* (riqueza del 92% en peso), y la posterior determinación de la reducción de cromo (VI) producida en la mezcla obtenida de cada tipo de sulfato ferroso y dicho cemento. Estas cantidades de los productos comerciales que contienen sulfato ferroso se fijaron de forma que los moles de hierro (II) añadidos al cemento por mol de cromo (VI), fuesen los mismos para ambas mezclas, es decir, que la razón molar entre el hierro (II) y el cromato (cromo (VI)) fuera la misma para ambas mezclas. De esta forma los resultados obtenidos en el estudio de la reducción serían comparables.

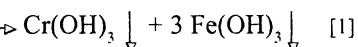
speaking, was the chemical elimination of chromium (VI) using different reducing agents (7).

The above study proposed the use of commercial ferrous sulphate heptahydrate, **FSHc**, to reduce chromium (VI), in light of the low cost of this compound and the small quantities required (7).

The present paper completes the initial study on the reduction of chromium (VI) in cement by evaluating the performance of commercial ferrous sulphate monohydrate, **FMc**, as a reducing agent.

In other words, whereas the above study (7) focused almost exclusively on evaluating the reducing potential of ferrous sulphate heptahydrate, **FSHc**, the present paper aims to analyze both types of ferrous sulphate to compare their reducing power.

The reduction reaction taking place when either of the two species of ferrous sulphate is used to reduce chromium (VI) is as follows:



## 2. PURPOSE

This study aims to reduce the soluble chromium, chromium (VI), content in a commercial cement with ferrous sulphate heptahydrate- or the duly conditioned monohydrate. It likewise purposes to determine whether the duration of the reducing effect is consistent with the maximum time recommended by cement manufacturers for on-site storage and use.

## 3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experimental procedure involved, firstly, the vigorous blending of a commercial cement (**CEM II/B-M (P-V-L) 32.5 N**) (8) with a pre-determined chromium content, with different quantities of commercial products whose chief components were 49.62% (by wt) pure ferrous sulphate monohydrate and 92% (by wt) pure ferrous sulphate heptahydrate; and secondly, the determination of the reduction of the chromium (VI) present in the blend as a result of mixing each type of ferrous sulphate with the cement. The amounts of ferrous sulphate-containing commercial products used were standardized in such a way that the iron (II)/chromate (chromium (VI)) molar ratio was the same for the two mixes, to ensure comparability of the results.

### **3.1. Acondicionamiento del Sulfato Ferroso Monohidratado comercial (FSMc)**

Como se ha comentado en el apartado anterior, uno de los productos comerciales utilizados en este trabajo, presenta como componente principal el sulfato ferroso monohidratado, que es el componente necesario para la reducción de cromo (VI) a cromo (III). Sin embargo, presenta también el inconveniente de que tiene un porcentaje muy elevado de ácido sulfúrico, de aproximadamente un 9% en peso, lo que lo hace un preparado calificado, según los Reales Decretos 363/1995 y 255/2003, como corrosivo. Por este motivo, y al objeto de poder manipularlo sin temor a quemaduras derivadas del ácido, se realizó un estudio de su neutralización mediante la adición de diferentes porcentajes en peso de carbonato de calcio, de una riqueza del 98,11%, medida con un Analizador Termogravimétrico TGA 7 de la marca Perkin Elmer, teniendo en cuenta que el pH de la mezcla idónea deberá presentar un valor próximo a 5,5 por ser éste el valor del pH de la piel humana. Para el estudio, se prepararon seis mezclas con diferentes cantidades del producto comercial con sulfato ferroso monohidratado, **SFMc**, y de carbonato de calcio. Cada mezcla se introdujo en una bolsa de plástico herméticamente cerrada que se mantuvo en ambiente seco durante trece días, realizando medidas de pH durante esos días, para observar, de esta forma, la evolución temporal del pH de cada mezcla. Las muestras que se llevaron a analizar se prepararon a partir de 2,5 gramos de cada mezcla anterior y 50 mililitros de agua desionizada. Se utilizó un pHmetro GLP 22 de la marca Crisol para medir el pH.

De este modo se obtuvo una mezcla cuyo componente principal continuaba siendo el sulfato ferroso monohidratado, pero ya preparado o acondicionado para que no presentara el peligro referido de corrosividad para la piel. De aquí que se le haya simbolizado **SFMP**, para, de este modo, poder diferenciarlo en lo sucesivo del comercial de partida o **SFMc**.

### **3.2. Norma empleada para la determinación de cromo (VI)**

El método seguido para la determinación del contenido de cromatos solubles (cromo (VI)) en el cemento fue el de la norma danesa perteneciente al Consejo Danés de Normalización (DS 1020). Esta norma permite la determinación directa del contenido de cromatos solubles en el cemento o preparados de cemento cuando el intervalo de concentración está comprendido entre 0,2 y 15 mg Cr<sup>6+</sup>/kg de cemento seco y siempre que el cemento o derivado del cemento estudiado no contenga sulfuros, cuya presencia daría unos valores de cromatos solubles demasiado bajos, caso de los cementos Portland con escorias de horno alto. También existen otros métodos analíticos mediante técnicas avanzadas -ICP- (9).

### **3.1. Conditioning the commercial ferrous sulphate monohydrate (FSMc)**

*As noted above, the main component of one of the commercial products used in this study was ferrous sulphate monohydrate, the compound required to reduce chromium (VI) to chromium (III). According to the provisions of Royal Decrees 363/1995 and 255/2003, however, this is a corrosive product for its high percentage of sulphuric acid - approximately 9% by weight. For this reason and for safer handing (without risking acid burns) during the trials, it was experimentally neutralized with different percentages by weight of 98.11% pure calcium carbonate to the same or nearly the same pH as human skin, i.e., 5.5. Measurements were taken with a Perkin Elmer TGA 7 thermogravimetric analyzer. Six blends were prepared for the study with different amounts of **FSMc** and calcium carbonate. Each mix was placed in an airtight plastic bag and stored in a dry place for thirteen days, monitoring and recording the pH during those days. The samples analyzed were prepared by mixing 2.5 grams of the blend in 50 millilitres of de-ionized water. The pH values were measured with a Crisol GLP 22 pHmeter.*

*The result was a mix whose chief component continued to be ferrous sulphate monohydrate, but prepared or conditioned to prevent the risk to the skin referred to above. Hence the use of the symbol **FSMP** to differentiate it from the original commercial product, **FSMc**.*

### **3.2. Method for determining chromium (VI)**

*The method described in Danish Standard Organization (Dansk Standard) DS 1020 was used to determine the soluble chromates (chromium (VI)) in the cement studied. This procedure can be used to directly determine the soluble chromates in cement or cement preparations with a Cr<sup>6+</sup> concentration ranging from 0.2 to 15 mg per kg of dry cement. A second requisite is that the cement or cement derivative may contain no sulphur, since the presence of this compound would yield overly low soluble chromate values, such as in Portland cements made with blast furnace slag. Advanced analytical techniques such as ICP (9) may also be used.*

La norma (DS 1020) basa su metodología en la obtención de un lixiviado a partir de cementos o de sus derivados, mediante su mezcla íntima con agua destilada y posterior filtración a vacío. Si al lixiviado recogido se le añade una cierta cantidad de diphenylcarbazida en medio ácido mineral, se forma un complejo de color rojo-violeta debido a la reacción de dicho compuesto con el cromo (VI). La reacción es tan sensible que se produce por trazas de cromato, propiedad necesaria de esta técnica ya que se necesitan determinar cantidades muy pequeñas de cromo (VI). Midiendo con un espectrofotómetro, la absorbancia de la disolución en la que se ha formado el compuesto coloreado, a una longitud de onda de 540 nm, se puede relacionar este valor, mediante una recta de calibrado realizada previamente, con la concentración de cromato soluble presente en el cemento o preparado de cemento. El equipo utilizado para medir la absorbancia de las diferentes disoluciones obtenidas durante la experimentación fue un espectrofotómetro UV-1603 ultraVioleta-visible, fabricado por Shimadzu.

Como se dijo anteriormente, la norma danesa (DS 1020) permite determinar el contenido de cromo (VI) en cementos o derivados del cemento que contengan, como mínimo, una concentración de 0,2 mg Cr<sup>6+</sup>/kg de cemento seco (0,2 ppm). Por ello y para lograr una sensibilidad mayor, aquellas muestras que no presentasen absorbancia en el espectrofotómetro (aquéllas cuya concentración está por debajo de 0,2 ppm) fueron analizadas con un equipo de absorción atómica con el que se podrían detectar concentraciones de hasta 0,06 mg Cr<sup>6+</sup>/kg de cemento seco (0,06 ppm) cuando la longitud de onda de trabajo es de 357,9 nm. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Absorción Atómica SpectraAA 220 de la marca Varian.

### 3.3. Tratamiento de las mezclas estudiadas

Antes de todo, el cemento utilizado en esta investigación fue secado hasta peso constante en una mufla a 120 °C, para eliminarle la humedad. Ya que los resultados hay que expresarlos en unidades de masa de cemento seco. Las distintas mezclas preparadas a partir del cemento seco y las sales de **SFMp** y **SFHc**, fueron guardadas en bolsas de plástico herméticamente cerradas y almacenadas en un desecador.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Acondicionamiento del sulfato ferroso monohidratado comercial mediante la neutralización de su acidez sulfúrica con carbonato de calcio

En la Tabla 1 se muestran los valores de pH, valores medios y desviaciones estándar obtenidas para los diferentes porcentajes de carbonato de calcio añadido, en los diferentes días del ensayo.

*The methodology described in standard DS 1020 consists in obtaining a lixiviate by vigorously mixing the cement or its derivatives in distilled water and then vacuum filtering the suspension. When a certain amount of diphenylcarbazide is added to the lixiviate in a mineral acid medium, it reacts with the chromium (VI) to form a violet-red complex. The high sensitivity of this reaction makes it ideal for trials such as the ones conducted in this study, in which very small quantities of chromium (VI) must be determined. The concentration of soluble chromate in the cement or cement product can be determined from the absorbance of the resulting coloured solution - measured with a spectrophotometer at a wavelength of 540 nm - and a previously constructed calibration curve. A Shimadzu UV-1063 UV-visible spectrophotometer was used to take these measurements.*

*As noted above, the danish standard procedure can be used to determine the chromium (VI) content in cements or cement preparations if the Cr<sup>6+</sup> concentration is at least 0.2 mg per kg of dry cement (0.2 ppm). The samples that showed no absorbance in the spectrophotometer (i.e., with concentrations of under 0.2 ppm) were analyzed with an atomic absorption apparatus able to detect concentrations as low as 0.06 mg Cr<sup>6+</sup>/kg (0.06 ppm), working at a wavelength of 357.9 nm. A Varian SpectraAA 220 Atomic Absorption Spectrometer was used in these cases.*

### 3.3. Mix treatment

*As a preliminary measure, the moisture was eliminated from the cement used in this research by furnace drying at 120 °C to a constant weight, to be able to express the results in terms of mass of dry cement. The various blends prepared from the dry cement and the **FSMp** and **FShc** salts were placed in air-tight plastic bags and stored in a desiccator.*

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Conditioning the commercial ferrous sulphate monohydrate (**FSM**c) by calcium carbonate-neutralization of the sulphuric acid

*Table 1 gives the pH values, average values and standard deviations for the different percentages of calcium carbonate added at different experimental times.*

TABLA 1/TABLE 1

Valores de pH para las mezclas del producto comercial que contiene sulfato ferroso monohidratado, SFMc, y de carbonato cálcico, en los días ensayados; sus valores medios y sus desviaciones típicas  
*pH of mixes of the commercial product containing ferrous sulphate monohydrate, FSMe and calcium carbonate on the days the tests were conducted; mean values and standard deviation*

Mezcla nº/Mix n°	1	2	3	4	5	6
Razón másica SFMc/CaCO <sub>3</sub> <i>FSMc/CaCO<sub>3</sub></i> <i>mass ratio</i>	55/45	60/40	65/35	70/30	75/25	80/20
Razón molar <i>Molar ratio</i> <i>CaCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	9,0	7,3	5,9	4,7	3,7	2,7
Almacenamiento (días) <i>Storage time (days)</i>	pH					
0	6,45	6,43	6,23	6,21	5,19	2,99
1	6,50	6,27	6,14	6,09	5,51	2,65
4	6,28	6,24	6,20	6,17	5,03	3,40
11	6,37	6,38	6,34	6,33	5,61	3,11
12	6,45	6,28	6,13	6,20	5,47	3,34
13	6,37	6,32	6,18	6,07	5,39	3,47
Valor medio <i>Mean value</i>	6,40	6,32	6,20	6,18	5,37	3,16
Desviación típica <i>Estandar deviation</i>	0,08	0,07	0,08	0,09	0,22	0,31

En la Figura 1 se representan los valores de pH de la Tabla 1 para los distintos días de almacenamiento y se añade de una línea correspondiente al pH de la piel humana, para observar cual de las mezclas de preparado se aproxima más a ella.

En la Tabla 1 y Figura 1 se puede observar que el pH del preparado aumenta hasta estabilizarse, con el aumento del porcentaje en peso de carbonato de calcio incorporado, tal y como era lo lógico. No obstante, puede observarse, de igual modo, que el incremento de pH es mucho más acusado al pasar de una razón molar carbonato de calcio/ácido sulfúrico de 2,7 a 3,7 (de un porcentaje en peso de carbonato de calcio del 20 al 25%), que al pasar de una razón de 3,7 a 4,7 (de un porcentaje en peso del 25 al 30%), pero una vez llegados a esa razón de 4,7 (porcentaje del 30% en peso de carbonato de calcio), el pH se estabiliza aunque se aumente en igual medida el porcentaje de carbonato de calcio. Lo que indicaría, que ha debido lograrse la neutralización buscada de la acidez sulfúrica.

Pero puesto que para la razón molar carbonato de calcio/ácido sulfúrico de 3,7, el valor medio de pH era de 5,37, y para la razón 4,7 el valor de pH era 6,18, se eligió finalmente como razón molar óptima un valor de 4, para

*The pH values for the different storage times shown in Table 1 are plotted in Figure 1, where a line corresponding to the pH of human skin has also been drawn to visually ascertain which of the substances provides the best fit.*

*Both the Table 1 and the Figure 1 show that the pH of the substance (logically) increases with the increase in per cent by weight of calcium carbonate. Note, however, that the pH rises much more sharply when moving from a calcium carbonate/sulphuric acid molar ratio of 2.7 to a ratio of 3.7 (equivalent to raising the percentage by weight of calcium carbonate from 20 to 25%), than when the ratio climbs from 3.7 to 4.7 (upping percentage by weight from 25 to 30%), but that once this ratio of 4.7 (30% calcium carbonate by wt) is reached, the pH remains stable even if the percentage of calcium carbonate is increased further. This is an indication that the sulphuric acid is fully neutralized at that ratio.*

*But since the average pH value found for a calcium carbonate/sulphuric acid molar ratio of 3.7 was 5.37 and for a ratio of 4.7 the respective pH was 6.18, a molar ratio of 4 was chosen as the optimum value to obtain a pH*

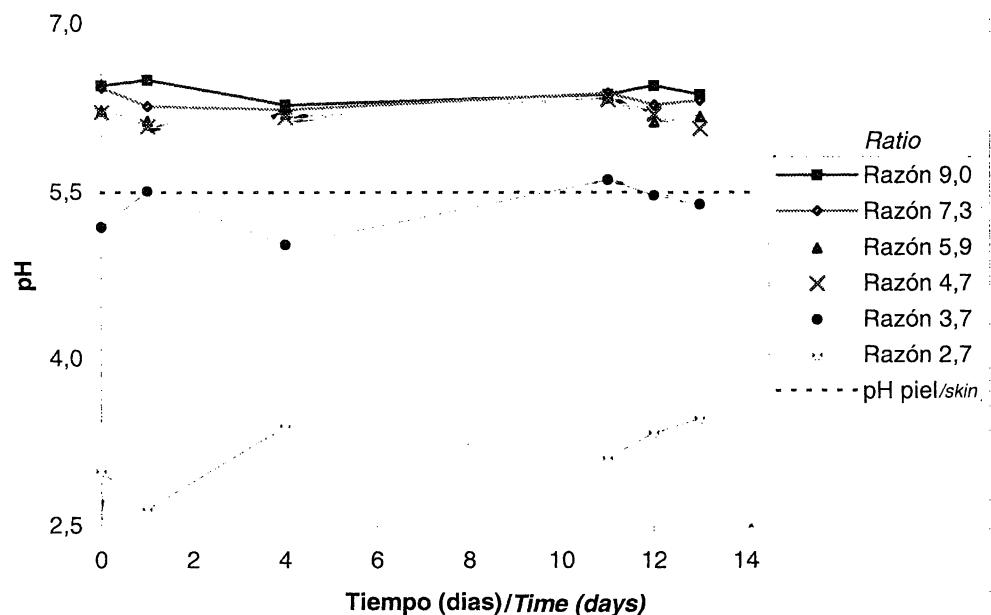


Figura 1.- pH del preparado frente al tiempo de almacenamiento, para las diferentes razones molares de carbonato cálcico/ácido sulfúrico ensayadas.

Figure 1.- pH of the preparation vs storage time, for different calcium carbonate/sulphuric acid molar ratios.

conseguir un valor de pH más próximo al 5,5 buscado. Esta razón molar carbonato de calcio/ácido sulfúrico de 4 equivale a un porcentaje del producto que contiene sulfato ferroso monohidratado del 73,3%, y, por lo tanto, de un 26,7% de carbonato de calcio, es decir, se consigue una mezcla con una riqueza en sulfato ferroso monohidratado del 36,35%.

Esta mezcla óptima fue la que se utilizó en el resto de experimentos que se realizaron en el presente trabajo. En adelante, cuando se indique: sulfato ferroso monohidratado (**SFMp**), se estará haciendo referencia a esta mezcla preparada de razón molar óptima y riqueza 36,35%, y cuando se indique: sulfato ferroso heptahidratado (**SFHc**), se estará haciendo referencia al producto comercial de sulfato ferroso heptahidratado de un 92% de riqueza; en las tablas, los nombres se indicarán también convenientemente.

#### 4.2. Estudio de la reducción del cromo (VI) con sulfato ferroso monohidratado preparado y sulfato ferroso heptahidratado comercial, en un cemento tipo CEM II/B-M (P-V-L) 32,5

Para alcanzar el objetivo fundamental de la investigación, se utilizó un cemento comercial tipo (**CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 N**) (8), con el que observar el efecto de la adición por separado, del sulfato ferroso monohidratado (**SFMp**) y heptahidratado (**SFHc**) sobre el contenido de cromo (VI) presente en dicho cemento.

as close as possible to 5.5. This molar ratio of 4 is equivalent to a product with a 73.3% ferrous sulphate monohydrate content and therefore a 26.7% calcium carbonate content. In other words, the final mix obtained was 36.35% pure ferrous sulphate monohydrate (because the initial monohydrate product was 49.62% pure).

This optimum mix was used in the rest of the experiments described in the present paper. Hereafter the term ferrous sulphate monohydrate (**FSMp**) is used to refer to this 36.35% pure mix prepared with an optimal molar ratio; and the term ferrous sulphate heptahydrate (**FSHc**) to a 92% pure commercial ferrous sulphate heptahydrate; these names are likewise specified in the respective tables.

#### 4.2. Reduction of chromium (VI) in a CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 cement with prepared ferrous sulphate monohydrate and commercial ferrous sulphate heptahydrate.

Ferrous sulphate monohydrate (**FSMp**) and heptahydrate (**FSMc**) were separately added to a commercial cement (**CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 N**) (8) to observe the effect on its chromium (VI) content.

Como ya se indicó en el apartado 3.2, se realizó un ensayo inicial sobre este cemento según la norma del Consejo Danés de Normalización (DS 1020), para determinar su contenido en cromatos solubles (contenido en cromo (VI)). Los resultados de esta determinación se muestran en la Tabla 2.

A la vista de estos resultados, el contenido de cromatos solubles, esto es, el contenido de cromo (VI) del cemento comercial utilizado, es del 0,000402% en peso (4,02 ppm), valor superior al 0,0002% (2 ppm), valor establecido por la Unión Europea, como límite máximo permitido para la venta de un cemento o derivado de cemento.

Para fijar, como se indicó al inicio del punto 3, las cantidades de sulfato ferroso monohidratado preparado (**SFMp**) y heptahidratado comercial (**SFHc**) que iban a mezclarse con dicho cemento, a la hora de realizar los experimentos y poder comparar los resultados para ambas sales reductoras, se definió una nueva variable de trabajo que era la razón molar de exceso, **R**. Esta razón molar de exceso, **R** indica la relación entre los moles de hierro (II) añadidos al cemento y los moles de hierro (II) estequiométricos según la reacción de reducción (ver Introducción). De esta forma puede seguirse un criterio de igualdad en la cantidad de moles de hierro (II) añadidos al cemento, tanto para el sulfato ferroso monohidratado como para el sulfato ferroso heptahidratado, ya que el verdadero componente activo de la reducción es precisamente el hierro (II).

En las Tablas 3 y 4 se muestran, para las diferentes razones molares de exceso, los valores de los miligramos de cromo (VI) remanentes por cada kg de cemento seco (ppm), tras la reducción con el sulfato ferroso monohidratado (preparado), **SFMp**, y heptahidratado (comercial), **SFHc**, respectivamente, para los días estudiados.

La segunda columna de las Tablas 3 y 4 indica los valores unitarios másicos **VUM**, es decir, los miligramos añadidos de **SFMp** y **SFHc** (respectivamente) por cada kilogramo de cemento. La tercera columna de cada tabla, indica el porcentaje en peso añadido de las especies activas de sulfato ferroso monohidratado y heptahidratado, respecto al peso total del cemento. Resulta interesante observar los valores de esta tercera columna ya que no puede añadirse al cemento comercial cualquier cantidad de estas especies reductoras, puesto que la legislación europea recomienda no exceder de unos porcentajes máximos del 0,3 y 0,5% para las especies sulfato ferroso monohidratado y heptahidratado (como aditivos del cemento) respectivamente (10).

Tanto en la Tabla 3 como en la Tabla 4, aparecen celdas que indican que el valor de ppm de cromo (VI) es menor a 0,06. Esta indicación aparece en todas aquellas mues-

As noted in section 3.2, an initial trial was conducted on this cement as specified in Danish standard DS 1020 to determine its soluble chromate content (chromium (VI) content). The results of this procedure are given in Table 2.

These results show that the soluble chromate, i.e., the chromium (VI), content of the commercial cement used was 4.02 ppm, which is higher than the 2 ppm ceiling for cement and cement preparations established by the European Union.

A new working variable, the excess molar ratio or **R**, was defined to establish the amounts of the ferrous sulphate monohydrate preparation (**SFMp**) or the commercial heptahydrate (**FSMc**) to be mixed with the cement to ensure comparability of the results for the two reducing agents. This excess molar ratio, **R**, expresses the ratio between the moles of iron (II) added to the cement and the stoichiometric value of this cation according to the reduction reaction (see eq. 1 in the Introduction). The above procedure was devised to ensure that the same molar quantity of iron (II) was added to the cement with the monohydrate as with the heptahydrate, inasmuch as iron (II) is the active component in the reduction reaction.

Tables 3 and 4 give the milligrams of chromium (VI) remaining per kg of dry cement (ppm) for the various excess molar ratios after reduction with the monohydrate preparation (**SFMp**) or the commercial heptahydrate (**FSHc**), respectively, at different experimental times.

The second column in Tables 3 and 4 shows the mass unit values, **MUV** or milligrams of **SFMp** or **FSHc** (respectively) added to each kilogram of cement. The third column in each table gives the percentage by cement weight of the active species in the monohydrate or heptahydrate added to the cement. The values in the third column are of particular interest, since the amounts of reducing agent that may be added to a commercial cement, pursuant to the recommendations set out in European legislation, are limited to 0.3% for ferrous sulphate monohydrate and 0.5% for the heptahydrate (as cement admixtures) (1).

Both Tables 3 and 4 contain cells indicating that the chromium (VI) content was under 0.6 ppm. Any sample for which no absorbance was recorded with UV-visible

TABLA 2/*TABLE 2*

Determinación del contenido en cromatos solubles del cemento comercial utilizado en la experimentación,  
siguiendo la norma danesa (DS 1020)

*Concentration of soluble chromates in a commercial cement, determined as per danish norm (DS 1020)*

Absorbancia <i>Absorbance</i>	Experimento <i>Experiment</i>						Absorbancia media <i>Average absorbance</i>	ppm Cr (VI) (mg Cr <sup>6+</sup> /kg cemento) <i>ppm Cr (VI)</i> (mg Cr <sup>6+</sup> /kg of dry cement)
	1	2	3	4	5	6		
Cemento <i>Cement</i>								
CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 N								
Matraz 1/ <i>Flask 1</i>	0,2930	0,2947	0,2948	0,2950	0,2948	0,2949	0,2945	4,01
Matraz 2/ <i>Flask 2</i>	0,2994	0,2957	0,2952	0,2937	0,2955	0,2958	0,2959	4,03
Valores medios <i>Average values</i>						0,2952	4,02	

TABLA 3/*TABLE 3*

Concentración de cromo (VI), en ppm, remanente en el cemento, para las diferentes razones molares de exceso y para los diferentes días de análisis, usando el preparado con sulfato ferroso monohidratado SFMp

*Remaining chromium (VI) concentration in cement after treatment with a ferrous sulphate monohydrate preparation FSMP*

Razón molar <i>Molar ratio</i> Fe <sup>2+</sup> /(3·CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	VUM mg SFMp/kg cemento <i>MUV</i> mg FSMP/kg of dry cement	% FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Día de análisis tras su mezcla/ <i>Day of analysis after mixing</i>							
			0	7	10	15	30	38	60	92
10	486	0,02	3,255	2,989	3,380	3,267	3,506	3,479	3,419	2,986
50	2429	0,09	0,405	0,622	1,105	0,581	1,097	1,063	0,823	0,922
100	4858	0,18	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
150	7287	0,26	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
200	9715	0,35	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
260	12630	0,45	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
ppm de Cr <sup>6+</sup> (mg Cr <sup>6+</sup> /kg cemento seco/of dry cement)										

TABLA 4/*TABLE 4*

Concentración de cromo (VI), en ppm, remanente en el cemento, para las diferentes razones molares de exceso y para los diferentes días de análisis, usando sulfato ferroso heptahidratado SFHc

*Remaining chromium (VI) concentration in cement after treatment with a commercial ferrous sulphate heptahydrate FSIIc*

Razón molar <i>Molar ratio</i> Fe <sup>2+</sup> /(3·CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	VUM mg SFHc/kg cemento <i>MUV</i> mg FSIIc/kg of dry cement	% FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Día de análisis tras su mezcla/ <i>Day of analysis after mixing</i>							
			0	7	10	22	30	38	60	92
10	314	0,03	1,742	2,286	3,359	2,748	3,028	2,526	2,521	2,006
50	1570	0,14	0,164	0,203	0,540	0,108	1,552	1,284	0,973	1,180
100	3140	0,29	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
150	4710	0,43	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
200	6280	0,57	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
260	8164	0,74	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
ppm de Cr <sup>6+</sup> (mg Cr <sup>6+</sup> /kg cemento seco/of dry cement)										

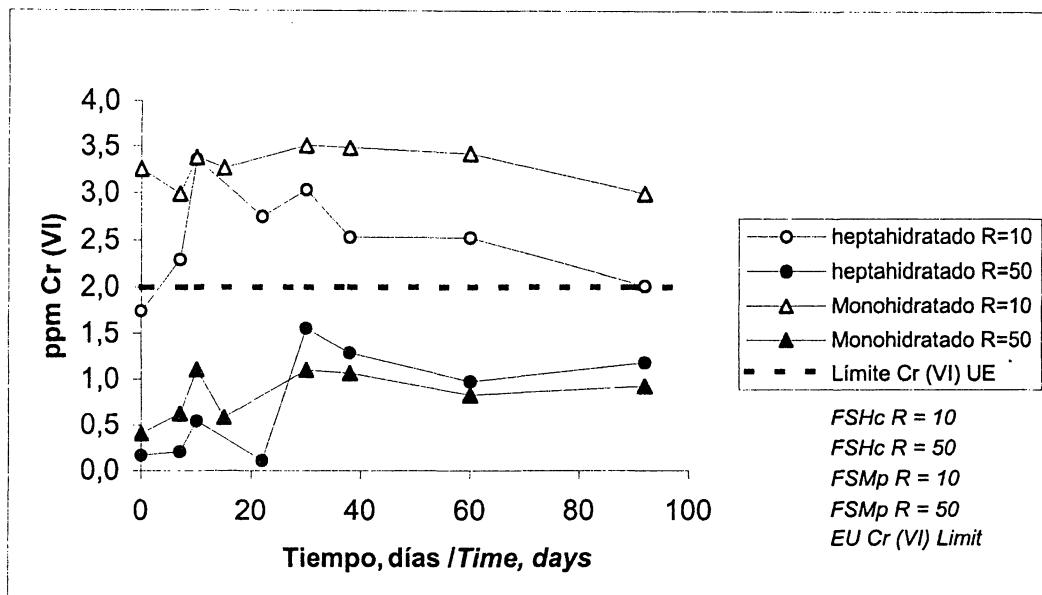


Figura 2.- Concentración de cromo (VI), en ppm, frente al tiempo de almacenamiento tras la reducción con sulfatoferroso mono y heptahidratado para las razones molares de exceso de 10 y 50.

Figure 2.- Chromium (VI) concentration in ppm vs storage time after reduction with ferrous sulphate mono and heptahydrate at excess molar ratios of 10 and 50.

tras que no presentaron absorbancia ni en el espectrofotómetro Ultravioleta-Visible ni en el equipo de absorción atómica, ya que éste es el valor del límite de detección de dicho equipo a la longitud de onda de trabajo. En la Figura 2 se representan los miligramos de cromo (VI) por cada kilogramo de cemento seco que quedan sin reducir tras la adición por separado de SFMp y SFHc para las razones molares de exceso de 10 y 50 frente al tiempo que transcurrió desde su puesta en contacto con el cemento.

De los datos de las Tablas 3 y 4 y de la Figura 2 no puede determinarse que uno de los sulfatos ferrosos sea más efectivo que otro en la reducción del cromo (VI) en los cementos. Ya que si bien para la razón de exceso de 10, el sulfato ferroso heptahidratado comercial reduce con mayor eficacia al cromo (VI) en todos los días estudiados, no ocurre lo mismo para la razón de exceso de 50. Pues a partir de los 30 días de almacenamiento, es el sulfato ferroso monohidratado el que actúa como mejor reducтор, si bien las diferencias entre ambos no son significativas. Por lo que puede establecerse que ambos sulfatos reducen de manera semejante al cromo (VI) del cemento.

También puede observarse, a la vista de los estos resultados, que cuando se usan razones molares de exceso de 50 o superiores, todos los valores de ppm de cromo (VI) remanentes se encuentran por debajo del límite que marcará la Unión Europea para cementos y derivados que contengan cemento. Puede observarse también que en las condiciones en la que se mantuvieron las mezclas estudiadas durante los primeros 92 días, las propiedades reductoras de los sulfatos ferrosos no se ven afectadas. Se utilizó para el estudio este horizonte temporal (tres

spectrophotometry or the atomic absorption equipment was flagged in this manner, since this is the lower limit that can be detected by such equipment at the working wave length defined. Figure 2 plots the milligrams of chromium (VI) per kilogram of dry cement not reduced after the addition of FSMP or FSHc at excess molar ratios of 10 and 50 against time (days lapsing after the salts were blended with the cement).

The data in Tables 3 and 4 and Figure 2 cannot be used to determine whether one of the ferrous sulphates is more effective than the other in reducing the chromium (VI) in the cement. The reason is that whereas with an excess ratio of 10, the commercial heptahydrate reduces chromium (VI) more effectively than the monohydrate at all experimental times, the findings with an excess ratio of 50 do not conform to that pattern. Under the latter conditions, after 30 days of storage, the monohydrate proved to be the better reducing agent, although the differences between the two substances are not significant. The logical conclusion is that the two sulphates are similarly effective agents for reducing chromium (VI) in cement.

When excess molar ratios of 50 or over were used, the values of the chromium (VI) remaining in the cement were also observed to drop to below the maximum levels allowed by the European Union for cements and cement derivatives. Furthermore, the reducing properties of the ferrous sulphates remained stable during the first 92 days of storage under the experimental conditions. This time horizon (three months) was defined for the survey because

meses), ya que es el tiempo máximo de almacenamiento que recomiendan los fabricantes de cemento españoles, concretamente para los cementos de clase resistente 32,5 que son los que durante más tiempo pueden permanecer almacenados.

## 5. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, el sulfato ferroso en cualquiera de sus formas hidratadas, resulta ser un reductor efectivo para tratar los cementos comerciales y eliminar al cromo (VI) presente en ellos, dependiendo dicha efectividad del exceso molar de hierro (II) añadido a dicho cemento, con respecto al estequiométrico.

Así y tras la investigación realizada, puede concluirse que el uso de una razón molar de exceso de 50 (equivalente a 2.429 mg de SFMp y 1.570 mg de SFHc, respectivamente, por kg de cemento) reduce el contenido en cromo (VI) por debajo del límite impuesto por la legislación europea, y el uso de razones molares de exceso por encima de 100 (equivalente a 4.858 mg de SFMp y 3.140 mg de SFHc, respectivamente, por Kg de cemento) reduce prácticamente en su totalidad el cromo (VI) presente en el cemento tipo (**CEM II/B-M (P-V-L) 32,5 N**) (8) utilizado para este estudio, y, presumiblemente, en los demás.

La Unión Europea limita, por razones técnicas, la incorporación de sulfato ferroso en el cemento comercial, de forma que se recomienda que no se supere en él, las concentraciones de 0,3 y 0,5% en peso de sulfato ferroso monohidratado y de sulfato ferroso heptahidratado respectivamente (10). Debido a ello y a la metodología seguida en este trabajo, el máximo valor de ppm en cementos comerciales que puede llegar a tratarse con este método de reducción es de 13,70 ppm si se usa sulfato ferroso monohidratado y de 13,99 si se usa sulfato ferroso heptahidratado, que corresponden al uso de un valor de la razón molar de exceso de 50. Cementos con concentraciones superiores a las indicadas de cromo (VI) necesitarían una cantidad de sulfato ferroso por encima del límite máximo permitido. Por consiguiente, estos cementos deben ser tratados con otros agentes reductores y/u otros métodos.

Finalmente y en cuanto a la posibilidad de almacenamiento de las mezclas sulfato ferroso-cemento, tras el presente estudio puede asegurarse que dichas mezclas pueden permanecer almacenadas en ambiente seco durante tres meses sin que se vea afectada la capacidad de reducción de esta sal, siendo éste el tiempo de almacenamiento máximo recomendado por los fabricantes de cemento, para la clase resistente 32,5, que son los que más tiempo pueden permanecer almacenados.

*it is the maximum storage time recommended by Spanish cement manufacturers, specifically for strength class 32,5, which are the cements with the longest shelf life.*

## 5. CONCLUSIONS

*The present findings show that ferrous sulphate in any of its hydrated forms is an effective reducing agent that can eliminate chromium (VI) from commercial cements. The effectiveness of this agent depends on the excess molar ratio between the iron (II) added to the cement and the stoichiometric value.*

*Therefore, it may now be sustained that the use of an excess molar ratio of 50 (equivalent to 2429 mg of SFMp and 1570 mg of SFHc, respectively, per kg of cement) reduces the chromium (VI) content to below the limit stipulated in European legislation. And the use of excess molar ratios of over 100 (equivalent to 4858 mg of SFMp and 3140 mg of SFHc, respectively, per kg of cement) reduces practically all the chromium (VI) present in the type (**CEM II/B-M P-V-L 32,5 N**) cement (8) used in this study and, presumably, other types of cement as well.*

*For technical reasons, the European Union limits the ferrous sulphate that can be added to commercial cement, recommending that concentrations be kept below 0.3% by weight in the case of ferrous sulphate monohydrate and 0.5% for ferrous sulphate heptahydrate (10). In view of this and due to the methodology followed in this study, the highest levels of chromium (VI) that can be reduced with this method are 13.70 ppm if the monohydrate is used and 13.99 ppm if the heptahydrate is the reducing agent. These values are for excess molar ratios of over 50. It would take more ferrous sulphate than legally allowed to eliminate higher concentrations of chromium (VI) from cement. At higher Cr (VI) values, then, the cement would have to be treated with other reducing agents and/or methods.*

*Finally, the results of the present study show that the reducing power of the salts does not decline even after storage in a dry environment for the three months that the experiment lasted. This duration was designed to concur with the maximum storage time recommended by cement manufacturers for strength class 32,5, the commercial cement with the longest shelf life and the one used in this survey.*

## 6. ANEXO

(1) Definición de ppm Cr (VI) según la norma danesa DS 1020

$$\text{ppm Cr (VI)} = \frac{\mu\text{g de } \text{CrO}_4^{2-}}{\text{gramos cemento}} \Rightarrow \text{gramos} \quad \text{grams}$$

(2) Definición matemática de la razón molar de exceso

$$\text{Razón molar de exceso} = R = \frac{\frac{\text{mol of FeSO}_4 \text{ added}}{\text{moles FeSO}_4 \text{ añadidos}}}{\frac{\text{moles FeSO}_4 \text{ estequiométricos}}{\text{mol of stoichiometric FeSO}_4}}$$

Llamando X a un compuesto cualquiera que contenga sulfato ferroso en su composición, en nuestra investigación X puede ser **SFMp** o **SFHc**, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de reducción se obtiene:

$$R = \frac{\frac{\text{mol FeSO}_4}{3 \cdot \text{mol CrO}_4^{2-}}}{\frac{\text{gramos X}}{3 \cdot \text{gramos CrO}_4^{2-}}} = \frac{\frac{\text{grams X} \cdot \text{purity of X in commercial FeSO}_4 (\%)}{M_{\text{FeSO}_4}}}{\frac{100}{3 \cdot \frac{\text{gramos CrO}_4^{2-}}{M_{\text{CrO}_4^{2-}}}}} = \frac{\text{grams X} \cdot \text{purity of X in commercial FeSO}_4 (\%)}{300 \cdot g \text{ CrO}_4^{2-} \cdot M_{\text{FeSO}_4}}$$

donde M representa el peso molecular. Con la definición de ppm de Cromo (VI) y despejando en ella los gramos de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; se tiene:

$$R = \frac{\frac{g X \cdot \text{purity} (\%)}{g X \cdot \text{riqueza} (\%) \cdot M_{\text{CrO}_4^{2-}}}}{3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{g \text{ cemento}}{g \text{ of dry cement}} \cdot \text{ppm Cr (VI)} \cdot M_{\text{FeSO}_4}}$$

(3) Porcentaje en peso de SFMp y SFHc

La definición del porcentaje en peso de un compuesto X en el cemento es:

$$\% X = \frac{\text{gramos de X}}{\frac{\text{gramos de X} + \text{gramos cemento}}{\text{gramos de X} + \text{gramos of dry cement}}} \cdot 100$$

Invirtiendo ambos miembros:

$$(\% X)^{-1} = \left( \frac{\frac{\text{gramos of dry cement} + \text{gramos of X}}{\text{gramos cemento} + \text{gramos de X}}}{\frac{\text{gramos de X} \cdot 100}{\text{gramos de X} \cdot 100}} \right) = \left( \frac{g \text{ of dry cement}}{g X} + 1 \right) \cdot \frac{1}{100}$$

Volviendo a invertir la expresión anterior, obtenemos una forma diferente de definir el porcentaje en peso de un compuesto añadido al cemento:

$$\% X = \left[ \left( \frac{g \text{ of dry cement}}{g X} + 1 \right) \cdot \frac{1}{100} \right]^{-1}$$

## 6. APPENDIX

(1) Definition of Cr (VI) ppm according to Danish standard DS 1020

$$\text{CrO}_4^{2-} = \text{ppm Cr (VI)} \cdot \frac{g \text{ cemento}}{g \text{ of dry cement}} \cdot 10^{-6}$$

(2) Mathematical definition of excess molar ratio

$$R = \frac{\frac{\text{mol of FeSO}_4 \text{ added}}{\text{moles FeSO}_4 \text{ añadidos}}}{\frac{\text{moles FeSO}_4 \text{ estequiométricos}}{\text{mol of stoichiometric FeSO}_4}}$$

If X is any compound containing ferrous sulphate, in our study X may be either **FSMp** or **FSHc**. The reduction reaction stoichiometry yields:

purity of X in commercial  $\text{FeSO}_4$  (%)

riqueza de X en  $\text{FeSO}_4$  (%)

100

$M_{\text{FeSO}_4}$

grams

3 .  $\frac{\text{gramos CrO}_4^{2-}}{M_{\text{CrO}_4^{2-}}}$

$M_{\text{CrO}_4^{2-}}$

purity of X in commercial

$g X \cdot \text{riqueza } (\%) \cdot M_{\text{CrO}_4^{2-}}$

$300 \cdot g \text{ CrO}_4^{2-} \cdot M_{\text{FeSO}_4}$

where M is molecular weight. Using the definition of ppm of chromium (VI) and solving for grams of  $\text{CrO}_4^{2-}$  gives:

(3) Percentage by weight of FSMp and FSHc

The definition of the percentage by weight of a compound X in cement is:

Inverting the two members:

$$(\% X)^{-1} = \left( \frac{\frac{\text{gramos of dry cement} + \text{gramos of X}}{\text{gramos cemento} + \text{gramos de X}}}{\frac{\text{gramos de X} \cdot 100}{\text{gramos de X} \cdot 100}} \right) = \left( \frac{g \text{ of dry cement}}{g X} + 1 \right) \cdot \frac{1}{100}$$

Re-inverting the above expression yields a different way to define the percentage by weight of a compound added to the cement:

Utilizando la definición matemática de razón molar de exceso (R), se puede despejar de ella el cociente (g cemento/g X). Introduciendo éste en la expresión anterior se llega a:

$$\% X = \left[ \left( \frac{\text{purity of } X \text{ in commercial } FeSO_4 (\%)}{3 \cdot 10^{-4} \cdot R \cdot \text{ppm} [Cr(VI)] \cdot M_{FeSO_4}} + 1 \right) \cdot \frac{1}{100} \right]^{-1}$$

#### (4) Porcentaje en peso de sulfato ferroso

Para determinar el porcentaje en peso de sulfato ferroso añadido al cemento, se utilizaría la siguiente fórmula:

$$\% FeSO_4 = \% X \cdot \frac{\text{purity of } X \text{ in } FeSO_4 (\%)}{100}$$

Introduciendo la expresión obtenida para el porcentaje de un compuesto X:

$$\% FeSO_4 = \frac{X \text{ purity (\%)}}{100} \cdot \left[ \left( \frac{\text{X purity (\%)}}{3 \cdot 10^{-4} \cdot R \cdot \text{ppm} [Cr(VI)] \cdot M_{FeSO_4}} + 1 \right) \cdot \frac{1}{100} \right]^{-1}$$

Expresión esta última que depende de la razón molar de exceso que queramos introducir en el cemento, de la concentración de cromo (VI) del cemento que se va a tratar y de la riqueza en sulfato ferroso del compuesto utilizado.

#### (5) Valores unitarios másicos (VUM)

Resulta interesante definir también una variable que nos permita obtener los miligramos de un compuesto (que contenga sulfato ferroso) que han de añadirse a un kilo de cemento. A este valor lo hemos denominado valor unitario másico (VUM).

De la definición de porcentaje en peso de un compuesto X en el cemento puede obtenerse:

$$\frac{\text{g of dry cement}}{\text{gramos de cemento}} = \frac{100}{\% X} - 1$$

Invertiendo la expresión anterior y operando se tiene que:

$$\frac{\text{g of } X}{\text{gramos de } X} = \frac{\% X}{100 - \% X}$$

Utilizando un factor de conversión se obtendría finalmente la expresión del valor unitario másico:

$$VUM = \frac{\text{mg } X}{\text{Kg cemento}} = \left( \frac{\% X}{100 - \% X} \right) \cdot 10^6$$

*Using the mathematical definition of excess molar ratio (R), solving for the quotient (g cement/g X) and introducing it in the above expression yields:*

#### (4) Percentage by weight of ferrous sulphate

*The following formula is used to determine the percentage by weight of ferrous sulphate added to the cement:*

*Entering the expression obtained for the percentage of compound X:*

*This final expression depends on the excess molar ratio to be mixed with the cement, the chromium (VI) concentration in the cement to be treated and the purity of the ferrous sulphate in the compound used.*

#### (5) Mass unit values (MUV)

*It is also highly advisable to define a variable that gives the milligrams of a (ferrous sulphate-containing) compound that should be added per kilogram of cement. This value has been denominated the mass unit value (MUV).*

*The following expression can be obtained from the definition of percentage by weight of a compound X in cement:*

*Inverting the above expression and operating yields:*

*Finally, the mass unit value is obtained by applying a conversion factor.*

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Orden PRE/1954/2004, de 22 de junio.
- (2) Curtis, J. R. A. y Schwartz, L.: "Cement Dermatitis". Journal of the American Concrete Institute, Vol. 15, Nº 2, pp. 175-178, nov.1943.
- (3) Puntke, S. y Wassing, W. "Technical relationships in the manufacture and analysis of low-chromate cements". ZKG International, 55 (3) (2002), 82.
- (4) Burriel, F., Lucena F., Arribas, S. y Hernández J. "Química analítica cualitativa", Ed, Paraninfo, Madrid (1989).
- (5) Cronin E., y Wilkinson D. "Dermatitis de contacto recientes". Rock A, ed. Recientes Avances en Dermatología. Barcelona: Jims (1977).
- (6) Johnston A. J. y Calnan C. D. "Cement dermatitis. Chemical Aspects" Transactions and Reports of the St. John's Hospital Dermatology Society, 11, 41 (1958).
- (7) Lobato, J., Valverde, J. L., Ferreiro, S., Marijuán, L. y Pérez-Mohedano, S. "Eliminación de cromo (VI) de los cementos. Uso del sulfato ferroso". Ingeniería Química. 410, febrero (2004), 152-156.
- (8) Instrucción para la Recepción de Cementos RC-03 (R.D.1797/2003 de 26 de diciembre; B.O.E. núm. 14 de 16 de enero de 2004).
- (9) Frías, M. y Sánchez, M. I.: "Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements". Cem. Concr. Res., Vol. 25, Nº 2, pp. 433-439 (1995)
- (10) Proyecto de Opinión de la Comisión de Industria, Comercio Exterior, Investigación y Energía para la Comisión de Medio Ambiente, Salud Pública y Política del Consumidor 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 (vigésimo sexta modificación de la Directiva 76/769/CEE del Consejo); (COM(2002) 459-C5-0382/2002-2002/0206(COD)), 28 de enero de 2003. Ponente de opinión: David Robert Bowe

\* \* \*