

## Riduzione del Cr VI con triossido di antimonio Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Solfato Ferroso FeSO<sub>4</sub>

**La direttiva Europea 2003/53/CE**, recepita in Italia attraverso il decreto ministeriale della salute **D.M. 10 Maggio 2004**, proibisce la commercializzazione e l'impiego di cemento o di preparati contenenti cemento che, quando idrati, contengono più dello 0,0002% (2 ppm) di cromo idrosolubile esavalente, determinato come percentuale in massa sul cemento secco.

Tale decreto previene alcune problematiche relative alla possibilità di dermatiti allergiche da contatto e rischi legati al fatto che il Cr VI è cancerogeno per l'uomo.

Il cromo totale (stato di ossidazione II e III) presente nel clinker Portland è compreso tra 0,0005% e 0,002%, rispettivamente 5 e 20 ppm. Tale valore deriva essenzialmente dai materiali argillosi, in minima parte dai combustibili, dai corpi macinanti del molino del crudo da eventuali aggiunte di rifiuti recuperabili, immessi nel ciclo tecnologico, come scorie di acciaierie, scaglie ferrose, per la formazione della miscela artificiale per la produzione di clinker.

Durante il processo di cottura del clinker tutto il cromo totale viene ossidato, ed alle condizioni termodinamiche presenti in zona, la specie più stabile è il CrIII, insolubile, e quindi non pericoloso per la salute.

Durante la fase di raffreddamento una parte di CrIII si ossida in CrIV e CrV. Quindi nel clinker Portland il cromo è presente in tre stati di ossidazione (+3;+4;+5). Di tutto il cromo presente solo una parte è legato alle fasi del clinker (77%-93%), mentre la restante parte (dal 7% al 23%) può essere facilmente solubilizzata, tranne il Cr III che è insolubile, come detto precedentemente. Le due specie solubili in acqua, Cr IV e CrV, non sono stabili e quindi disproporzionano a Cr III insolubile e Cr VI solubile secondo le seguenti reazioni:



Affinché venga rispettato il D.M 10 Maggio 2004 è necessario aggiungere un agente cromo riducente. Comunemente l'agente riducente di maggior utilizzo è il solfato ferroso ma sono state individuate e realizzate altre soluzioni molto promettenti (additivi a base di antimonio o di trisolfuro di sodio).

Di seguito vengono riportate le reazioni di ossido riduzione che avvengono nel caso di utilizzo di solfato ferroso monoidrato (FeSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O) o di additivi a base di antimonio.

### • SOLFATO FERROSO MONOIDRATO:



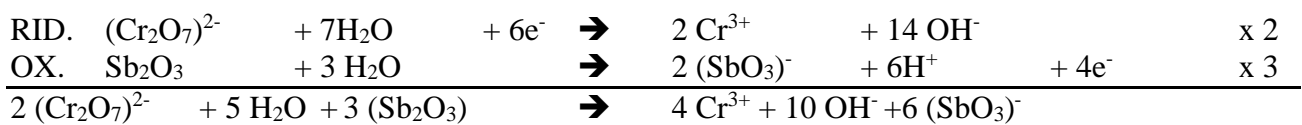
In forma molecolare:



Il solfato ferroso generalmente viene dosato allo  $0,2 \div 1\%$  circa e non influenza minimamente le reazioni di idratazione del cemento ma a contatto con l'aria si carbonata perdendo il suo potere riducente nei confronti del cromo esavalente.

Per questo motivo sui sacchi immessi in commercio deve essere indicata la data di confezionamento e il periodo di conservazione durante il quale il contenuto di cromo VI idrosolubile resta inferiore allo  $0,0002\%$  del peso totale a secco del cemento.

- additivi a base di antimonio



In forma molecolare:



L'additivo a base di Antimonio generalmente è un additivo liquido in sospensione a pH moderatamente alcalino. L'additivo deve essere aggiunto, in fase di macinazione, sul nastro del clinker o direttamente in prima camera. In condizioni di normale conservazione e adottando le opportune quantità viene garantita un'efficacia di 6 mesi. Il dosaggio indicato, in condizioni di laboratorio, deve essere di  $50\text{-}55 \text{ g/t}$  per ogni ppm di Cr(VI) presente nel cemento. Ovviamente tale valore è sottostimato in condizioni di esercizio a livello industriale e per questo motivo la quantità efficace per la riduzione va determinata sperimentalmente in cemeniteria.

I principali vantaggi nell'utilizzo dell'additivo liquido contenete antimonio rispetto al solfato ferroso sono:

- 1) Notevole semplificazione impiantistica e facilità di movimentazione essendo un additivo liquido;
- 2) Non sottopone le apparecchiature a problematiche di corrosione o usura come nel caso del solfato ferroso;
- 3) Maggiore efficacia in termini di durata rispetto al solfato ferroso che in aria carbonata.

Gli Svantaggi:

- 1) Costo del prodotto.
- 2) Lo IARC ha stabilito che l'antimonio triossido è un possibile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2B)