

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela de Química**

**Evaluación del efecto de adición de materiales  
lignocelulósicos sobre la porosidad dinámica del  
cemento.**

Tesis sometida a la consideración de la Escuela de Química para optar por el  
grado de Licenciatura en Química

Adrián Geordi González García

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

Marzo de 2017

Esta tesis ha sido aceptada por la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Química.

Candidato

Adrián Geordi González García  
Postulante

Aprobado por

Dr. José Roberto Vega Baudrit  
Laboratorio Nacional de Nanotecnología  
*Director del Trabajo Final de Graduación*

Dr. Julio F. Mata Segreda  
Escuela de Química  
*Integrante Comité Asesor*

Magister Javier Quesada Espinoza  
Escuela de Química  
*Integrante Comité Asesor*

Dr. Juan José Araya Barrantes  
Escuela de Química  
*Miembro del Tribunal*

Dr. German Vidaurre Fallas  
Decano de Ciencias Básicas  
*Presidente del Tribunal*

## Agradecimientos

Este trabajo de investigación es la culminación de múltiples esfuerzos a lo largo de mi carrera universitaria. Se les agradece profundamente a todos los profesores de la Escuela de Química por influir de una u otra manera en mi proceso formativo. Especiales agradecimientos a:

Las profesoras Lic. Susana Rodríguez y M.Sc. Irene Jiménez por ser las primeras en impulsar mi desenvolvimiento como asistente de enseñanza en los laboratorios de química analítica, lo que me permitió ayudar jóvenes en el arte de hacer química.

La profesora M.Sc. Giselle Lutz por abrirme las puertas a la investigación y alentarme en las distintas facetas académicas y profesionales desarrolladas en la Escuela de Química.

Definitivamente al ilustre maestro Dr. Julio Francisco Mata Segrega, por ser una excelente guía en los pantanosos caminos que conlleva participar en una ciencia. Se le agradece profundamente la oportunidad de llevar a cabo una investigación a su lado.

A la profesora M.Sc. Silvia Sánchez Vindas por permitirme seguir aportando a la Escuela de Química, por medio de mi participación en el Laboratorio de Servicios Analíticos, así como en la motivación para seguir creciendo en áreas paralelas a la química.

Al Dr. José Roberto Vega Baudrit por abrirme nuevas fronteras en el mundo de la nanotecnología.

A mis actuales colegas: Alfonso Araya, María José Ribera y Marta León por aportar ese compañerismo con sus críticas, opiniones y visiones sobre nuestra realidad.

Finalmente, a mi familia como apoyo incondicional en mis sueños y mis metas.

## Índice de contenidos

|  |     |
|--|-----|
| Índice de figuras.....   | v   |
| Índice de tablas.....  | vii |
| Resumen .....  | 1   |
| Introducción .....   | 2   |
| Antecedentes y justificación .....   | 3   |
| Planteamiento del problema.....  | 7   |
| Objetivo general.....  | 8   |
| Objetivos específicos .....  | 8   |
| Marco teórico .....  | 9   |
| I. Aspectos fundamentales de la química del cemento.....   | 9   |
| II. Corrosión química y desgaste físico del concreto. ....   | 13  |
| Corrosión del concreto por acción del ion cloruro .....  | 15  |
| Corrosión del concreto por acción del ion sulfato.....   | 16  |
| Corrosión del concreto por parte del medio ácido.....  | 17  |
| III. Estudio cinético del secado de materiales porosos.....  | 17  |
| Metodología .....  | 24  |
| I. Determinación de los valores cinéticos de secado de los materiales<br>lignocelulósicos.....   | 24  |
| II. Determinación de los valores cinéticos de secado de las muestras de<br>ensayo de cemento con los diversos aditivos. ....   | 25  |
| III. Determinación de los valores cinéticos de secado de las muestras de<br>cemento con los diversos aditivos para evaluar su efecto frente a la corrosión<br>química..... | 26  |
| IV. Análisis estadísticos de los resultados. ....  | 27  |
| Resultados y discusión .....   | 28  |
| I. Análisis de los valores cinéticos de secado para los aditivos individuales. .   | 28  |
| II. Efecto de la variación de la concentración de celulosa sobre la porosidad<br>dinámica del cemento. ....  | 34  |
| III. Variación de la porosidad dinámica del cemento en presencia de<br>disoluciones acuosas.....   | 40  |
| Conclusiones .....   | 43  |
| Bibliografía .....   | 45  |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Producción de cemento a nivel mundial para el año 2013 .....   | 3  |
| <b>Figura 2.</b> Tipos de aditivos frecuentemente utilizados para la mejora en las propiedades del concreto. ....   | 4  |
| <b>Figura 3.</b> Vista esquemática de la formación de los componentes principales de los clinker de cemento.....  | 9  |
| <b>Figura 4.</b> Cambios en la microestructura de los granos de cemento durante el proceso de hidratación.....  | 10 |
| <b>Figura 5.</b> Relación entre el máximo de radio de poroso la permeabilidad del cemento endurecido a diversos periodos del proceso de hidratación. <sup>36</sup> .....  | 12 |
| <b>Figura 6:</b> Efecto del coeficiente de agua/cemento en la porosidad del cemento tipo Portland, después de 28 días de endurecimiento. <sup>36</sup> .....  | 12 |
| <b>Figura 7.</b> Curva de secado de una placa de cemento Cemex ® hidratado hasta su ESSS. ....  | 18 |
| <b>Figura 8.</b> Cantidad de agua remanente en función del tiempo, para determinar la rapidez fraccional de secado. ....  | 21 |
| <b>Figura 9.</b> Perfil cinético de secado de una placa de cemento Cemex ® hidratado hasta su ESSS. ....  | 21 |
| <b>Figura 10.</b> Moldes utilizados para la obtención de placas de cemento. ....  | 25 |
| <b>Figura 11.</b> Curva de secado características de los materiales (algodón y celulosa); los puntos resaltados corresponden al tiempo donde ocurre el cambio en la rapidez entre la primera y la segunda etapa del proceso de secado.....  | 28 |
| <b>Figura 12.</b> Variación de los valores cinéticos relativos, según el tipo de aditivo añadido.....   | 31 |
| <b>Figura 13.</b> Variación de la constante de rapidez de pérdida de masa de agua en función del porcentaje de celulosa añadido, para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del cemento, determina a 50 °C, en balanza de humedad..... | 35 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 14.</b> Variación de la fracción crítica de secado en función del contenido de celulosa añadido, para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del cemento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad. .... | 36 |
| <b>Figura 15.</b> Variación del área fluxional específica de secado en función del contenido de celulosa añadido a la placa de cemento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad.....                                  | 37 |
| <b>Figura 16.</b> Variación de la rapidez específica de secado en función del contenido de celulosa añadido para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del ceento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad. .... | 38 |

## Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Valores cinéticos característicos de la primera sección de secado de los materiales lignocelulósicos, determinados a 50 °C, en balanza de humedad. ....   | 29 |
| <b>Tabla 2.</b> Valor cinético característico para la segunda sección de secado de los materiales lignocelulósicos, determinado a 50 °C, en balanza de humedad. ....  | 29 |
| <b>Tabla 3.</b> Valores cinéticos característicos de las muestras de cemento endurecido de prueba, con los aditamentos seleccionados, determinados a 50 °C, en balanza de humedad. ....   | 29 |
| <b>Tabla 4.</b> Valores de la fracción crítica de secado para muestras de cemento de prueba, obtenidos después del tratamiento corrosivo. ....  | 40 |
| <b>Tabla 5.</b> Valores de la rapidez de secado de la segunda etapa normalizada por el área fluxiona ( $k_1/A_{fluxional} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), para muestras de cemento de prueba, obtenidas después del tratamiento corrosivo. .... | 41 |
| <b>Tabla 6.</b> Valores del área fluxional específica ( $A_{fluxional} \text{ específica} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) para muestras de cemento de prueba, obtenidos después de un tratamiento corrosivo. ....                                  | 42 |

## Resumen

Se evaluó el efecto de la incorporación de lignina y distintas formas de celulosa en la porosidad dinámica de placas de cemento. Dicha evaluación se realizó mediante el análisis de los valores cinéticos del proceso de secado. Se evidenció que la presencia de los aditivos modifica la rapidez de evaporación en la segunda etapa del proceso de secado. Por lo tanto, ocurre una disminución de la movilidad del agua, debido a cambios estructurales del sistema.

La importancia de este estudio reside en la propuesta de mejoras tecnológicas haciendo uso de materias primas renovables en consumibles de alto impacto ambiental, como lo es la producción y uso de cemento para *repellos*, ya que se busca no propiciar la corrosión química desluce las superficies de las edificaciones.

## Introducción

La comunidad científica ha dirigido sus investigaciones a los procesos de producción de cierto tipo de materiales complejos, con el fin de mejorar sus características físicas y considerando su impacto ambiental. Bajo esta premisa, los materiales utilizados en las construcciones como pinturas, maderas, bloques, ladrillos y mezclas cementosas, han formado parte de estas investigaciones.

El cemento es uno de los componentes principales, junto con el agua y ciertos agregados, para formar el hormigón o concreto. El cemento se produce a partir de piedra caliza y arcilla; las cuales son sometidas a un tratamiento térmico.

Debido a su importancia como material de construcción y el impacto ambiental de su producción, se han llevado a cabo investigaciones de mejoramiento tecnológico. Algunas de estas mejoras se encuentran dirigidas en el efecto de los aditivos de origen renovable, principalmente fibras naturales.

Normalmente, se evalúan cambios de ciertas propiedades físicas de las estructuras de concreto, las cuales son representativas de la durabilidad de las estructuras de concreto endurecido.

La presente investigación se enfocó en la evaluación del efecto de la incorporación de aditivos de origen renovable, específicamente lignina y diversas formas de celulosa, sobre la porosidad dinámica del cemento; la cual es una característica determinante sobre las propiedades finales del concreto endurecido.

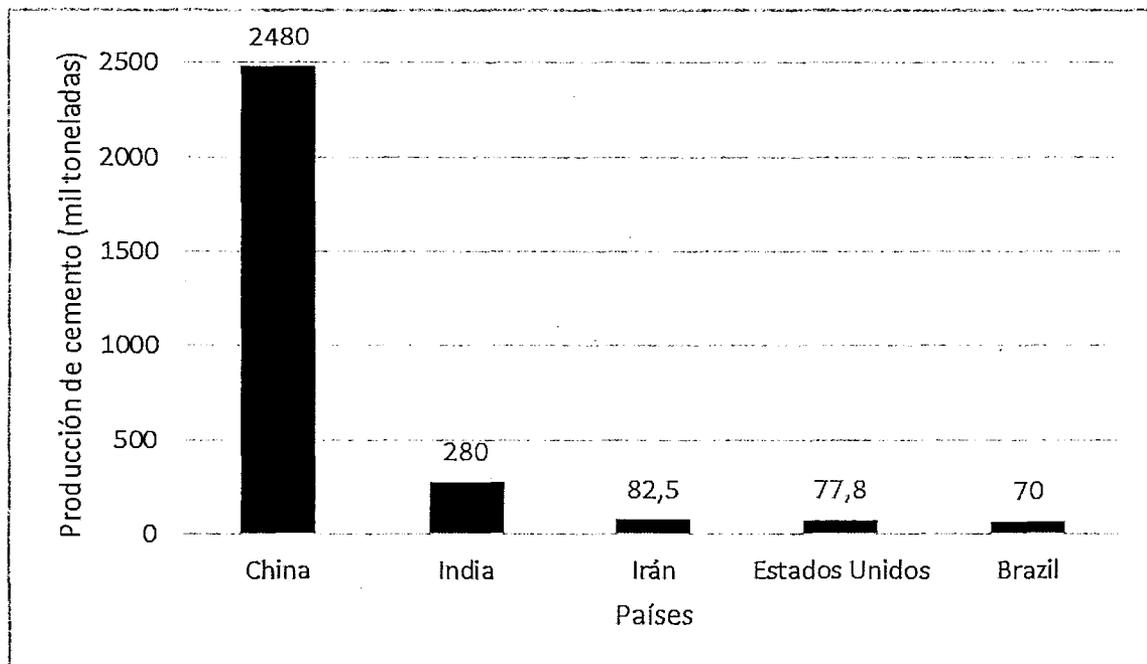
La evaluación del efecto de estos aditivos se llevó a cabo mediante el análisis comparativo de los valores cinéticos del proceso de secado utilizando una metodología desarrollada en el Laboratorio de Biomasa de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.

## Antecedentes y justificación

Históricamente, el cemento ha sido uno de los principales materiales para construir grandes y monumentales edificaciones. Se ha encontrado evidencia del uso de materiales cementosos en civilizaciones como la babilónica, la asiria, la egipcia, la macedónica y la romana.<sup>1,2</sup>

Desde entonces, este material ha sido objeto de estudio por investigadores; los cuales se han enfocado en aspectos como las reacciones químicas de sus componentes durante el proceso de producción, así como las interacciones de este con el ambiente después del endurecimiento de la estructura realizada.<sup>3,4,5</sup>

El cemento es uno de los materiales de mayor producción a nivel mundial. China es el mayor productor de cemento en el mundo, tal como se muestra en la figura 1.<sup>6</sup>



**Figura 1.** Producción de cemento a nivel mundial para el año 2013

En el caso de Costa Rica, entre los años 2012 y 2014, se realizaron exportaciones por 45,6 mil millones de dólares (USD) y se importó un equivalente de 73 millones de dólares (USD) en productos minerales; el 79,0 % de estas importaciones corresponde a cementos tipo Portland y cemento sin pulverizar.<sup>7</sup>

A pesar de las ganancias económicas a nivel mundial, según un estudio de impacto ambiental, realizado en el año 2000, la industria cementera contribuía con el 5 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) antropogénicas.<sup>8</sup>

Las emisiones de CO<sub>2</sub> se producen durante la fabricación de la materia prima para realizar el cemento; durante la calcinación de la piedra caliza y la arcilla se libera el dióxido de carbono y el vapor de agua. Además, se debe contabilizar el consumo energético para el horno de calcinación.<sup>8</sup>

Bajo el contexto anterior, ha surgido el interés, por parte de diferentes comunidades científicas, en la búsqueda de un cemento más amigable con el ambiente, denominado "*Green cement/Green concrete*". Las investigaciones se han encaminado en la mejora sobre el proceso de producción y en formulaciones de las mezclas de cemento.<sup>9</sup>

Los estudios se han dirigido sobre tipos de aditivos para las mezclas de cemento, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, de acuerdo al uso que se dará a la mezcla. Los tipos de aditivos más frecuentes se indican en la figura 2.<sup>10</sup>



**Figura 2.** Tipos de aditivos frecuentemente utilizados para la mejora en las propiedades del concreto.

Para efectos de esta investigación, el tema se centra en los aditivos especiales; esta categoría incluye los aditivos contra la corrosión química, los reductores del encogimiento del concreto y los reductores de la actividad alqui-silica.<sup>35</sup>

Los efectos producidos por la acción de la corrosión química y el desgaste físico se presentan después del endurecimiento del concreto; estos fenómenos se producen debido a reacciones químicas y procesos físicos, dada la compatibilidad del agua con los componentes del concreto endurecido.<sup>11</sup>

El agua disuelve los componentes cementosos y transporta los iones presentes (cloruros, sulfatos, hidronio, hidróxido, cationes de metales alcalinos). Del mismo modo, la presencia de gradientes de temperatura provoca un efecto de expansión volumétrica del agua, dando como resultado un estrés en el sistema poroso, que conlleva a la formación y a la aparición de facturas en las estructuras.<sup>12</sup>

Para evitar este tipo de problemas se utilizan aditivos inhibidores de corrosión o selladores superficiales en el concreto. Los inhibidores de corrosión son añadidos durante el proceso de mezclado de los componentes básicos, por lo tanto modifican las propiedades de la pasta y consiguientemente las del concreto endurecido.

Comúnmente se utiliza el humo de sílice, pero también se puede utilizar el cuarzo, la bentonita y coloides de sílica; este grupo además de inhibir, mejora la trabajabilidad de la pasta del concreto. Del mismo modo, se suelen utilizar agentes hidrófobos como aceites, ceras y compuestos organosilanos.<sup>13,14,15</sup>

En su mayoría, los selladores de superficie de concreto son resinas de acrílico-estireno. Esta clase de polímeros acrílicos tienen un alto coeficiente resistencia/peso, una baja absorción de agua y un alto coeficiente de expansión térmica. Del mismo modo, se caracterizan por su dureza superficial y su resistencia al rayado.<sup>16,17,</sup>

Tanto los aditivos como los selladores modifican la permeabilidad del concreto endurecido, los primeros modifican el sistema de poros en su totalidad, favoreciendo la formación de poros pequeños a expensas de los más largos; los segundos se introducen en los poros superficiales del concreto impidiendo el paso del agua procedente del exterior. Sin embargo, ambas clases de productos

presentan una desventaja; el humo de sílice se produce en hornos eléctricos, lo que conlleva un consumo energético adicional del proceso global de producción del cemento. Mientras que, los selladores son derivados del proceso de refinación del petróleo.<sup>18,19</sup>

El impacto negativo de los procesos de producción de los aditivos comunes, ha llevado a la comunidad científica responder a las preocupaciones sociales sobre el desarrollo sostenible. Por lo tanto, se ha buscado potencializar el uso de materias primas de origen renovables, como componentes en los materiales de construcción. La evaluación de estos materiales se enfoca en los cambios que dichos componentes provocan en las propiedades físicas.

Se pueden mencionar diversos estudios enfocados en el uso de fibras naturales y el efecto de estos aditivos sobre propiedades como: la absorción del agua, variación en la fuerza compresiva, la densidad, el módulo de rotura y elasticidad, cambios en la conductividad térmica, entre otros.<sup>20,21,22,23,24,25,26,27</sup>

A pesar de la diversidad de estudios, no se han reportado investigaciones específicas acerca de la movilidad del agua en presencia de aditivos renovables en las estructuras cementosas, a pesar del papel del agua en los fenómenos de corrosión química y desgaste físico.

El presente estudio aborda este aspecto, específicamente en cómo la presencia de aditivos de origen renovable puede modificar la porosidad dinámica en las estructuras de cemento afectando la movilidad del agua en el sistema, al observar variaciones en los valores cinéticos de secado. Con base en los resultados obtenidos en la investigación, se podría establecer mejoras tecnológicas en la industria del cemento.

## Planteamiento del problema.

En las regiones del mundo de alta humedad ambiental es común el crecimiento de hongos, en las paredes de las edificaciones construidas con concreto. Además del aspecto estético, debe tomarse en cuenta el potencial destructivo del crecimiento de estos microorganismos.

Las esporas de muchos hongos viajan con el viento y se depositan sobre las superficies de edificaciones. Una vez que las condiciones de humedad son propicias, la spora del hongo empieza a desarrollar un brazo germinativo, con el cual se adhiere a la superficie y asegura su crecimiento, seguidamente de la extensión sobre superficie cubierta.

Además de materiales selladores de la "*superficial*" de edificaciones, puede pensarse en controlar el crecimiento fúngico con aditivos hidrofílicos en la mezcla de cemento usada para repello.

De esta manera la humedad ambiental absorbida podría limitarse al espesor del cemento haciendo el interior más seco y hostil a las necesidades de crecimiento de los hongos invasivos.

Por esta razón se estudia el efecto de la adición de celulosa y de lignina en la *porosidad dinámica* de mezclas de cemento endurecido de prueba, modelando de esta manera la situación de ciclos de humectación y secado de la "*superficial*" de las edificaciones.

## Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición al cemento de celulosa y lignina presentes en residuos biomásicos del sector agrícola nacional, por medio de parámetros cinéticos obtenidos del tratamiento matemático de las curvas de secado.

## Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros cinéticos del proceso de secado de placas de cemento utilizando aditivos específicos.
2. Relacionar los valores obtenidos de los parámetros cinéticos con el proceso de difusión del agua a través de los poros de las muestras.
3. Observar la relación entre la concentración de aditivo con los valores cinéticos relacionados con la porosidad dinámica del cemento.
4. Evaluar los cambios en los parámetros cinéticos de secado del cemento en diversas disoluciones acuosas causantes de corrosión química.
5. Establecer una mejora como opción tecnológica de acuerdo a la naturaleza química de los productos a desarrollar.

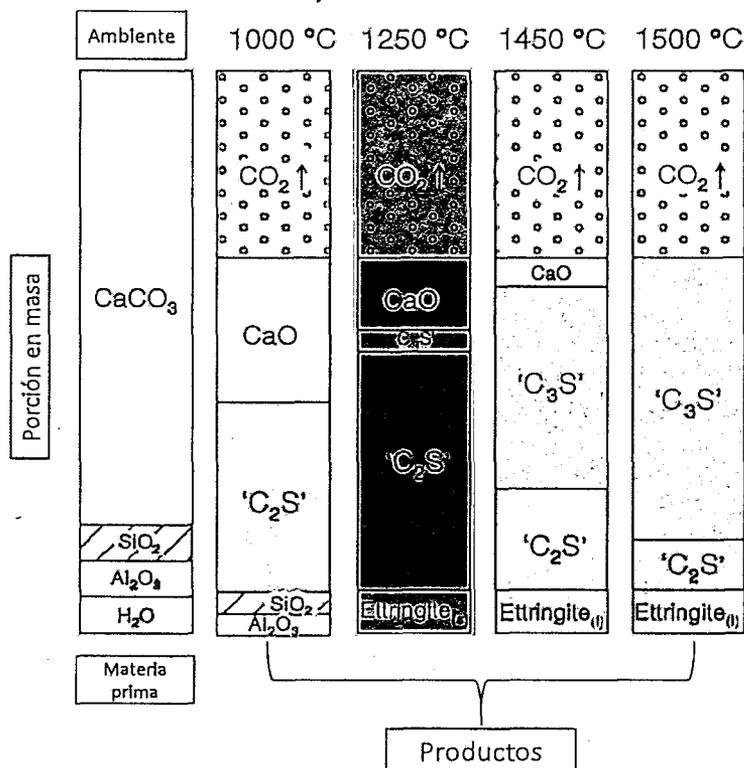
## Marco teórico

### I. Aspectos fundamentales de la química del cemento.

El cemento es una mezcla preparada a partir de la piedra caliza de la arcilla en un horno rotatorio, a temperaturas superiores a 1200 ° C. Durante el proceso de calentamiento se libera vapor de agua y dióxido de carbono, seguidamente se da una reacción entre los sólidos y una fusión parcial de los mismos. Terminado este procedimiento, se da la formación de los *clinkers*.<sup>13,28</sup>

Obtenidos los *clinkers*, estos son molidos y le son añadidos diferentes tipos de minerales, que incluyen: óxido de magnesio, óxido de hierro, dióxido de titanio, óxido de calcio, silica y alúmina.<sup>13,28</sup>

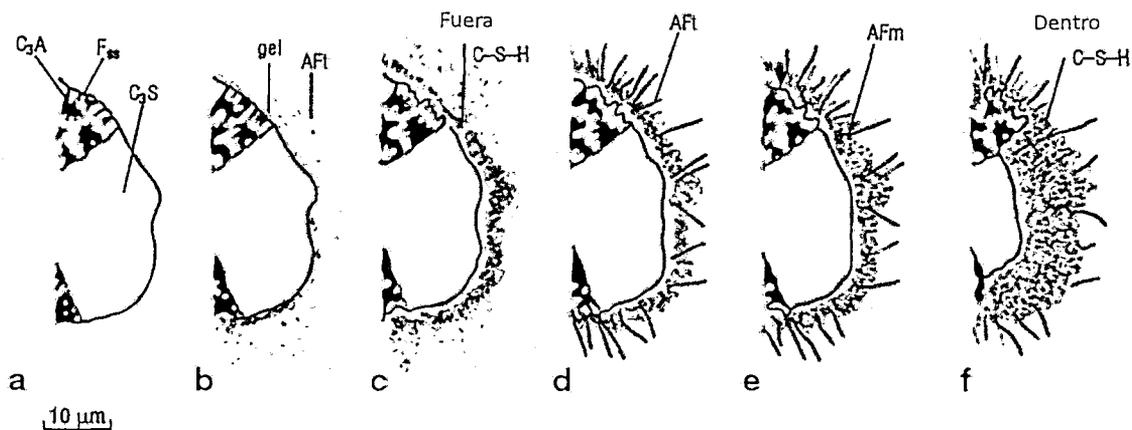
El proceso completo de formación de los *clinkers* de cemento se resume en la figura 3, que muestra el cambio de los componentes en función de la temperatura.



**Figura 3.** Vista esquemática de la formación de los componentes principales de los *clinker* de cemento.<sup>29</sup>

La composición química de los *clinkers* es compleja, sin embargo, existen cuatro componentes que constituyen el 95 % de su composición: silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato bicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y ferritoaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ). Estos representan el sistema cuaternario de mayor importancia para comprender la química del cemento.<sup>30</sup>

En el proceso de hidratación, los productos de la reacción de estos componentes con el agua son los que confieren a la pasta del cemento las propiedades físicas para ser considerado material de construcción por excelencia. El proceso de hidratación se esquematiza en la figura 4.<sup>6, 15, 28,35</sup>



**Figura 4.** Cambios en la microestructura de los granos de cemento durante el proceso de hidratación.<sup>31</sup>

En la figura 4; el gránulo de cemento sin hidratar es rico en  $C_3A$  y  $C_3S$  (a); en los primeros tiempos de reacción con el agua (b), se forma una capa gelatinosa rica en precipitados de alúmina y pequeñas cantidades de AFt (los AFt son compuestos de trisulfato ( $C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) producto de la reacción del  $C_3A$ , sulfato y etringita); transcurrido un lapso de horas (10 h aproximadamente) se forma una red cristalina de silicato cálcico hidratado ( $3 CaO \cdot 2 SiO_2 \cdot 4H_2O$ ; C-S-H) sobre los compuestos de AFt (c); se continúa la reacción del  $C_3A$  y/o  $C_2(A, F)$  produciendo largas varillas de AFt, del mismo modo se da la formación de la red C-S-H en el interior del grano hidratado (d); durante los primeros tres días, el  $C_3A$  reacciona con AFt presente en la capa, formando planos hexagonales (e); luego de 14 días, la red

de C-S-H se encuentra completamente desarrollada dentro del espacio de la esfera del grano; mientras que la red cristalina C-S-H externa, se vuelve más fibrosa (f).<sup>4,32,33</sup>

El proceso de hidratación es de suma importancia en la formación del concreto; este se obtiene al mezclar agua, cemento y agregados (áridos). El grado de hidratación del sistema cemento-agua tendrá un impacto directo sobre las propiedades físicas del concreto endurecido.<sup>34</sup>

La relación entre la permeabilidad del agua y la durabilidad del concreto depende de factores como la porosidad, la composición de la fase en la pasta y la interacción pasta-aditivo. Por lo tanto, se debe controlar la permeabilidad de la pasta de cemento, ya que garantiza la durabilidad de las estructuras de concreto.<sup>35</sup>

Concretos con alta durabilidad son obtenidos utilizando cantidades específicas de agua. Para la obtención de concreto con excelentes propiedades físicas, utilizando cementos tipo Portland, el coeficiente agua/cemento ( $w/c$ , por sus siglas en inglés) debe encontrarse entre  $0,1 < w/c < 0,5$ . Del mismo modo, el valor del cociente permite comprender el sistema poroso en las estructuras del concreto.<sup>37</sup>

En el sistema poroso del concreto, el radio máximo de poro continuo se define como el tamaño de poro que se produce en el máximo en la curva de distribución de poros. Este máximo en el radio en el sistema de poros disminuye, conforme aumenta el periodo del proceso de hidratación; debido a la formación de la capa de productos C-S-H entre los granos de cemento. En la figura 5, se muestra la relación entre el máximo de poros continuos y la permeabilidad.<sup>36</sup>

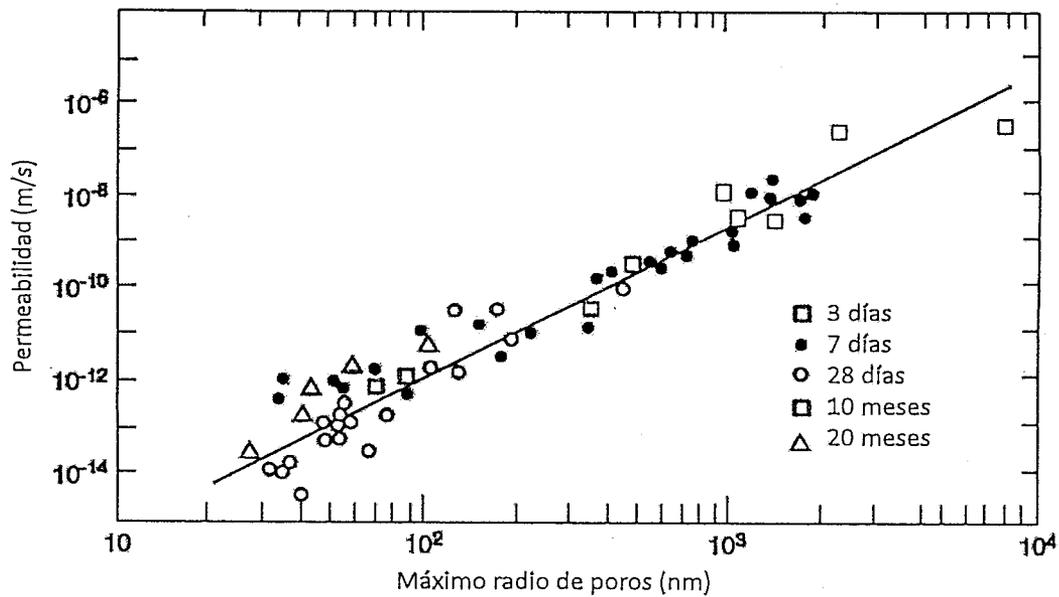


Figura 5. Relación entre el máximo de radio de poroso la permeabilidad del cemento endurecido a diversos periodos del proceso de hidratación.<sup>36</sup>

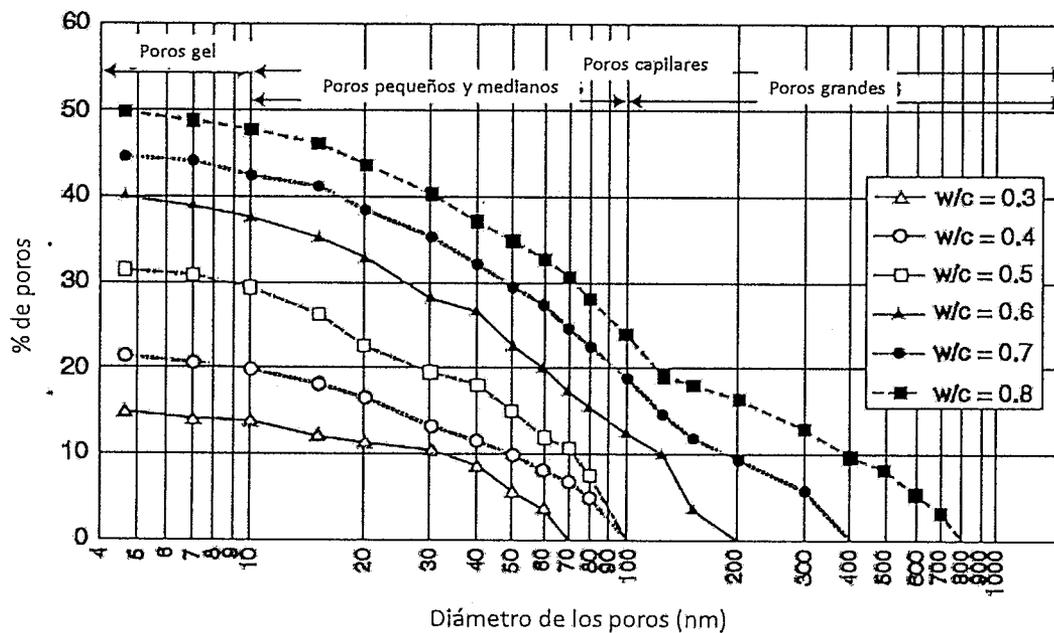


Figura 6. Efecto del coeficiente de agua/cemento en la porosidad del cemento tipo Portland, después de 28 días de endurecimiento.<sup>36</sup>

El efecto de la permeabilidad también se ha estudiado en función del coeficiente de agua/cemento, esta relación se muestra en la figura 6. La obtención de tamaño de poros pequeños y medianos, cuyo diámetro máximo es de 100 nm, se obtiene con el ajuste del coeficiente w/c a un valor menor a 0,5. El uso de una relación mayor a 0,5 produce poros grandes, cuyo diámetro máximo es cercano a los 1000 nm.<sup>37</sup>

## II. Corrosión química y desgaste físico del concreto.

Las estructuras de concreto deben cumplir a cabalidad las funciones para las cuales fueron construidas, dichos requisitos se evalúan con la durabilidad global del material. Se obtienen mezclas cementosas de excelente durabilidad al ajustar la relación de agua/cemento a un valor menor 0,5.

Bajo dicha relación de composición se obtiene una baja permeabilidad de la pasta endurecida, garantizando que el fenómeno de difusión de sustancias se dé con mayor dificultad. En caso donde la mezcla sea preparada con una relación w/c mayor a la establecida, es más probable que se lleven a cabo procesos de difusión por parte de sustancias que producen la alteración de las propiedades químicas y físicas del concreto endurecido.<sup>37, 38</sup>

Los fenómenos de corrosión química se presentan bajo estas últimas condiciones. Existen dos tipos de corrosión química en las estructuras de concreto, por un lado se tiene la corrosión interna, la cual se produce entre los componentes propios del concreto. A su vez, se tiene la corrosión de externa, la cual se produce por la interacción de los componentes internos con el medio ambiente; en este fenómeno el agua juega un papel fundamental.<sup>37</sup>

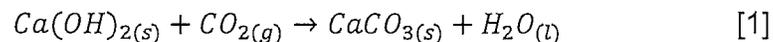
Según el tipo de contacto que posea el agua con un sistema en específico se puede clasificar como: agua químicamente ligada, agua físicamente ligada y agua libre. El agua químicamente ligada compone el 90 % de agua presente; en el cemento se encuentra dentro de las estructuras cristalinas en forma de hidratos.<sup>39,</sup>

El agua físicamente ligada, corresponde al agua adsorbida, esta se encuentra sobre el sistema de red cristalina del cemento, formando en los poros de menor diámetro una especie de gel. Finalmente, el agua libre, se encuentra en los poros más grandes, por lo tanto tiene la capacidad de fluir en el sistema de poros.  
39,40

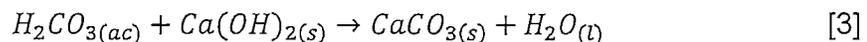
La presencia en grandes cantidades de esta última clase de agua provoca reacciones de expansión y descomposición de los hidratos, especialmente el C-S-H en las estructuras del concreto. Es importante mencionar que los procesos de corrosión química y física pueden presentarse de manera simultánea.<sup>13</sup>

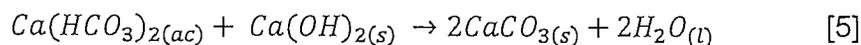
Desde un punto de vista físico, el agua libre provoca procesos de expansión térmica; los cambios en la densidad del agua generan un “estrés” en la estructura, dando la aparición de micro-fracturas. Este fenómeno es conocido como ciclo de congelamiento-deshielo y es común en zonas de climas marinos mediamente altitudinales.<sup>41,42</sup>

Del mismo modo, ocurre la lixiviación de los componentes del cemento, principalmente del hidróxido de calcio cristalino, provocando un aumento en la porosidad del concreto. Físicamente, se puede observar este fenómeno cuando se presenta la formación de estalactita en el exterior de la estructura de concreto. Este proceso se conoce como eflorescencia; el hidróxido de calcio lixiviado reacciona con el dióxido de carbono del ambiente y se da la formación de carbonato de calcio, tal como lo muestra la ecuación [1].<sup>43,44</sup>



También ocurre el fenómeno contrario, conocido como carbonatación; este ocurre cuando el dióxido de carbono se difunde dentro de la estructura. Este fenómeno se muestra en la serie de reacciones [2] a [4].<sup>45</sup>





Desde un punto de vista químico, existen diferentes tipos de corrosión que se clasifican de acuerdo a los siguientes criterios:

- Valor de pH: corrosión ácida o básica.
- Tipo de anión: sulfato, cloruro, multicomponente.
- Tipo de ambiente: agua de mar, agua dura, disoluciones de compuestos orgánicos, gases, entre otras.

Para efectos prácticos de este trabajo se comentarán brevemente aspectos fundamentales de la corrosión debido a la presencia de cloruros, sulfatos y medio ácido.

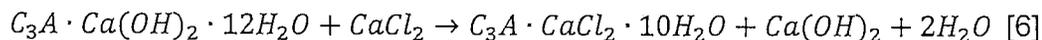
#### Corrosión del concreto por acción del ion cloruro

El efecto corrosivo del ion cloruro se debe principalmente a su rapidez de difusión, por lo que lleva a cabo con mayor facilidad mecanismos de destrucción en las estructuras de cemento.<sup>46</sup>

Los mecanismos de destrucción provocados por este ion perturban el equilibrio termodinámico en el concreto. Entre ellos se puede mencionar la disminución del pH, debido a que los grupos hidroxilos presentes en el cemento se disuelven y son desplazados fácilmente por los iones cloruro. Este fenómeno es de importancia en los concretos reforzados, donde se lleva a cabo la despasivación de la armadura.

47;48

También, ocurre el mecanismo de destrucción debido a la formación de compuestos producto de las reacciones del ion cloruro con los componentes básicos del concreto; el cloruro reacciona con el aluminato tricálcico produciendo una sal denominada sal de Friedel. Esta reacción se muestra en la ecuación [6]. (Esta ecuación se ejemplifica con una sal de cloruro de calcio).



La formación de esta sal se observa en la superficie externa de la superficie de concreto, afectando de manera negativa la durabilidad de la estructura.<sup>49,50</sup>

En altas concentraciones de iones cloruro, se ha encontrado la formación de diversas especies, como  $MgCl_2$ ,  $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ ,  $Mg_3Cl_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$  y la formación de un análogo de etringita ( $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$ ); la cristalización de estos compuestos químicos provocan la expansión del sistema poroso, dando lugar a la formación de micro-facturas en el concreto.<sup>51,52</sup>

Finalmente, se menciona un mecanismo de destrucción producto de la presión osmótica. Sin embargo, no existe suficiente evidencia científica que apoye esta teoría.<sup>53,54,55</sup>

#### Corrosión del concreto por acción del ion sulfato.

La corrosión producto del efecto del ion sulfato continúa siendo un proceso de alta complejidad, desde un punto de vista físico y químico. Se presentan efectos altamente agresivos de corrosión a concentraciones mayores de 1500 mg/L del ion sulfato.<sup>56</sup>

La complejidad del efecto de la corrosión por el ion sulfato incluyen múltiples procesos, como la formación etringita y yeso, la descomposición de la fase C-S-H a través de la descalcificación, la precipitación de brucita (principalmente cuando se utiliza sulfato de magnesio).<sup>57</sup>

Es importante mencionar que el grado de corrosión del ion sulfato dependerá de su contra ion. Los sulfatos de bario y plomo, poseen poca actividad corrosiva, debido a su baja solubilidad. Para el resto de cationes, el efecto corrosivo se muestra de acuerdo a la siguiente secuencia: calcio < sodio < magnesio < amonio.<sup>57</sup>

El sulfato de calcio reacciona sólo con los aluminoferratos y los compuestos AF<sub>m</sub> dando la formación de etringita. Mientras que, el sulfato de sodio reacciona con el hidróxido de calcio, dando la formación del yeso. Del mismo modo, se lleva a cabo lentamente el proceso de descalcificación.<sup>58,59</sup>

A su vez, el sulfato de magnesio produce la cristalización de serpentina y de brucita. La precipitación de estas fases de magnesio produce una disminución significativa de los iones hidróxido, produciendo una descalcificación de la fase CSH.<sup>60</sup>

Específicamente el ion sulfato, por fenómenos de migración, produce la formación en altas concentraciones de yeso y etringita; estas fases producen la expansión en el sistema poroso y consecuentemente la aparición de fracturas en las estructuras de concreto.<sup>60</sup>

### Corrosión del concreto por parte del medio ácido.

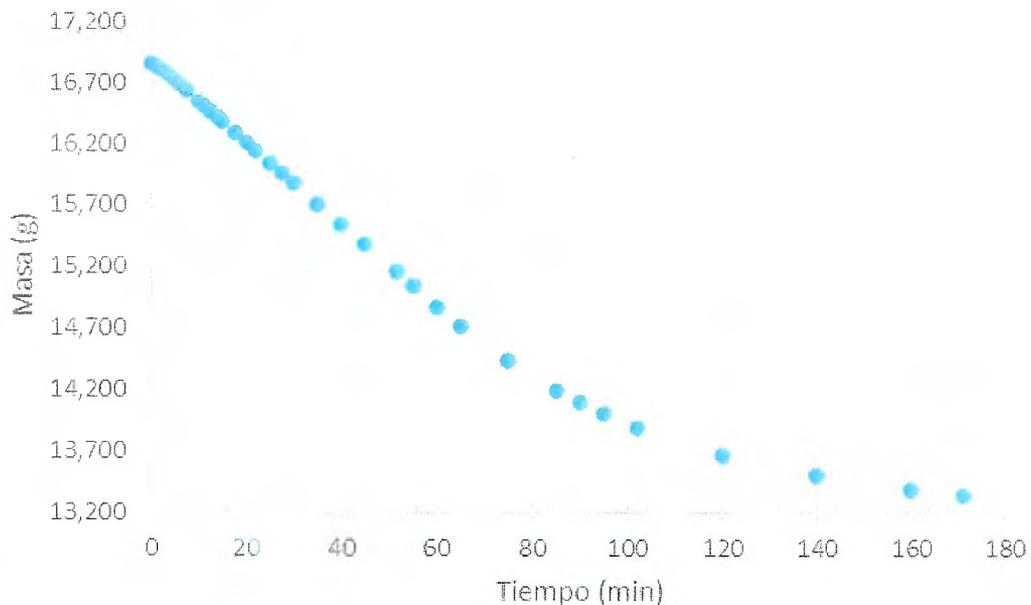
La interacción del medio ácido en las estructuras del concreto se presenta con las lluvias ácidas y efluentes industriales. Los ácidos provocan una disminución del pH en el cemento, el cual oscila entre 11 y 13 dependiendo de la cantidad de hidróxido de calcio presente. La disminución del pH conlleva a un incremento de la rapidez de corrosión del hierro presente en las estructuras de concreto reforzado.<sup>60</sup>

### III. Estudio cinético del secado de materiales porosos.

El secado es un proceso industrial, utilizado para controlar la cantidad de agua presente en diversos materiales, de acuerdo a parámetros específicos en normativas. Dicho proceso, consiste en la eliminación del agua líquida en un material poroso, al aplicar un flujo de calor constante o variable, así como corrientes de aire.<sup>61,62,63,64</sup>

Existe un modelo para explicar la cinética del proceso de secado, específicamente la desorción del agua sobre un material poroso. La normativa ASTM C127-15 establece que un material grueso sumergido en una disolución acuosa, durante un periodo de al menos 24 h, obtendrá un estado saturado superficialmente seco (ESSS). Conforme a la metodología establecida, el material se coloca sobre una superficie metálica o de vidrio y seguidamente se coloca en

una estufa de convección, o bien en una balanza de humedad a una temperatura constante. <sup>65,66,67,68</sup>



**Figura 7.** Curva de secado de una placa de cemento Cemex® hidratado hasta su ESSS.

El gráfico de la figura 7 se obtiene del conjunto de datos emparejados de masa y tiempo, a una temperatura específica; esta graficación corresponde a la forma común de una curva de secado; en la cual se observa tres etapas de diferente rapidez. Existe un período de pre-calentamiento, el cual no es considerado como parte de la curva de secado, dado que su presencia se debe a limitaciones experimentales del equipo utilizado. En las balanzas de humedad este periodo tarda entre los 3 y 5 minutos.

La primera etapa consiste en un período de secado constante; la pérdida de masa de agua se lleva a una tasa constante, puesto que la superficie del material se encuentra saturada por una película de agua continua y delgada. Se le considera como agua libre, ya que no se encuentra ligada química o físicamente al material.

En la segunda etapa, la rapidez de secado disminuye hasta que retorna a su condición de sequedad. Para separar el conjunto de datos de cada etapa se establece como criterio un coeficiente de correlación de Pearson mayor o igual a 0,999 para la etapa lineal de la curva de secado. La pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal para la primera etapa corresponde a un valor de pérdida de masa de agua en relación con el tiempo.<sup>70</sup>

Para cada valor de masa y tiempo, se determina una fracción de pérdida de agua relativa, como un valor del avance del secado en relación al tiempo, el cual se obtiene según la ecuación [7]:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad [7]$$

Donde,  $m_0$  es la masa de la placa de cemento superficialmente saturada y  $m_f$  es la masa de la placa de cemento seca. Utilizando la ecuación [7] se puede obtener una fracción de secado crítica ( $x_c$ ), punto en el cual se produce un cambio entre las rapidez de secado del material; la superficie continua de agua desaparece, debido a que no hay compensación en la pérdida de agua; la velocidad de flujo de agua dentro del material hacia la superficie no es igual a la rapidez de evaporación, dando comienzo a la evaporación del agua que se encuentra físicamente ligada en la superficie del material, esto conlleva a la formación de puntos húmedos.<sup>71,72</sup>

El valor de  $x_c$  se utiliza para caracterizar la porosidad dinámica del material; se ha establecido que, valores altos de  $x_c$  indican que la parte de secado de rapidez constante será mayor a la rapidez decreciente, esto señala una alta difusibilidad del agua a través del sólido.<sup>70</sup>

El proceso de secado se ralentiza después de la fracción de secado crítica; en este punto, la evaporación del agua puede realizarse bajo tres mecanismos: difusión simple, movimiento capilar de agua en los poros del sólido o una combinación de ambos.<sup>71, 72</sup>

El primer mecanismo refleja la difusión de Fick; en donde los flujos de masa se generan por gradientes de concentración; no contempla el efecto de la estructura del sólido en la difusión, por lo que es aplicable sólo a sólidos con poros de diámetro promedio de gran amplitud.<sup>71, 72</sup>

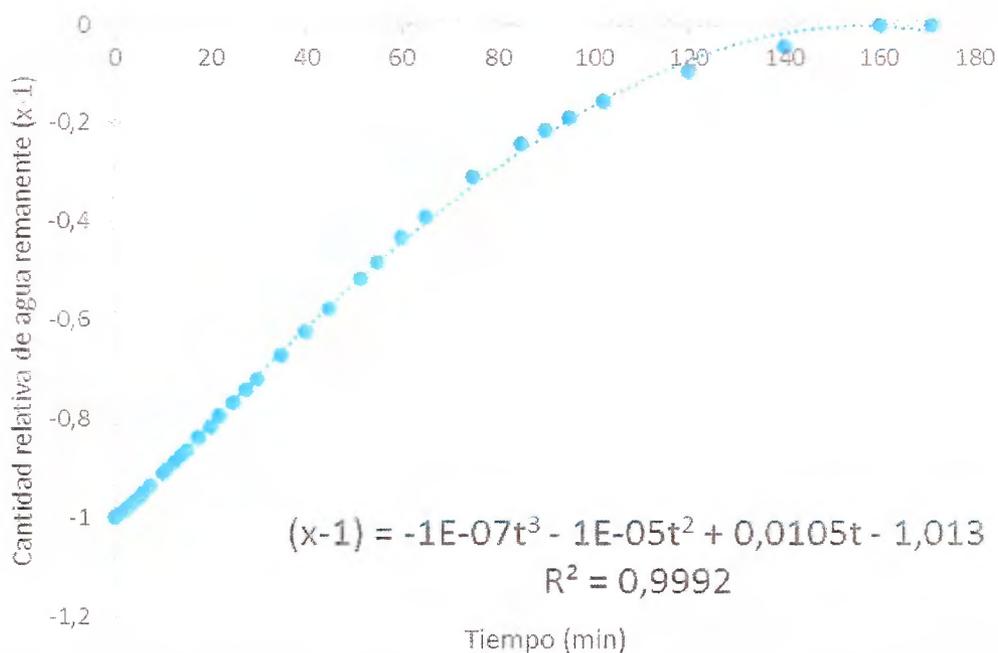
El segundo mecanismo se produce debido a la tensión en la interfase agua-sólido, la cual es responsable de la movilidad del agua desde el interior de los poros hasta la superficie. Este mecanismo se presenta en sólidos con poros de diámetro promedio pequeño y un sistema poroso amplio.<sup>71, 72</sup>

En la segunda sección de secado, es importante considerar la sinuosidad o tortuosidad, así como la constrictividad de los poros. El primero corresponde al cociente de la distancia de la trayectoria y el desplazamiento de un líquido desde dentro del material hasta la superficie, y el segundo es la relación entre el tamaño de los poros con el tamaño de las partículas que se desplazan en ellos.<sup>71, 72</sup>

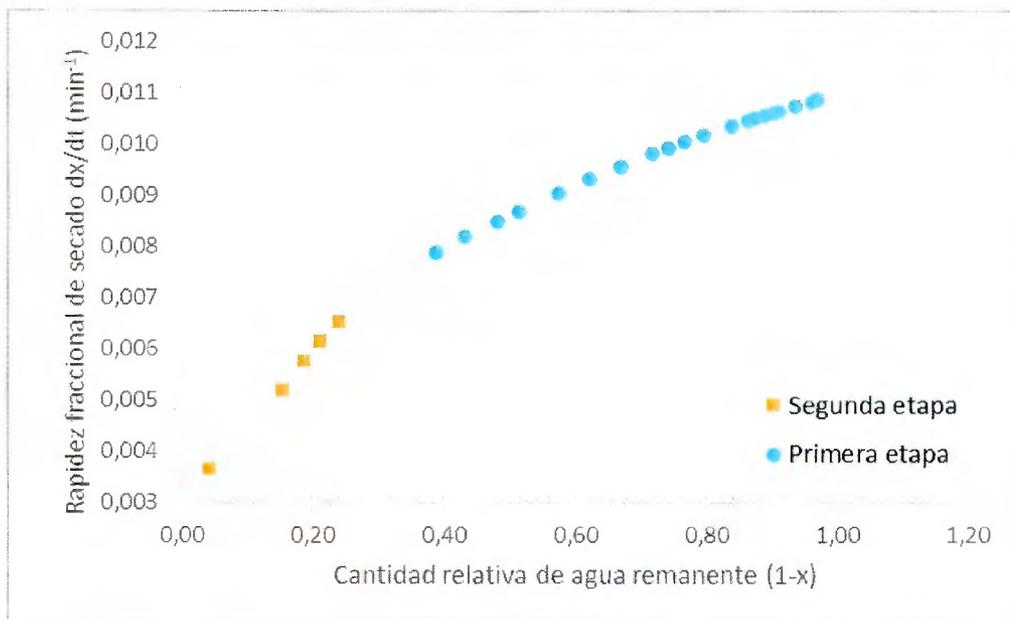
La tortuosidad, la porosidad y la constrictividad del material definen su permeabilidad, es decir, la capacidad que posee un material para permitir el flujo a través de su sistema poroso, pero sin alterar su estructura interna. De este modo, se puede establecer que entre mayor sea la porosidad y menor la tortuosidad, el material presentará una mayor porosidad dinámica.<sup>71, 72</sup>

La caracterización matemática del segundo proceso de secado se realiza con el análisis del perfil cinético. Se obtiene una rapidez fraccional de secado para cada conjunto de datos de masa y tiempo. Estos valores se obtienen al evaluar el tiempo (t) en la derivada de la ecuación de mejor ajuste para un polinomio de tercer grado del conjunto de datos de la cantidad de agua remanente en función del tiempo; dicha gráfica se muestra en la figura 8.

Seguidamente al graficar los valores de rapidez fraccional de secado vs la cantidad relativa de agua remanente se obtiene el perfil cinético de secado; el cual se muestra en la figura 9.



**Figura 8.** Cantidad de agua remanente en función del tiempo, para determinar la rapidez fraccional de secado.



**Figura 9.** Perfil cinético de secado de una placa de cemento Cemex ® hidratado hasta su ESSS.

La pendiente de la ecuación de mejor ajuste (figura 9) para la segunda sección de secado corresponde a la rapidez de secado, denotada como  $k_1$ . Esta rapidez se considera como una medición de la movilidad del agua, a través del sistema poroso. Este valor, junto con la fracción crítica de secado son descriptores de la supramolecularidad del material, ya que valores altos de  $x_c$  y  $k_1$  indican un sistema poroso amplio, con poca tortuosidad, alta permeabilidad y poca afinidad con el agua.<sup>69</sup>

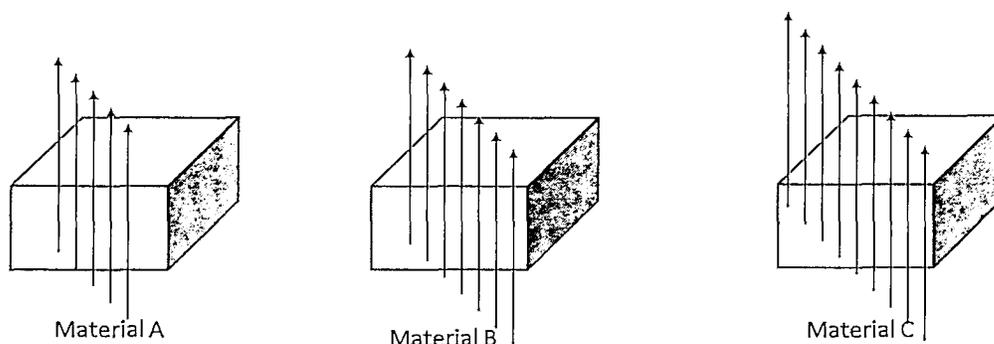
A partir de los valores de la rapidez de pérdida de masa con respecto al tiempo ( $dm/dt$ ) y la rapidez de secado en la segunda etapa se derivan valores cinéticos normalizados y de carácter extrapolable.

El área fluxional específica ( $\tilde{A}_{fluxional\ específica}$ ) es un valor cinético relacionado con la primera etapa de secado; dicho valor se obtiene al combinar matemáticamente el valor cinético  $dm/dt$  y la masa del material seco, de acuerdo con la ecuación [8]

$$A_{fluxional\ específica} \left( \frac{m^2}{kg} \right) = \frac{\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1\ min}{60\ s} \cdot \frac{1\ mmol\ H_2O}{18\ mg\ H_2O} \cdot \frac{11,37\ m^2\ s}{mmol}}{m\ (kg)} \quad [8]$$

En donde, el valor  $11,37\ m^2\ s$  corresponde a la pérdida rapidez de secado del agua pura para las condiciones experimentales utilizadas. (Balanza de humedad,  $50\ ^\circ C$ ).

El valor del área fluxional específica indica el área en la cual ocurre la transferencia de masa y permite la comparación de área igual de materiales de diversa índole, tal como se ilustra en la figura 10.

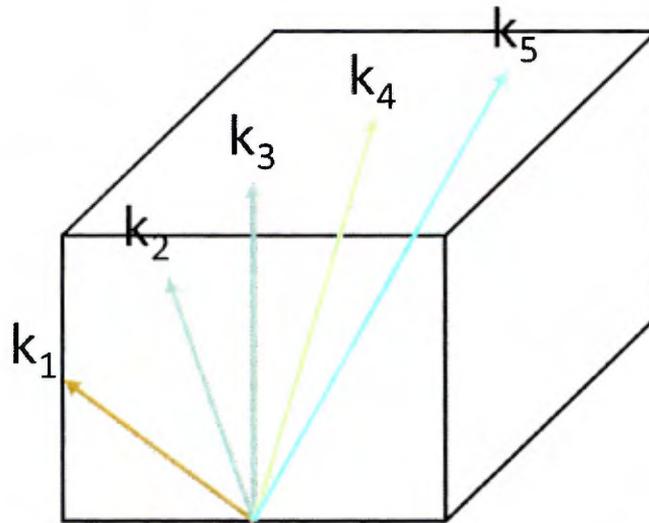


**Figura 10.** Interpretación del valor cinético de área fluxional específica.

A partir de la combinación matemática (ecuación 9) del valor cinético de la rapidez de secado para la segunda sección y el valor de pérdida de masa con el tiempo se obtiene el valor de rapidez normalizada por área fluxional ( $k_1/A_{fluxional}$ ).

$$\frac{k_1}{A_{fluxional}} \left( \frac{1}{m^2 s} \right) = \frac{K_1 \left( \frac{1}{min} \right) \cdot \frac{1 min}{60 s}}{\frac{dm}{dt} \left( \frac{mg H_2O}{min} \right) \cdot \frac{1 min}{60 s} \cdot \frac{1 mmol H_2O}{18 mg H_2O} \cdot \frac{11,37 m^2 s}{mmol}} \quad [9]$$

Este valor normalizado permite comparar la rapidez de secado de diversos materiales con un área definida, tal como se ilustra en la figura 11.



**Figura 11.** Interpretación del valor cinético de rapidez normalizada por el área fluxional.

Cabe destacar, la existencia una tercera etapa en el proceso de secado, pero es de corta extensión; la cual puede ser considera como parte de la segunda etapa sin afectar significativamente la determinación de los parámetros obtenidos. En dicha etapa la cantidad de agua remanente se desplaza hasta la superficie en forma de vapor.<sup>71, 72</sup>

Finalmente, se realiza la salvedad de que el método desarrollado en el Laboratorio de Biomasa, resulta ser un método para realizar comparaciones de la porosidad dinámica de sólidos. Los parámetros cinéticos, citados anteriormente, podrán sugerir una baja o alta porosidad dinámica de un material, pero carecen de utilidad si se toman valores absolutos.

## Metodología

Los experimentos realizados en este estudio se efectuaron en el Laboratorio de Biomásas de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. Para la determinación de los parámetros cinéticos de secado se siguió la metodología desarrollada por Ulate-Segura y Mata-Segreda y Puente-Urbina *et al.*<sup>65, 66</sup>

El cemento utilizado para la elaboración de este trabajo es de marca Cemex® para construcciones generales tipo UG-RTCR 383:2005. La celulosa en polvo y la fibra de algodón fueron suministradas por el Laboratorio de Biomásas de la Universidad de Costa Rica. La lignina se extrajo de la broza de café, dicho procedimiento estuvo a cargo del *M.Sc.* Carlos Vega Aguilar. La nanocelulosa del rastrojo de la piña (*Ananas comosus*) fue suministrada por Dr. José Roberto Vega Baudrit; la cual fue obtenida en el Laboratorio de Nanotecnología del Centro Nacional de Alta Tecnología de Costa Rica.

Las disoluciones utilizadas para simular la corrosión química fueron preparadas por la Proveeduría de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. Se utilizó una disolución de ion cloruro ( $0,0998 \pm 0,0009$ ) mol/L a partir del sólido de cloruro de sodio; una disolución de ion sulfato ( $0,0997 \pm 0,0009$ ) mol/L a partir del sólido de sulfato de sodio y una disolución de ácido nítrico ( $0,0989 \pm 0,0008$ ) mol/L.

Se utilizaron las balanzas de humedad marca Ohaus, modelo MB35 Halogen y MB35; placas UCR 372199, 328690 y 307506.

- I. Determinación de los valores cinéticos de secado de los materiales lignocelulósicos.

Se coloca una masa 10 g del material a evaluar en 150 mL de agua. Se deja en reposo durante 30 minutos; seguidamente se filtra al vacío, para retirar el exceso de agua hasta obtener su estado saturado superficialmente seco (ESSS). Para el caso del algodón, después del tiempo de reposo, se procede a retirar el exceso de agua mecánicamente, con ayuda de un papel toalla.

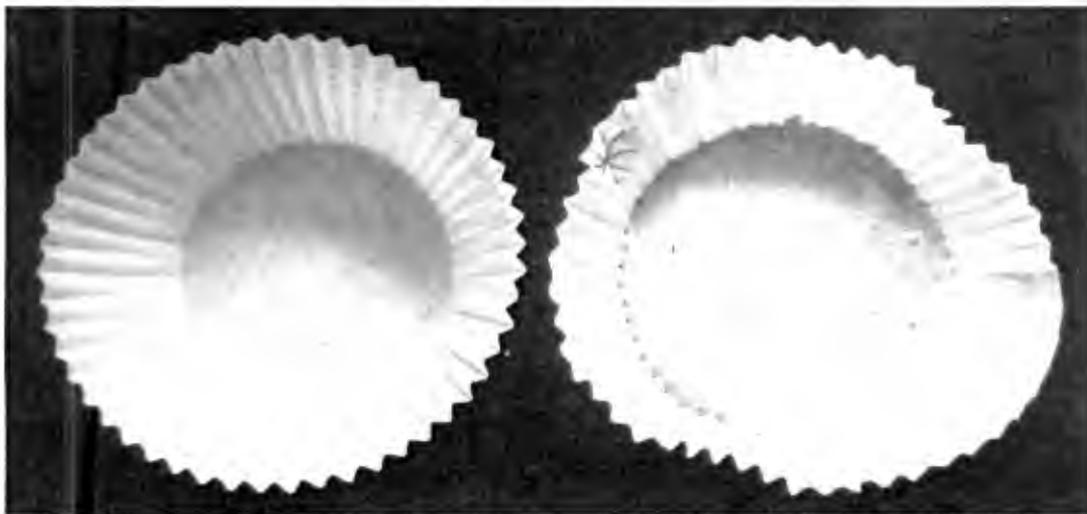
Sobre el plato de aluminio ( $72,4 \text{ cm}^2$ ) utilizado en la balanza de humedad, se coloca una masa de manera tal que cubriera el área total (la masa varía de acuerdo al material a utilizar).

Se registran los datos de tiempo y masa instantánea a intervalos convenientes para generar la curva de secado característica, a una temperatura de medición de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$

## II. Determinación de los valores cinéticos de secado de las muestras de ensayo de cemento con los diversos aditivos.

Se prepara una mezcla cementosa adicionando 90 g de cemento con 45 mL de agua; se le añade 0,1 % en masa de cada uno de los aditivos: nanocelulosa, celulosa en polvo, fibra de algodón o lignina. Del mismo modo, se prepara una mezcla de cemento cuyo contenido de polvo de celulosa es de 0,5 % y 1,0 %.

La construcción de las muestras de ensayo se realiza utilizando moldes para pastelillos, mostrados en la figura 9.



**Figura 12.** Moldes utilizados para la obtención de placas de cemento.

La mezcla cementosa se deja fraguar durante 24 h. Endurecido el cemento, se coloca la placa de cemento en 150 mL de agua y se deja reposar durante 30

minutos. Seguidamente, se extrae la placa del agua y se seca mecánicamente utilizando un papel toalla, para eliminar el exceso de agua superficial.

Se coloca la placa de cemento sobre el plato de aluminio; además se coloca debajo de la placa, trozos de cedazos de aproximadamente 25 cm<sup>2</sup>; para evitar la acumulación de agua entre la placa de cemento y el plato de aluminio.

Seguidamente se da inicio a la medición de las curvas de secado registrando datos de tiempo y masa instantánea a intervalos definidos, a una temperatura de medición de 50 °C.

El registro de masa y tiempo para las diversas placas de cemento con los aditamentos se realiza por quintuplicado, para obtener una variación de al menos 10 %.

- III. Determinación de los valores cinéticos de secado de las muestras de ensayo de cemento con los diversos aditivos para evaluar su efecto frente a la corrosión química.

Este ensayo se realiza de manera monoplicada. Para este ensayo se utilizan las placas de cemento con celulosa al 1,0 % y nanocelulosa 0,1 %, debido a que presentan las variaciones más significativas en los valores cinéticos de secado. Del mismo modo, se utilizan las placas de cemento sin ningún tipo de aditamento como material de control.

Las placas son sumergidas en 150 mL de cada disolución corrosiva, durante un lapso de 10 días. Transcurrido el tiempo, se extraen las placas y se realizan tres lavados con 50 mL de agua para eliminar cualquier residuo de las disoluciones simuladoras.

Cada placa se coloca en 150 mL de agua durante 15 min, para lograr la saturación completa de los poros. Sin embargo, se observa la presencia de burbujas, por lo que se decide extender el tiempo de reposa hasta 1 h.

Seguidamente se extraen las placas del agua, se secan mecánicamente utilizando un papel toalla. Se colocan sobre un plato de aluminio; junto con los trozos

de cedazo 25 cm<sup>2</sup>; para evitar la acumulación de agua entre la placa de cemento y el plato de aluminio.

Se inicia la medición de las curvas de secado registrando datos de tiempo y masa instantánea a intervalos establecidos, a una temperatura de medición de 50 °C.

#### IV. Análisis estadísticos de los resultados.

La incertidumbre asociada a los resultados se obtiene a partir de la repetibilidad de los datos. Se utiliza un nivel de significancia correspondiente a un 95 % de confianza asociado a la variabilidad del conjunto de datos, para ello se utiliza un factor de cobertura de  $k=2$ .

Para el análisis de los valores cinéticos de secado para cada placa con los aditamentos estudiados se aplicó una prueba t de student para la comparación de las medias experimentales. Es importante destacar, que las medias experimentales obtenidas para el cemento sin aditivo son utilizadas como un valor de referencia para la prueba estadística.

Para el análisis de los valores cinéticos de secado en relación con el contenido de celulosa, se aplicó la prueba estadística ANOVA de un factor, para analizar las varianzas de los resultados, con el fin de determinar si las variaciones significativas del conjunto de datos son el resultado del aumento en el contenido del aditivo.

## Resultados y discusión

Seguidamente se presentan los resultados de los valores cinéticos de secado de las placas de cemento de prueba; se analizan las variaciones en los valores cinéticos; a partir de los cuales se infieren las modificaciones en la porosidad dinámica del cemento.

Se excluyen de este apartado el análisis de los valores cinéticos de rapidez de pérdida de masa ( $\frac{dm}{dt}$ ), dado que se mantiene constante para todas las placas, sin presentar diferencias significativas.

Por lo tanto, para el material de prueba, la primera etapa del proceso de secado se encuentra acorde con el mecanismo propuesto; la rapidez de evaporación es constante, dado que se evapora la capa delgada que se encuentra en la superficie del material; dicha rapidez es independiente de la naturaleza de material.

### I. Análisis de los valores cinéticos de secado para los aditivos individuales.

Los resultados presentes en las tablas I y II corresponden a los valores cinéticos de secado obtenidos para la primera y la segunda etapa de los materiales utilizados posteriormente como aditivos. El análisis de estos valores permite observar la rapidez con la cual el agua fluye a través de ellos, y con ello evaluar la capacidad del aditivo como un agente hidrofílico o hidrofóbico dentro de las estructuras del cemento endurecido.

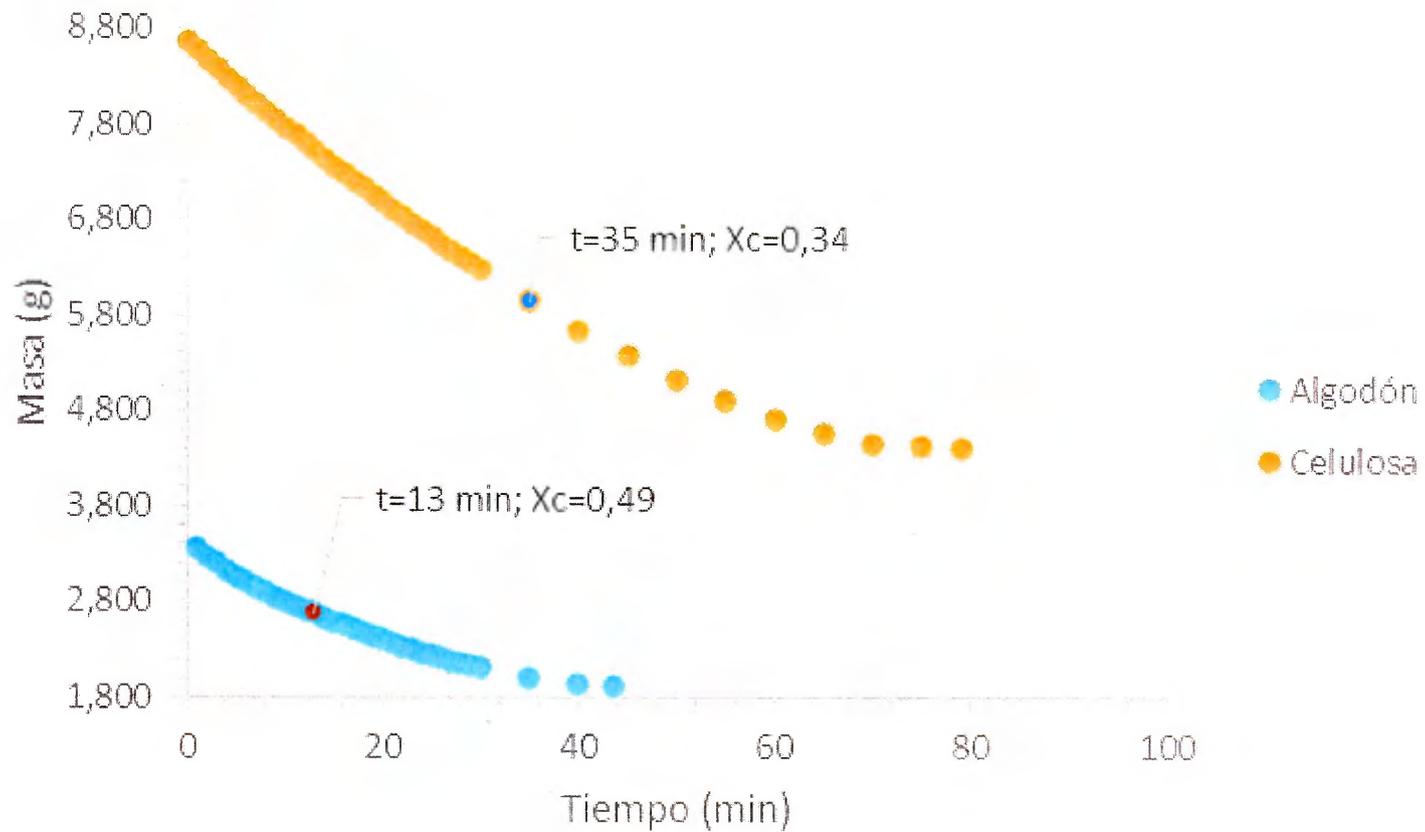
**Tabla 1.** Valores cinéticos característicos de la primera sección de secado de los materiales lignocelulósicos, determinados a 50 °C, en balanza de humedad.

| Material          | % Humedad | $X_c$         | $\bar{A}$ fluxional específica<br>( $m^2 kg^{-1}$ ) |
|-------------------|-----------|---------------|---|
| Fibras de algodón | (57 ± 3)  | (0,49 ± 0,02) | (287 ± 22)  |
| Celulosa en polvo | (42 ± 2)  | (0,34 ± 0,02) | (145 ± 14)  |

Los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad indican que el algodón tiene una mayor capacidad de retención de agua, en comparación con la celulosa. A pesar de que ambos materiales tienen igual composición química, la variación en la capacidad de retención se debe a su disposición física en la cual estos se encuentran; por un lado, las fibras de algodón se entrelazan, formando una red que permite una mayor capacidad para retener líquidos.

En relación con la fracción crítica de secado ( $x_c$ ), las fibras de algodón presentan un valor mayor en relación con el valor obtenido para la celulosa en polvo; indicando que la primera etapa de secado en las fibras de algodón ocurre en un menor tiempo, tal como se muestra en la figura 13; en la cual se indica el tiempo y el valor  $x_c$  donde ocurre el cambio entre las etapas de secado; para las fibras de algodón el tiempo de secado de la primera etapa es menor.

Del mismo modo, la fracción crítica de secado indica que los canales virtuales (por los cuales ocurre el flujo de vapor de agua) en las fibras de algodón son más amplios en comparación que los canales virtuales del polvo de celulosa. Esto se encuentra acorde con el valor obtenido del área fluxional específica para la muestra. Ambos valores indican que las fibras de algodón se secan con mayor rapidez, en comparación con el polvo de celulosa.



**Figura 13.** Curva de secado características de los materiales (algodón y celulosa); los puntos resaltados corresponden al tiempo donde ocurre el cambio en la rapidez entre la primera y la segunda etapa del proceso de secado.

En la tabla II, se muestra el resultado del valor cinético  $k_1/A_{\text{fluxional}}$ , para los materiales estudiados individualmente. El análisis de este valor cinético permite comprender el proceso de evaporación en la segunda etapa de secado, la cual se lleva a cabo dentro del material.

**Tabla 2.** Valor cinético característico para la segunda sección de secado de los materiales lignocelulósicos, determinado a 50 °C, en balanza de humedad.

| Material          | $k_1/A_{\text{fluxional}}$<br>( $\times 10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) |
|-------------------|--|
| Fibras de algodón | (7 ± 3)  |
| Celulosa en polvo | (2,0 ± 0,3)  |

Los resultados indican que la evaporación dentro del material ocurre a mayor rapidez para las fibras de algodón, a pesar de que estas poseen una mayor capacidad de retención de agua. Al secarse las fibras de algodón superiores, los canales virtuales se extienden y por lo tanto, la difusibilidad del agua aumenta.

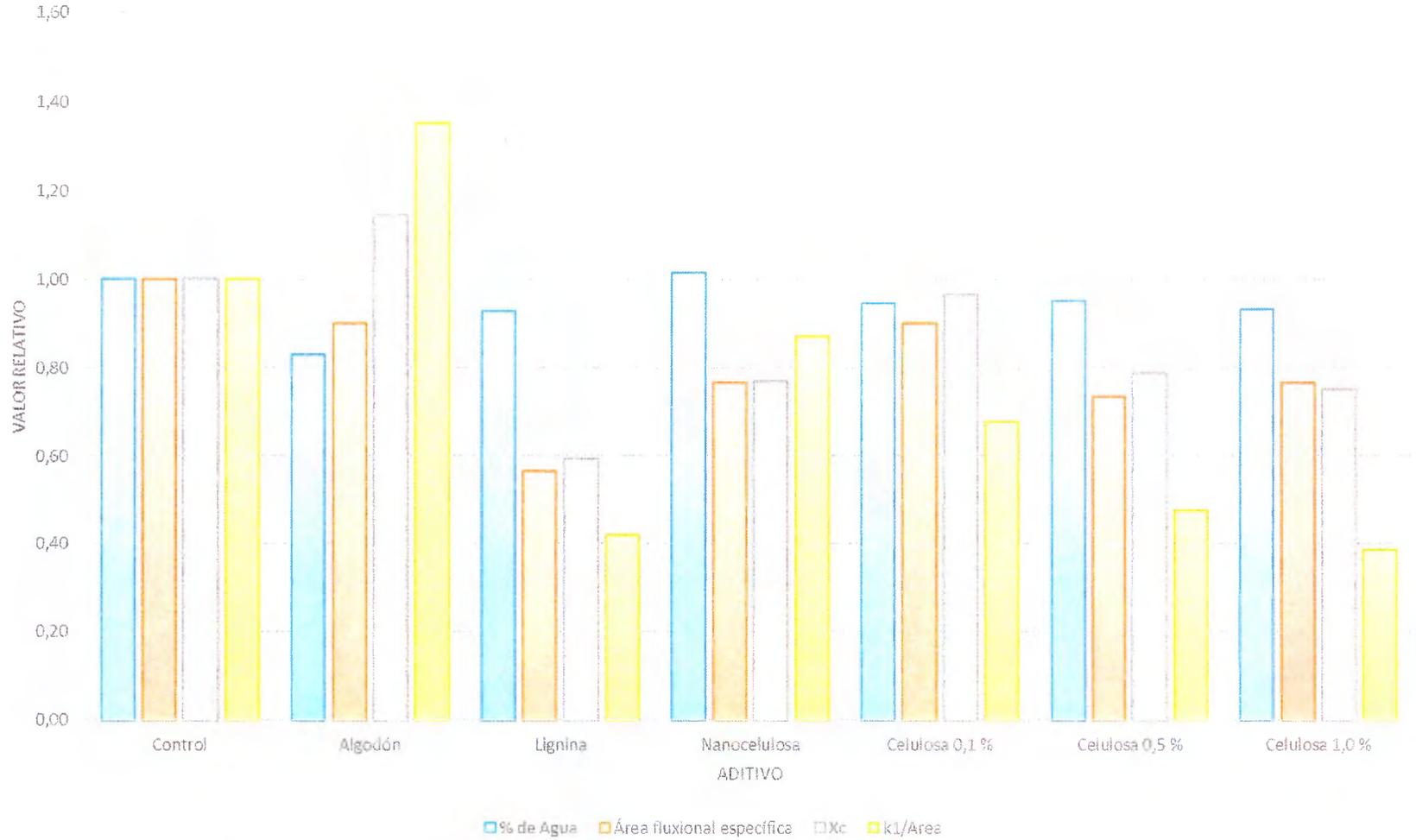
Caso contrario ocurre con el polvo de celulosa; la rapidez de secado en la segunda etapa es menor. Conforme el polvo de celulosa se seca, se da un empaquetamiento de las partículas superiores, provocando una disminución en la rapidez de difusión del vapor de agua hacia el exterior, debido a la disminución en la extensión de los canales virtuales.

Este comportamiento se encuentra acorde con los resultados obtenidos de los valores de la fracción crítica de secado para cada material, ya que se establece que conforme el valor de  $x_c$  aumenta, el material se considera más poroso.

Seguidamente, se analizan los valores cinéticos de secado para las muestras de cemento de prueba con cada uno de los aditamentos seleccionados.

**Tabla 3.** Valores cinéticos característicos de las muestras de cemento endurecido de prueba, con los aditamentos seleccionados, determinados a 50 °C, en balanza de humedad.

| Aditivo                 | Porcentaje de Agua a saturación(%) | Área fluxional específica<br>( $m^2 kg^{-1}$ ) | Xc              | k1/Área<br>( $\times 10^{-4} m^{-2} s^{-1}$ ) |
|-------------------------|------------------------------------|--|-----------------|---|
| Control                 | (22,3 ± 0,8)                       | (30 ± 2)                                       | (0,28 ± 0,03)   | (3,1 ± 0,2)                                   |
| Algodón                 | (18,5 ± 0,7)                       | (27 ± 1)                                       | (0,32 ± 0,02)   | (4,2 ± 0,3)                                   |
| Lignina                 | (20,7 ± 0,2)                       | (17,0 ± 0,8)                                   | (0,166 ± 0,008) | (1,3 ± 0,1)                                   |
| Nanocelulosa            | (22,6 ± 0,9)                       | (23 ± 1)                                       | (0,215 ± 0,009) | (2,7 ± 0,1)                                   |
| Celulosa<br>0,1 % (g/g) | (21,1 ± 0,7)                       | (27 ± 1)                                       | (0,27 ± 0,02)   | (2,1 ± 0,1)                                   |
| Celulosa<br>0,5 % (g/g) | (21,2 ± 0,7)                       | (22,0 ± 0,8)                                   | (0,22 ± 0,02)   | (1,48 ± 0,09)                                 |
| Celulosa<br>1,0 % (g/g) | (20,8 ± 0,2)                       | (23 ± 1)                                       | (0,21 ± 0,02)   | (1,2 ± 0,1)                                   |



**Figura 14.** Variación de los valores cinéticos relativos, según el tipo de aditivo añadido.

Los valores recopilados en la tabla III y normalizados en la figura 14, muestran una disminución en la cantidad de agua absorbida cuando el material se encuentra en su estado saturado. Los porcentajes de agua son significativamente menores cuando el aditivo presente es algodón, lignina y celulosa en polvo, respectivamente. Sin embargo, los valores del área fluxional específica y la fracción crítica de secado varían según cada tipo de aditivo.

Cuando el aditivo presente es algodón, la fracción crítica de secado indica una extensión en la primera etapa de secado, en la cual la evaporación del agua ocurre en la superficie del material. A su vez, el valor del área fluxional específica indica una menor área de secado.

Contrariamente, bajo la presencia de lignina; se observa la disminución de la fracción crítica de secado, indicativo de una reducción en el periodo de secado de la primera etapa y una disminución en la porosidad dinámica. Es posible que la supramolecularidad de la lignina (el entrecruzamiento de los polifenoles constituyentes que conforman dicha macromolécula) la convierta en una especie de obstáculo para la movilidad del agua en el sistema (efecto obstructivo), este fenómeno se presenta comúnmente en las paredes celulares en las plantas.<sup>73</sup>

Para el caso de las placas de cemento con el aditivo de nanocelulosa y de celulosa en polvo (este último con variaciones en sus contenidos) se observa una disminución significativa en el valor de la fracción crítica de secado. A su vez, se observa una disminución del valor del área fluxional específica, sin embargo, no es significativa en comparación con los otros dos aditivos discutidos anteriormente.

En estos casos, la primera sección de secado es más corta y el sistema poroso es más reducido. Esto se debe principalmente al tamaño de las partículas de la celulosa, así como a la cantidad del contenido de estas, que provoca una mayor retención del agua y por lo tanto una disminución en la difusibilidad del agua.

Cabe destacar, que el valor de la fracción crítica de secado y el valor del área fluxional específica de las placas de cemento con nanocelulosa son iguales que los valores para las placas cuyo contenido de celulosa es de 0,5 % y 1,0 % (en masa).

A partir de los resultados del valor de  $k_1/A_{fluxional}$  se analiza la rapidez del proceso de secado en su segunda etapa, para cada aditivo en específico.

Nuevamente, los resultados de dicho valor varían de acuerdo con el aditivo presente en el cemento endurecido.

Con la presencia de las fibras de algodón, se observa un aumento del valor  $k_1/\dot{A}_{fluxional}$ , indicando un incremento en la rapidez de secado dentro del material, es decir, un aumento de la difusibilidad del agua dentro de la matriz. Mientras que, con la presencia de lignina y de nanocelulosa, el proceso se ralentiza, es decir, ocurre una disminución en la difusibilidad del agua dentro del material. Asimismo, se puede observar que, para el polvo de celulosa, sólo cuando el contenido es superior a 0,5 % (en masa) se observa una disminución de este valor. Dichos resultados se encuentran acordes con el análisis anterior de la fracción crítica de secado, desde un punto de vista microscópico.

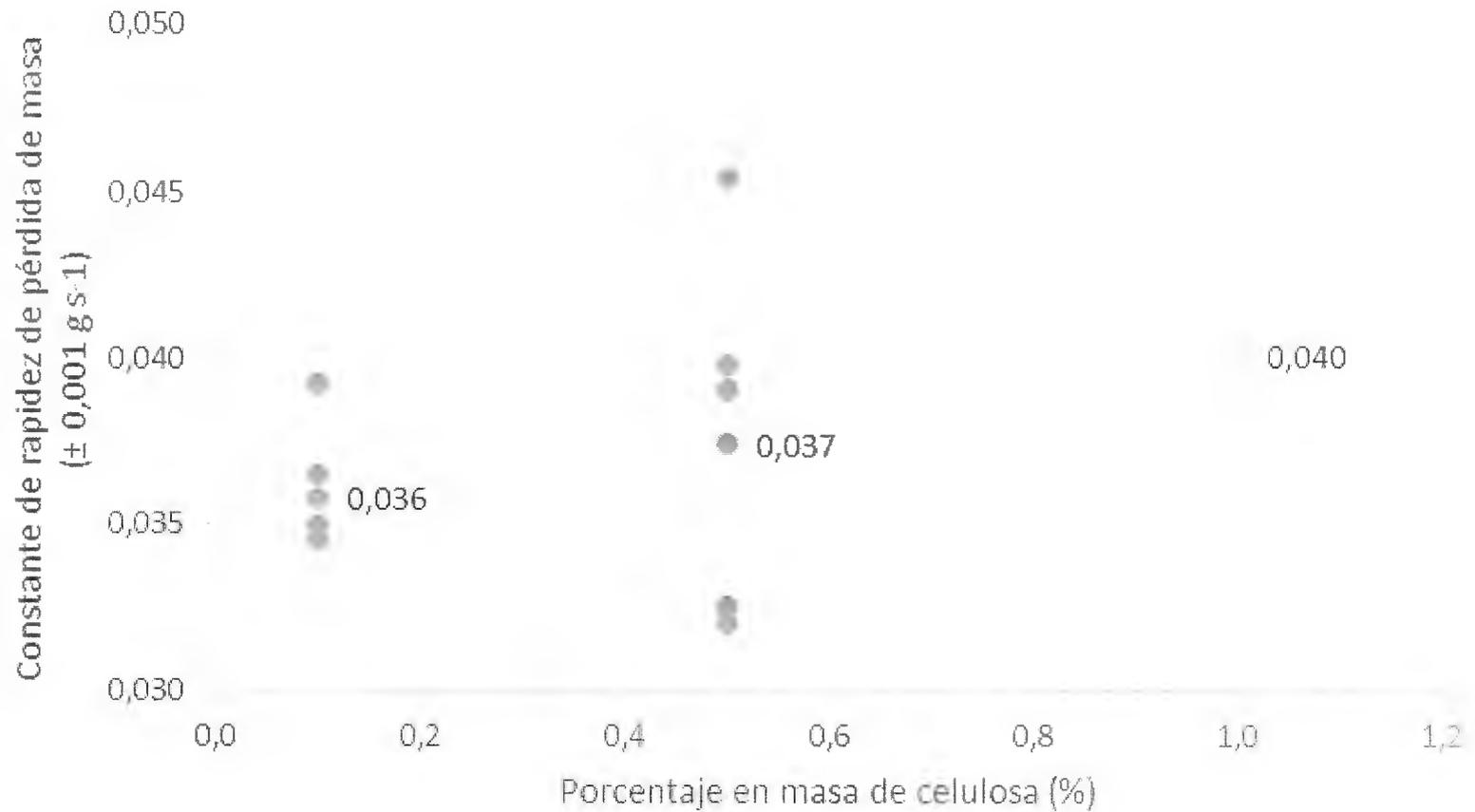
## II. Efecto de la variación de la concentración de celulosa sobre la porosidad dinámica del cemento.

La evaluación del efecto de la cantidad de contenido del aditivo sólo se realizó con el polvo de celulosa, en una variación de 0,1 %; 0,5 % y 1,0 % en masa, puesto que el máximo permitido de aditivos en mezclas cementosas es de 2 %.<sup>35</sup>

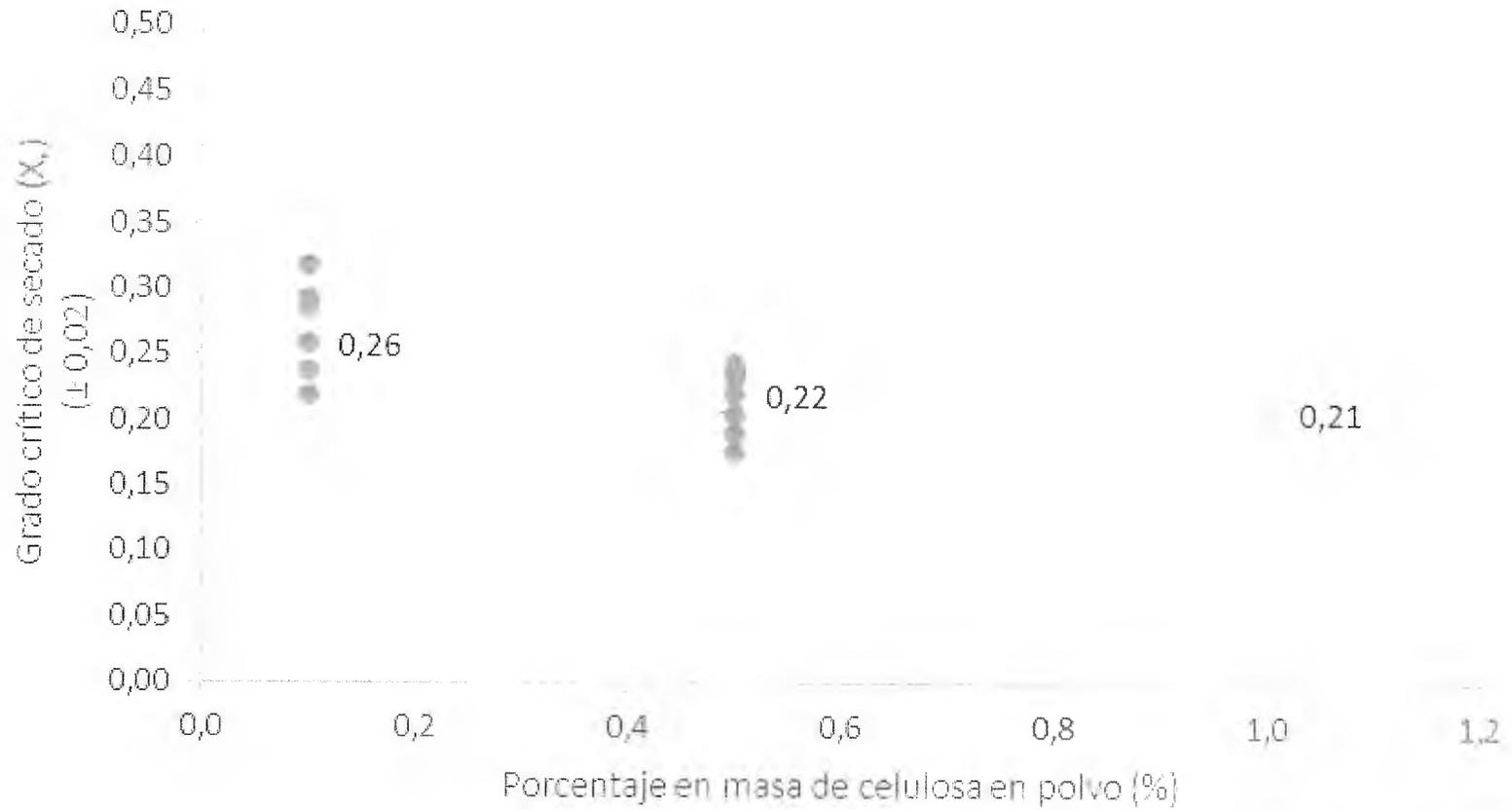
Los resultados presentes en las gráficas de las figuras de la 15 a la 18, corresponden a la relación de cada valor cinético de secado en función de la cantidad del aditivo adicionado. Las figuras 15, 16 y 17 corresponden a los valores característicos de la primera etapa de secado. Mientras que, la figura 18 corresponde al valor para la segunda etapa de secado en el material de estudio.

A partir del comportamiento de los resultados mostrados en la figura 15, se establece que la pérdida de masa de agua no varía significativamente en función de la cantidad de aditivo añadido. Los resultados muestran concordancia con lo establecido para el mecanismo de secado en la primera sección del proceso; la invariancia en este valor cinético indica que independientemente del contenido del aditivo en el material o las características físicas del material, la rapidez de evaporación del agua es igual, debido a que esta se encuentra superficialmente en el material como una capa delgada y continua.

En relación con los valores obtenidos para la fracción crítica de secado, mostrados en la figura 16, existen diferencias significativas de acuerdo al contenido de polvo de celulosa añadido. Es decir, bajo la presencia de incremento del aditivo, el valor de la fracción crítica de secado disminuye. En este caso, se observa que a partir de un contenido superior al 0,5 %, de masa de aditivo, ocurre una disminución el valor del  $x_c$ . Los resultados indican que al aumentar del contenido del aditivo ocurre una disminución de la porosidad dinámica del sistema; lo que conlleva a una disminución de la movilidad del agua (disminución en la difusibilidad del agua).



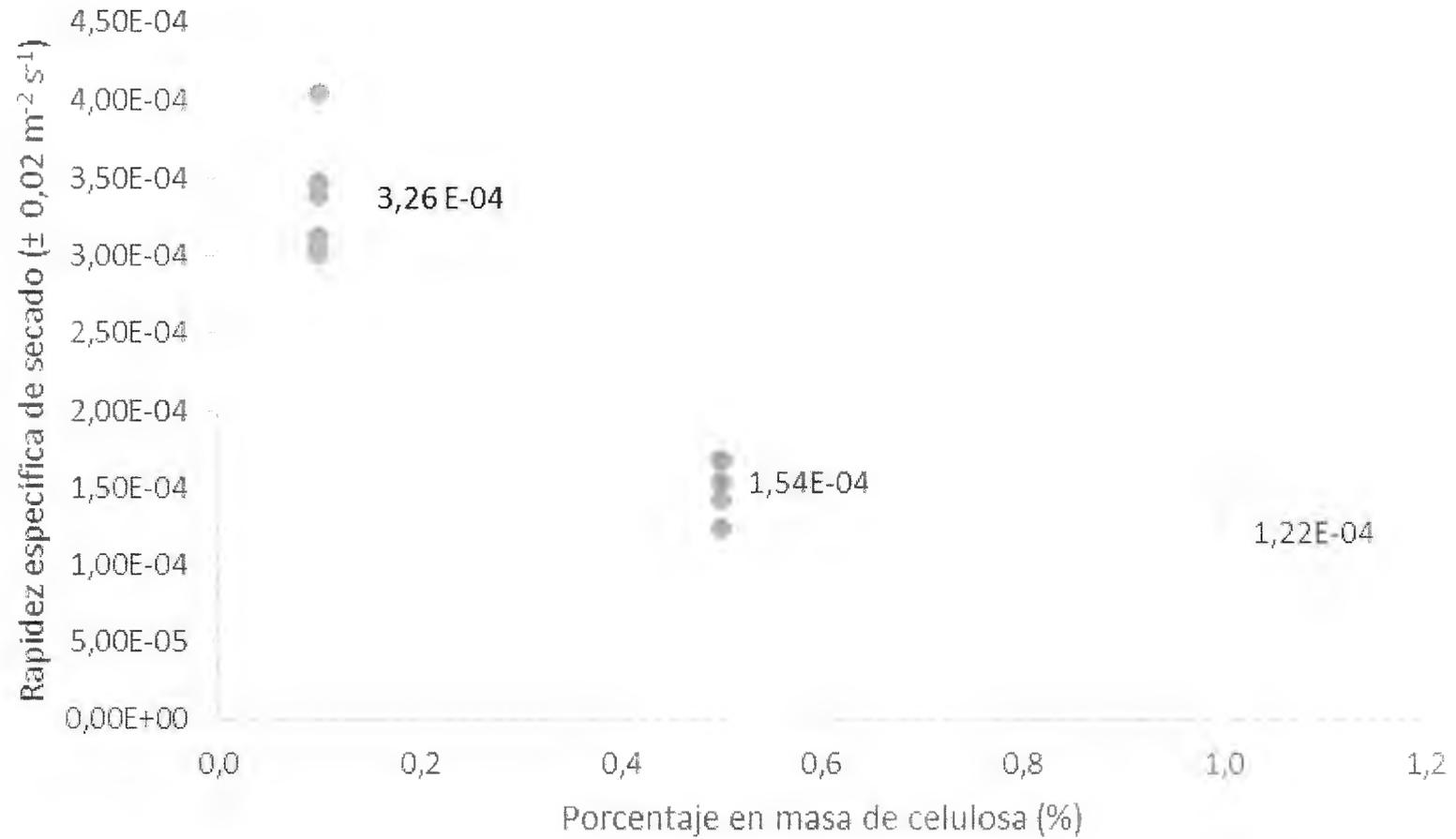
**Figura 15.** Variación de la constante de rapidez de pérdida de masa de agua en función del porcentaje de celulosa añadido, para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del cemento, determina a 50 °C, en balanza de humedad.



**Figura 16.** Variación de la fracción crítica de secado en función del contenido de celulosa añadido, para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del cemento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad.



**Figura 17.** Variación del área fluxional específica de secado en función del contenido de celulosa añadido a la placa de cemento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad.



**Figura 18.** Variación de la rapidez específica de secado en función del contenido de celulosa añadido para evaluar el cambio en la porosidad dinámica del ceento, determinada a 50 °C, en balanza de humedad.

Los resultados en la figura 17 corresponden a la variación del área fluxional específica de secado con la cantidad de aditivo añadido. Se observa que a contenidos mayores a 0,5 % en masa de celulosa, el área superficial de secado específica disminuye, es decir, la porosidad dinámica de una superficie establecida disminuye y el efecto del agua libre es menor; el aumento de la cantidad de aditivo presente modifica los canales estructurales del sistema poroso.

Tal como se muestra en la figura 18, con un aumento en el contenido del aditivo se observan variaciones significativas de los valores de la rapidez asociada a la segunda etapa del secado. Es decir, a contenidos mayores a 0,5 % en masa del polvo de celulosa, la rapidez de evaporación del agua dentro del material disminuye. Estos resultados se encuentran acordes con la variación obtenida para la fracción crítica de secado (Figura 16), de la cual se deduce que el sistema poroso disminuye y por ende la difusibilidad del agua.

III. Variación de la porosidad dinámica del cemento en presencia de disoluciones acuosas.

El análisis de la variación de la porosidad dinámica del cemento, en presencia de disoluciones acuosas, se realizó solamente sobre tres parámetros: la fracción crítica de secado, la rapidez de secado entre el área fluxional y el área fluxional específica.

**Tabla 4.** Valores de la fracción crítica de secado para muestras de cemento de prueba, obtenidos después del tratamiento corrosivo.

| <b>Disolución</b>        | <b>Cemento<br/>(± 0,06)</b> | <b>Nanocelulosa 0,1 %<br/>(± 0,03)</b> | <b>Polvo Celulosa 1,0 %<br/>(± 0,05)</b> |
|--------------------------|-----------------------------|--|--|
| <i>Control</i>           | 0,28                        | 0,22                                   | 0,21                                     |
| <i>Ácido clorhídrico</i> | 0,52                        | 0,36                                   | 0,37                                     |
| <i>Cloruro de sodio</i>  | 0,47                        | 0,38                                   | 0,46                                     |
| <i>Sulfato de sodio</i>  | 0,52                        | 0,31                                   | 0,33                                     |

Los resultados del Tabla 4 corresponden a los valores de la fracción crítica de secado para las placas de cemento de prueba. Se observa un aumento en la fracción crítica de secado, indistintamente de la disolución de prueba y/o el aditivo añadido. Sin embargo, la variación es menor entre los valores de las placas de prueba de cemento cuyo aditivo es celulosa y nanocelulosa, respectivamente. Es decir, el efecto de estos aditivos sobre la porosidad dinámica del cemento se mantiene, incluso en condiciones corrosivas.

**Tabla 5.** Valores de la rapidez de secado de la segunda etapa normalizada por el área fluxiona ( $k_1/A_{fluxional} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), para muestras de cemento de prueba, obtenidas después del tratamiento corrosivo.

| <b>Disolución</b>        | <b>Cemento</b><br>( $\pm 0,2 \times 10^{-4}$ ) | <b>Nanocelulosa 0,1 %</b><br>( $\pm 0,04 \times 10^{-4}$ ) | <b>Polvo Celulosa 1,0 %</b><br>( $\pm 0,03 \times 10^{-4}$ ) |
|--------------------------|--|--|--|
| <i>Control</i>           | 7,2  | 2,70   | 3,10   |
| <i>Ácido clorhídrico</i> | 7,4  | 3,70   | 1,84   |
| <i>Cloruro de sodio</i>  | 0,1  | 4,37   | 1,63   |
| <i>Sulfato de sodio</i>  | 1,2  | 2,88   | 1,95   |

Los valores mostrados en la Tabla 5 corresponden al valor cinético de la rapidez de la segunda etapa normalizada, después del tratamiento químico. En general, se obtiene distintas variaciones, independientemente de la disolución de prueba y el aditivo añadido. Para el caso de las placas de cemento de control, se observa una invariación en condiciones ácidas, mientras que, ante la presencia de los iones cloruro, sodio y sulfato se observa una disminución drástica de la rapidez de evaporación en la segunda etapa de secado.

En las placas de cemento de prueba con el aditamento de nanocelulosa se observa que bajo la presencia de los iones sulfato y sodio la rapidez de secado dentro del material disminuye. A su vez, bajo la presencia de los iones de hidronio, nitrato, sodio y cloruro se observa un aumento de la rapidez de secado dentro del material.

Finalmente, para las placas de cemento con el aditamento de celulosa en polvo, bajo las tres condiciones corrosivas se observa una disminución de la rapidez de secado en el interior del sistema poroso.

En aquellos casos, en los cuales se observa una disminución del valor cinético, se infiere que la difusibilidad del agua disminuye. Es posible establecer que las variaciones de este valor cinético se deben a razones químicas, debido a los

efectos corrosivos y el posterior proceso de curado del cemento endurecido. Sin embargo, se observa que los cambios son significativamente menos en las placas de cemento que poseen el aditivo de origen renovable. Por lo tanto, se infiere que la presencia de esta clase de aditivo minimiza o merma el efecto corrosivo de los iones en disoluciones acuosas.

**Tabla 6.** Valores del área fluxional específica ( $A_{\text{fluxional específica}} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) para muestras de cemento de prueba, obtenidos después de un tratamiento corrosivo.

| <b>Disolución</b>        | <b>Cemento<br/>(<math>\pm 2</math>)</b> | <b>Nanocelulosa 0,1 %<br/>(<math>\pm 2</math>)</b> | <b>Celulosa 1,0 %<br/>(<math>\pm 0,8</math>)</b> |
|--------------------------|---|--|--|
| <i>Control</i>           | 30                                      | 23   | 23,0   |
| <i>Ácido clorhídrico</i> | 26                                      | 16   | 19,8   |
| <i>Cloruro de sodio</i>  | 20                                      | 14   | 19,0   |
| <i>Sulfato de sodio</i>  | 23                                      | 13   | 20,0   |

En el caso del valor de área fluxional específica, cuyos resultados se muestran en el Tabla 6, se observa una disminución para uno de los aditivos en comparación con el valor de control. En este caso, el efecto del aditivo de celulosa, no es significativo; ya que para el valor del área fluxional específica después de las condiciones de corrosión química, este debe permanecer invariable. Es decir, el área de secado superficial deberá mantenerse. Para las placas de cemento de control y con el aditivo de nanocelulosa se evidencia una variación en dicho valor. Sin embargo, dichas variaciones se atribuyen al efecto corrosivo de los diversos iones.

## Conclusiones

Los valores cinéticos de secado se determinaron utilizando la metodología planteada para placas de cemento de prueba con diversos aditamentos. Según los resultados obtenidos, sucede un cambio (aumento o disminución) de los valores de fracción crítica de secado, rapidez de secado, área fluxional específica, significativamente mayores para las placas de cemento con el aditamento de la nanocelulosa y de lignina.

La ralentización debido a la presencia de la nanocelulosa es debido a que esta encuentra acorde con el tamaño (escala nanométrica) del poro promedio en el cemento. Mientras que, la lignina funcionaría como un impedimento físico para la movilidad del agua dentro de los canales, debido a su supramolecularidad.

Sucede una disminución en el valor en la fracción crítica de secado conforme aumenta el contenido de polvo de celulosa; la presencia del aditivo modifica la porosidad dinámica del sistema del cemento endurecido. A su vez, con el aumento en la cantidad de aditivo ocurre una disminución en la rapidez de secado dentro del material, es decir, la difusibilidad del agua dentro del material disminuye.

Se presentan variaciones en los valores cinéticos de secado según el tipo de disolución utilizada para el tratamiento corrosivo y el tipo de aditamento presente en la placa de cemento. La fracción crítica de secado aumenta independientemente del aditivo y la disolución, indicativo la extensión en el periodo de la primera etapa de secado y un aumento en la porosidad dinámica del sistema. A su vez, la rapidez en la segunda etapa de secado presenta diversas variaciones, sin embargo, en su mayoría se observa una disminución en dicho valor, lo cual indica una disminución en la movilidad del agua.

La variación de los valores cinéticos en las pruebas de corrosión son menores para aquellas placas que poseen el aditivo seleccionado. Por lo tanto, se infiere que la presencia del aditivo merma o minimiza el efecto anticorrosivo de los iones presentes en la disolución acuosa.

A partir de los resultados globales de los ensayos realizados, se concluye que los aditivos de origen renovable modifican significativamente la porosidad del

cemento endurecido. Esta modificación dependerá del tipo de aditivo, la cantidad presente y el ambiente en el cual se encuentre el cemento endurecido.

Se recomienda la evaluación de adición de residuos biomásicos brutos disponibles a escala nacional, a una concentración igual o superior (5 %). Del mismo modo, evaluar cambios en variables físicas, específicamente la resistencia de rotura del material endurecido. Principalmente, porque elimina el proceso de tratamiento químico o físico para obtener los aditivos utilizados en este estudio. Se recomienda el uso de residuos biomásicos de tipo fibroso, dado que se ha encontrado evidencias de mejora en los valores de parámetros mecánicos establecidos.

Asimismo, se deben mejorar aspectos de la reproducibilidad en la evaluación de los parámetros cinéticos de secado en condiciones de corrosión. Así como, realizar la comparación de aditivos comunes, concretamente aditivos impermeabilizantes, para encontrar ventajas y desventajas de los aditivos biomásicos.

## Bibliografía

---

- 1 Hill, Donald. *A History of Engineering in Classical and Medieval Times*; Routledge: New York, 1984, p.106.
- 2 Robert G. Blezard. *The History of Calcareous Cements*. 4th ed. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004. 1-24.
- 3 Bogue, R.H. *The Chemistry of Portland Cement*. Reinhold Publ. Corp: New York, 1955
- 4 Majumdar, A.J. *Trans. Brit. Cer. Soc.* **1965**, 64 (2), 105.
- 5 Welch, J.H. *The Chemistry of Cements*. Academic Press: London, 1964. p. 49.
- 6 Statista <http://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/> Consultado el día 5 de julio de 2016
- 7 Calderón, C *et all.* Estadísticas del Comercio Exterior Costa Rica. Promotora del Comercio Exterior de Costa Rica: San José, 2012.
- 8 Worrel, E.; Price, L.; Martin, N.; Hendriks, C.; Ozawa, L. *Annu. Rev. Energy Environ.* **2001**, 26, 303-329.
- 9 Imbabi, M.; Carrigan, C. McKenna. *International Journal of Sustainable Built Environment.* **2012**, 1, 194-216.
- 10 Civil Engineering Dictionary Application <http://www.aboutcivil.org/concrete-technology-admixtures.html#ad> Consultado el día 5 de julio del 2016.
- 11 American Water Works Association Research Foundation. *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*. 2da Ed. 1996. Denver, Estados Unidos.
- 12 MacLaren, D. White, M. J. *Chem Ed.* **2003**, 80 (6), 633-635.
- 13 Girard, J. Precast Concrete Countertops. 2005. North Carolina. Disponible en: <http://www.concretetopinstitute.com/survey-of-sealer-options-for-concrete-countertops/>
- 14 Goodwin, P. Frantz, G. *Protection of reinforcement with corrosion inhibitors, phase II*. University of Connecticut: Estados Unidos. 2000.
- 15 Najduchowska, M., Pichniarczyk, P. *Cement Wapno Beton.* **2010**, 77, 141.
- 16 Campos, P.; Jun, M.; Puranmalka, R. Production of Acrylic Acid from Ethylene. Universidad de Filadelfia, Estados Unidos, 2014.

- 
- 17 Bilurbina, L.; Liesa F. *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. Marbombo: Bacerlona, 1990, pp 30.
- 18 Emeades, R.M., Hewlett, P.C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed, . Arnold: London, 1998.
- 19 Holland, T. *Silica fume User's Manual*. Silica Fume Asociation, Virginia, Estados Unidos. 2005, pp 4.
- 20 Boltryk, M.; Pawluczuk, E. *Construction and Builing materials*, **2014**, *51*, 97-105.
- 21 Ali, M.; Lui, A.; Sou, J.; Chouw, N. *Construction and Building Materials*, **2012**, *30*, 814-825.
- 22 Awwadm E.; Mabsout, M.; Hamad, B.; Talal, M.; Khatib, H. *Construction and Buiding Materils*, **2012**, *35*, 710-717.
- 23 Belhadj, B.; Bederina, M.; Montrelay, N.; Houessou, J.; Quéneudec, M. *Construction and Building Materials*. **2014**, *66*,247-258.
- 24 Nozahic, V.; Amziane, S.; Torrent, G.; Saïdi, K.; De Baynast, H. *Cement & Concrete Composites*, **2012**, *34*,231-241.
- 25 Khorami, M.; Ganjuan, E. *Construction and Buiding Materials*, **2013**, *46*, 142-149.
- 26 Merta, I.; Tschegg, E. *Construction and Buiding Materials*, **2013**, *40*, 991-997
- 27 Radonjanin, Malesev, M.; Marinkovic, S.; Emhemd, A. *Construction and Building Materials*, **2013**, *47*,1503-1511.
- 28 America's Cement Manufacturers. <http://www.cement.org/cement-concrete-basics/how-cement-is-made>. Consultado el día 5 de junio de 2016.
- 29 Jackson, P.J. *Portland Cement: classification and manufacture*. En Lea's chemistry of cement and concrete, 4th ed.; Hewlett P.C. London, 1998.
- 30 Sprung, S. *Cement*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2012, 403.
- 31 Scrivener, K.L., Pratt, P.L. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1984**, *35*, 207-219.
- 32 Pratt, P.L., Ghose, A.: *Phil. Tanp. Roy. Soc. London*, **1983**, *A310*, 93-103
- 33 Harrisson, A., Winter, N.B., Taylor, H.F.W. 8th ICCO, Río de Janeiro, Brazil, 1986, Vol IV, p.170
- 34 P. Kimar, Montero, P. *Concrete structure, properties and materials*. Prentice-Hall International: Nueva Jersey, 1986.

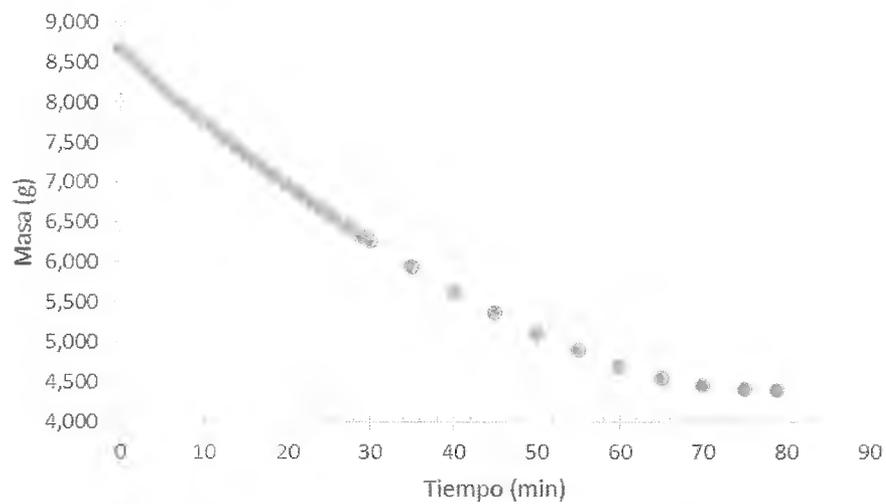
- 
- 35 Kurdowski, W. *Cement and concrete chemistry*. Springer Kraków: Poland, 2014, pp 351,392.
- 36 Nyame, B.K., Illston, J.M. 7th ICCO, Paris, 1980, vol. III, p. VI–181.
- 37 Mehta, P.K., Manmohan, D. 7th ICCO, Paris, 1980, vol. III, p. VII–1.
- 38 Naik, T. Concrete durability as influenced by density and/or porosity. Universidad de Wisconsin, Milwaukee, 1998.
- 39 Clavijo, D.A. *Fundamentos de química analítica: Equilibrio iónico y análisis química*. Colección Textos: Universidad Nacional de Colombia: Bogotá, 2002. 736.
- 40 Skoog, A.D.; West, M.D.; Holler, F.J. *Fundamentos de Química Analítica*. 4ª edición. Editorial Reverté, Barcelona, 2001, 416.
- 41 Hewlett, P. C.; Hunter, G.; Jones, R. *Chemistry in Britain*, **1999**, 35, 40.
- 42 Eglinton, M. *Resistance of Concrete to Destructive Agencies*. En *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed; Hewlett, P.C: London, 1998.
- 43 Czerin, W. P. *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers*. Chemical Pub. Co: New York, 1962.
- 44 Eglinton, M. *Resistance of Concrete to Destructive Agencies*. En *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed; Hewlett, P.C: London, 1998.
- 45 Ghosh, S.N. *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. Tech Books Internacional: New Delhi, India. 2002. pp 150.
- 46 Andrade, C. *Cement and concrete research*, **1993**, 23 (3), 724-742.
- 47 Abdul-Kareem, M.; Al-Attar, T. *Buletinul Agir*. **2011**, 2, 107-112.
- 48 Ushiyama, H., Goto, S.: 6th ICCO Moscow, 1975, vol. II-1, p. 331.
- 49 Riedel, W.: *Zement Kalk Gips*, **1973**, 26, 286.
- 50 Conjeaud, M.: *Int. Seminar on Calcium Aluminates*. Torino, Italia. 1982, p. 171.
- 51 Schwiete, H.F., Ludwig, U., Albeck, J. *Zement Kalk Gips*, **1969**, 22, 225.
- 52 Smolczyk, H.G. 5th ICCO, Tokyo, 1969, vol. III, p. 274.
- 53 Boies, D.B., Bortz, S. *National Cooperative Highway Research Program*. **1965**, 19, 19.
- 54 Van Aardt, J.H.P.: 4th ICCO Washington, 1960, vol. II, p. 835.
- 55 Chatterji, S. *Cem. Concr. Res.* **1978**, 8, 461.

- 
- 56 Oberholster, R.E., Wan Aardt, J.H.P., Brandt, M.P. *Structure and Performance of Cements*. Appl. Science Publ: London, 1983, pp 365.
- 57 Brown, P.W., Taylor, H.F.W.: In: Marchand, J., Skalny, J.P. *Materials Science of Concrete*. The American Ceramic Society, Westerville, 1999, p. 73.
- 58 Lea, F.M. *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3 ed. Chemical Publ. Comp: New York, 1971.
- 59 Gollob, R.S., Taylor, H.F.W. *Cem. Concr. Res*, **1994**, 24, 735.
- 60 ACI Committee 201, *Guide to Durable Concrete*, ACI 201.2R-92, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1992.
- 61 Syed, A.E.; Haider, S.I. *Quality control training manual*. CRC Press: Nueva York, 2011.
- 62 Ranganna, S. *Handbook of Analysis and Quality control for fruit and vegetable products*. 2° ed: New Delhi, 1986.
- 63 Green, T.F.; Miller, W.R.; Turner, V.L. *Quality assurance of polymeric materials and products*: American Society for testing and materials: Philadelphia, 1984.
- 64 Muñoz, C.E.; Grau, R.M. *Ingeniería Química*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2013.
- 65 Diego G. Ulate-Segura and Julio F. Mata-Segreda. 2014, *Internacional Journal of Renewable Energy & Biofuels*.
- 66 Mata-Segreda, J.F. *Cuadernos de Investigación UNED*, **2014**, 6(1), 149-152.
- 67 Puente-Urbina, A.; Morales-Aymerich, J.P.; Kim, S.Y.; Mata-Segreda, J.F. *Journal of e-Learning and Higher Education*, **2016**, 2016, 1-7
- 68 ASTM International. ASTM C127-15, Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate.
- 69 Rahimi, P.; Charles, W. *Int. J. Thermodynamics*, **2005**, 8 (1), 1.
- 70 Mata-Segreda, J.F. *Comunicación personal*. 2014-2016.
- 71 Geankoplis, C.J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 3ª ed. CECSA: México D.F., 1998, capítulos 6,7,8,y 9.
- 72 McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5a ed. McGraw-Hill: Singapur, 1993, capítulos 21,22 y 24.

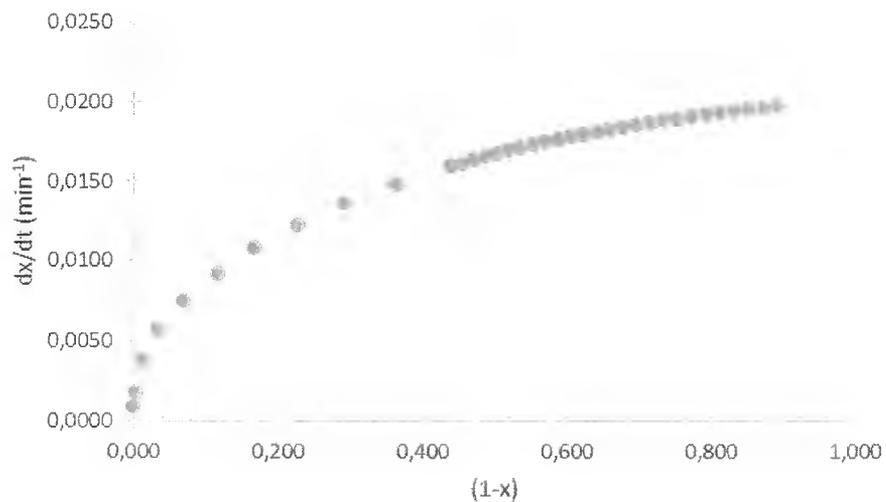
73 K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*. New York: Wiley Intersci. 1971.

## Anexos

Anexos 1. Curvas de secado y perfiles cinéticos del secado de los materiales lignocelulósicos estudiados, determinadas a 50 °C.

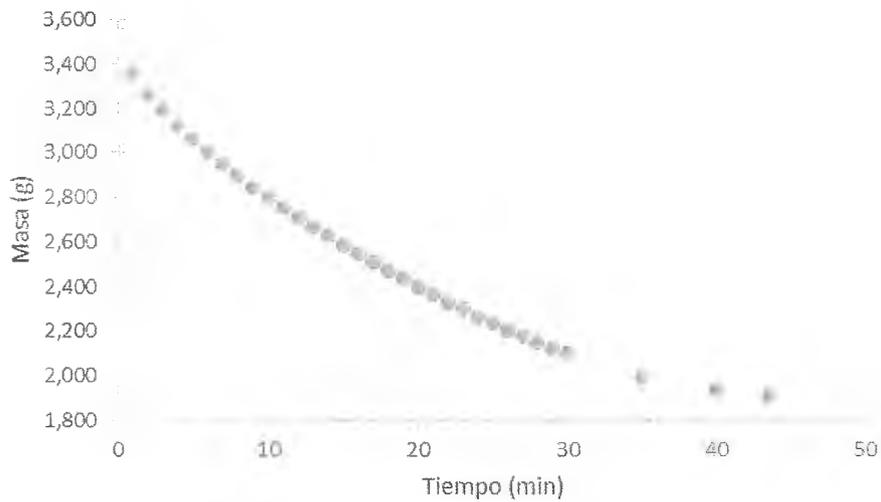


Curva de secado de celulosa hidratada hasta su ESSS.

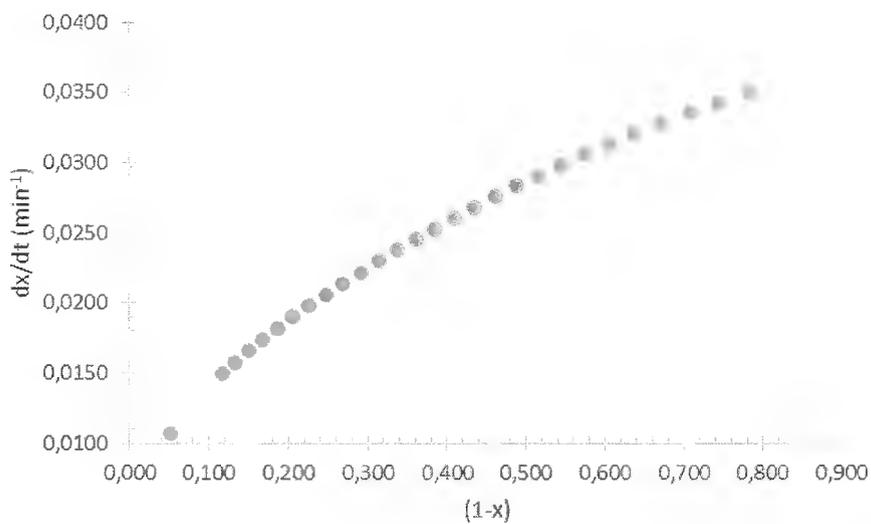


---

Perfil cinético de secado de celulosa hidratada hasta su ESSS.

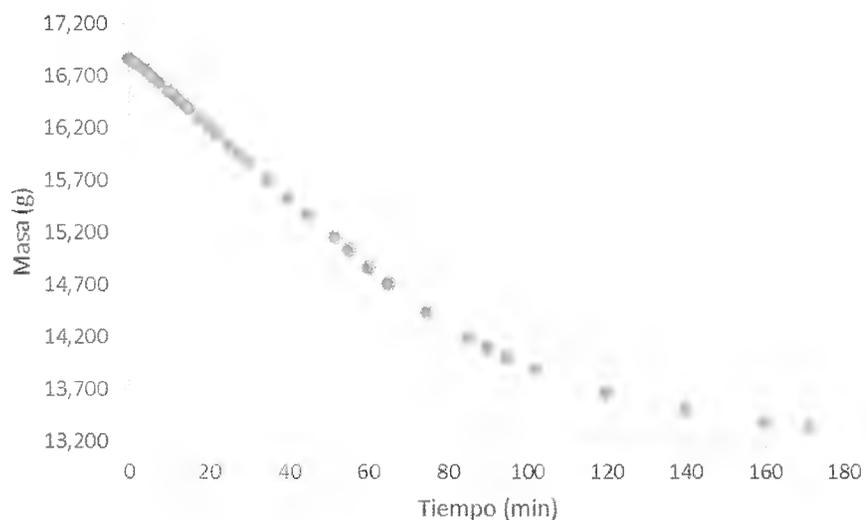


Curva de secado de fibra de algodón hidratado hasta su ESSS.

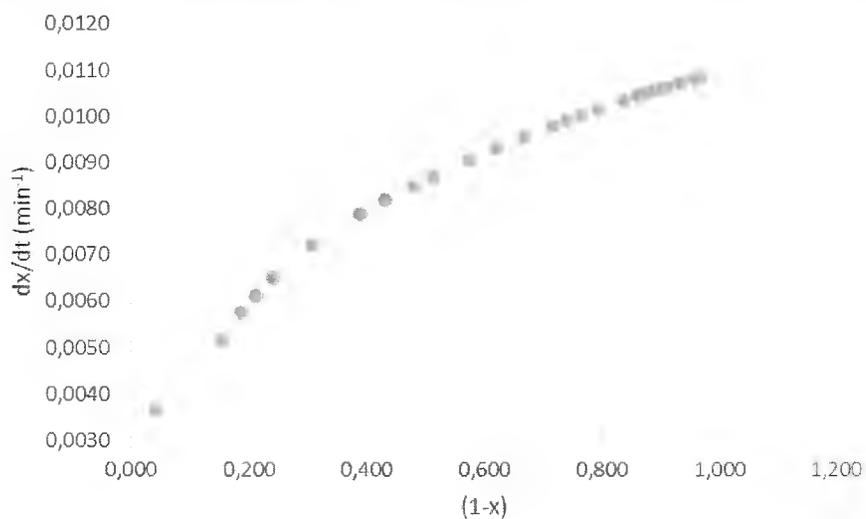


Perfil cinético de secado de fibra de algodón hidratada hasta su ESSS.

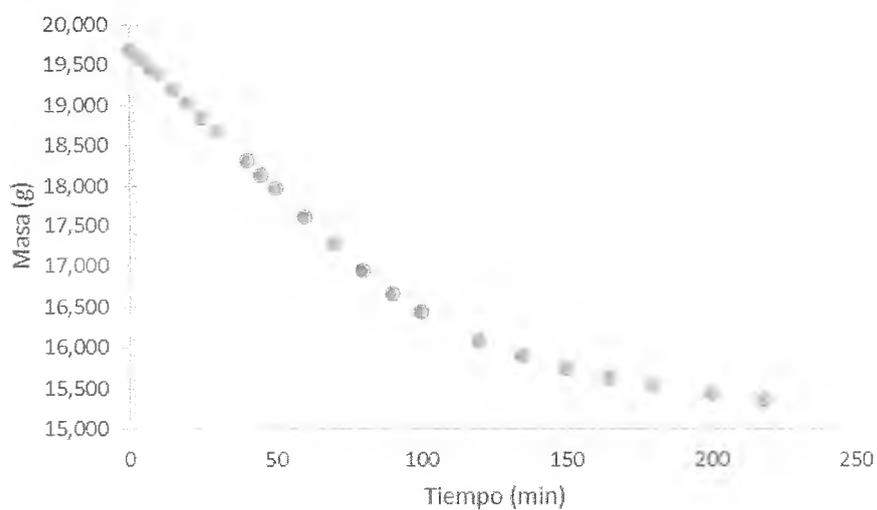
Anexos 2. Curvas de secado y perfiles cinéticos del secado de placas de cemento Cemex® con la adición de los materiales lignocelulósicos estudiados, determinadas a 50 °C.



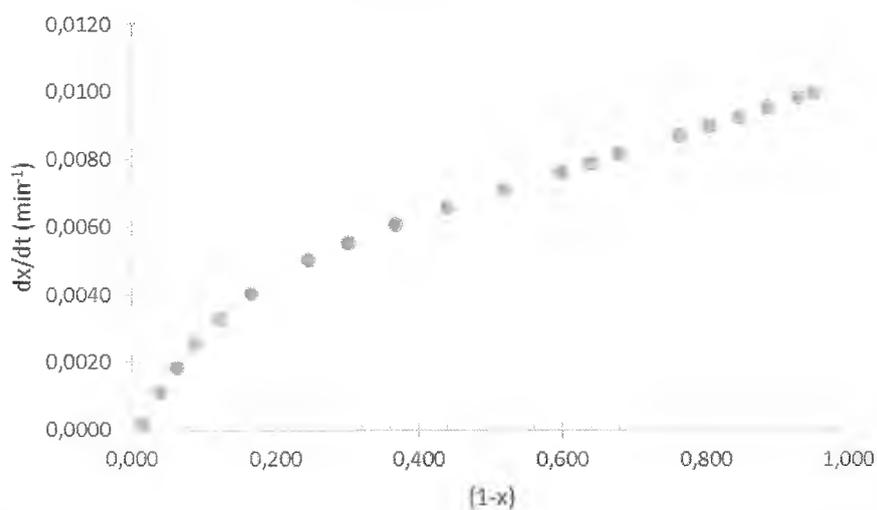
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® hidratado hasta su ESSS.



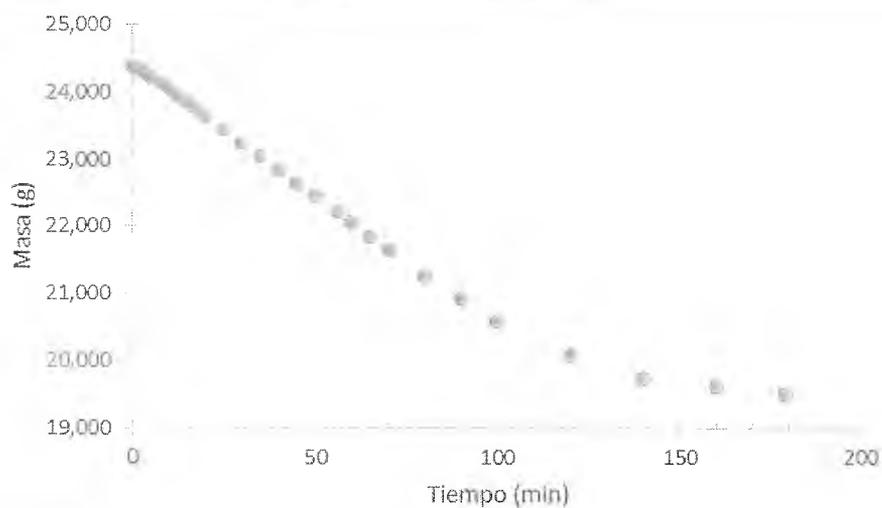
Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® hidratado hasta su ESSS.



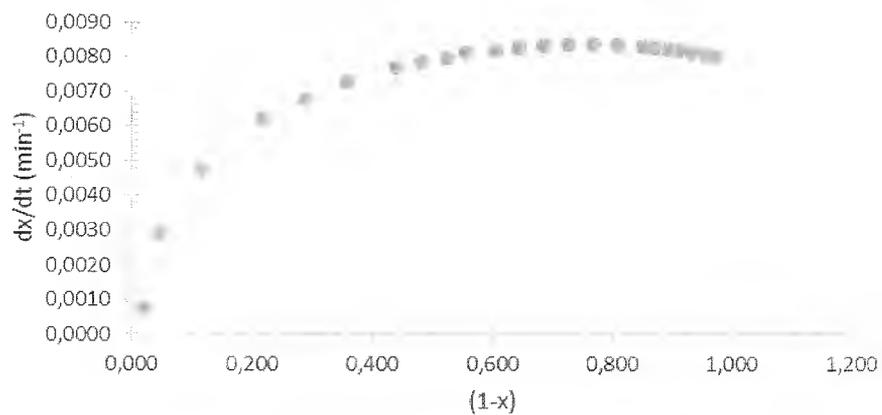
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con celulosa al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS.



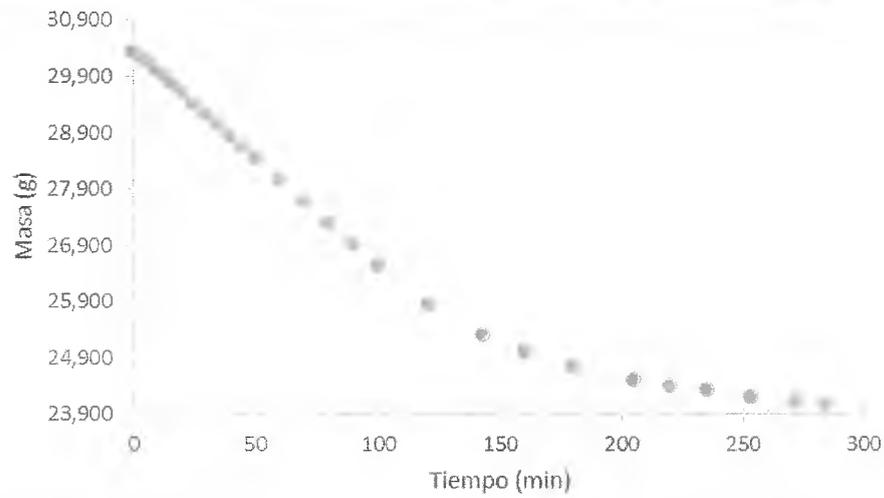
Perfil cinético de secado de cemento Cemex® con celulosa al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS.



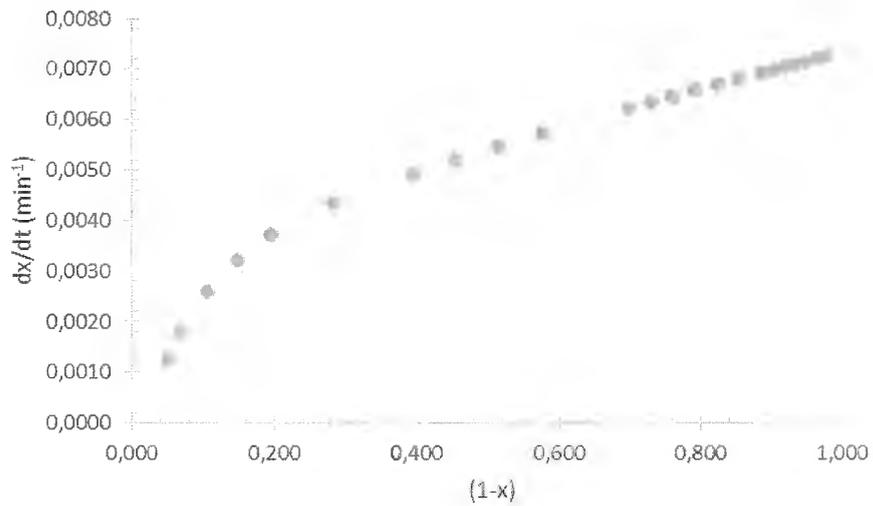
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con celulosa al 0,5 % m/m hidratada hasta su ESSS



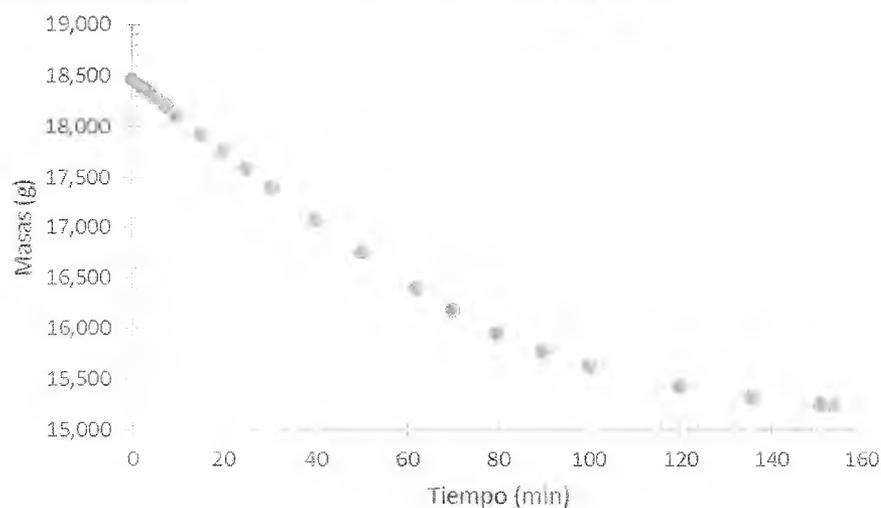
Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® con celulosa al 0,5 % m/m hidratada hasta su ESSS



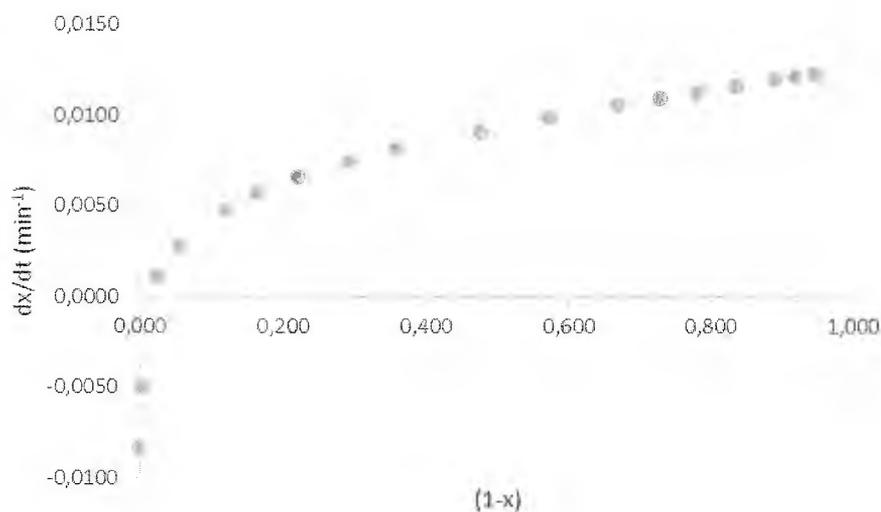
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con celulosa al 1,0 % m/m hidratada hasta su ESSS



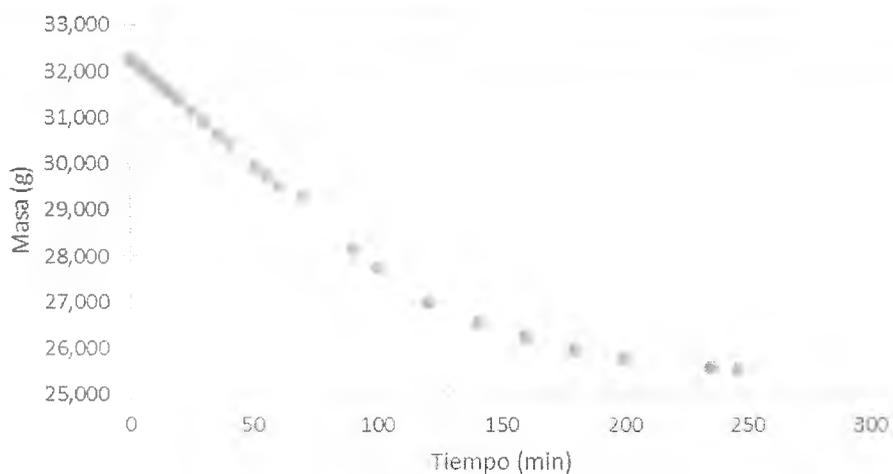
Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® con celulosa al 1,0 % m/m hidratada hasta su ESSS



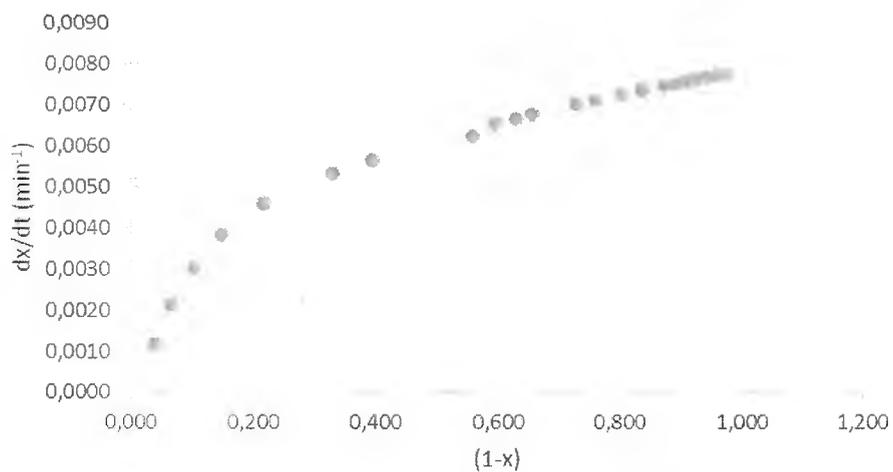
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con fibra de algodón al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS



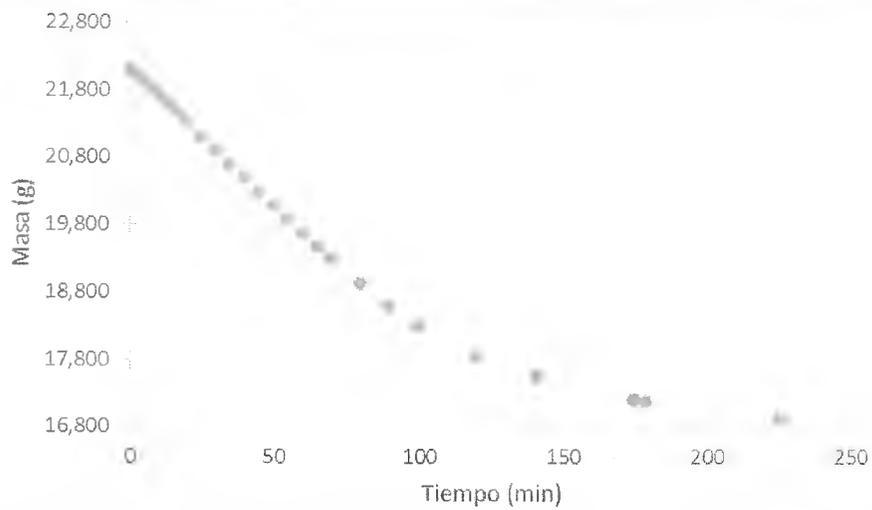
Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® con fibra de algodón al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS



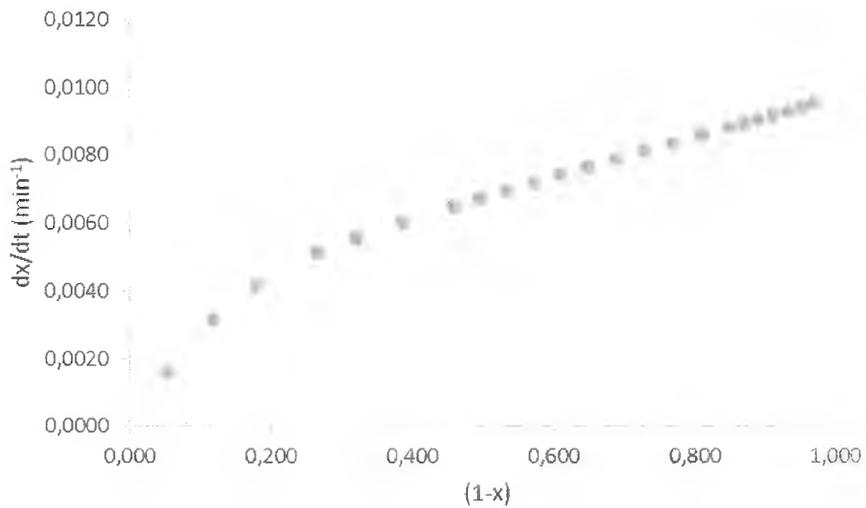
Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con lignina (broza de café) al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS



Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® con lignina (broza de café) al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS



Curva de secado de la placa de cemento Cemex® con nanocelulosa (rastrojo de la piña) al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS.



Perfil cinético de secado de la placa de cemento Cemex® con nanocelulosa (rastrojo de la piña) al 0,1 % m/m hidratada hasta su ESSS