



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**División de Estudios de Posgrado**



**Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera**

***Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera***

**Tesis**

**Lignina de especies maderables y no maderables como aditivo para mezclas  
de mortero**

**Que para obtener el grado de:**

**Maestro en Ciencias y Tecnología de la Madera**

**Presenta:**

**Ing. Iovany Carmona Delgado**

**Directora de tesis**

**Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde**

**Co-Director**

**Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones**

**Morelia, Mich, julio 2021.**

## OFICIO DE APROBACIÓN

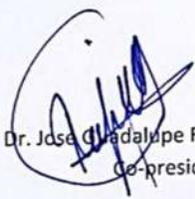
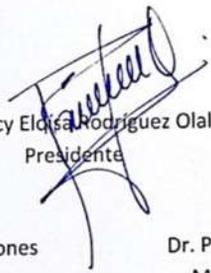
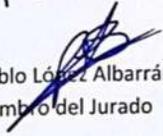
### ACTA DE EXAMEN DE APROBACIÓN DE TESIS DEL C. IOVANY CARMONA DELGADO DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA.

En la ciudad de Morelia, capital del Estado de Michoacán de Ocampo, siendo las 13:00 horas del día 02 (DOS) de julio del 2021 (dos mil veintiuno), se reunieron mediante la plataforma google meet de acuerdo a las indicaciones de la Institución debido a la contingencia sanitaria, los CC. Profesores:

Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde	Presidente
Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones	Co-presidente
Dr. Pedro Navarro Santos	Vocal
Dr. Pablo López Albarrán	Vocal
Dr. Rafael Herrera Bucio	Vocal

Miembros del Jurado designado para practicar el Examen de Aprobación de Tesis, al alumno Iovany Carmona Delgado, quien para tal efecto presentó su trabajo de tesis *"Lignina de especies maderables y no maderables como aditivo para mezclas de mortero"*

El Jurado procedió a realizar el examen correspondiente al sustentante, quien hizo la presentación de su trabajo de investigación y enseguida se procedió a la réplica con cada uno de los miembros del Jurado de acuerdo a las disposiciones reglamentarias vigentes. Al concluir el examen la Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde, en su carácter de presidente del Jurado, deliberó en sesión privada con los demás miembros de la Mesa Sinodal, sobre la capacidad e idoneidad del sustentante, acordando APROBAR LA TESIS.

 Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones Co-presidente	 Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde Presidente	 Dr. Pedro Navarro Santos Miembro del Jurado
 Dr. Pablo López Albarrán Miembro del Jurado		 Dr. Rafael Herrera Bucio Miembro del Jurado

## RESUMEN

La lignina, hemicelulosas y celulosas son los componentes principales de la biomasa lignocelulósica, la lignina tiene un gran potencial para desarrollar productos valor agregado como aditivos retardantes en materiales compuestos como el mortero. En esta investigación se estudió el potencial como aditivo retardante de fraguado de licores enriquecidos con lignina despolimerizada que son subproducto de procesos de transformación de especies maderables y no maderables. Se estudiaron cinco aditivos comerciales retardantes de fraguado para concreto provenientes del proceso al sulfito y kraft y se propusieron seis licores enriquecidos con lignina despolimerizada proveniente de *Eucaliptus spp*, *Pinus spp*, *Quercus spp*, *Acacia spp*, *Eichhornia crassipes* Solms obtenidos mediante proceso kraft y agave mezcalero obtenido mediante hidrólisis. La caracterización se realizó de acuerdo a la NMX-C-255-ONNCCE 2013, además, se determinó contenido de azúcares totales, OH fenólicos y lignosulfonatos. Se evaluó el desempeño en mezclas de cemento y mortero midiendo tiempo de fraguado inicial además de resistencia a la compresión, resistividad eléctrica, velocidad de pulso ultrasónico y porcentaje de vacíos en probetas con edades de 7, 14 y 28 días. Los licores propuestos se modificaron para obtener el aditivo correspondiente. Los aditivos a base de lirio y agave no incrementaron de forma considerable el tiempo de fraguado inicial. Se observó un incremento considerable en el tiempo de fraguado inicial al utilizar los aditivos a base de especies maderables. Comparados con el aditivo comercial modelo, los aditivos a base de eucalipto, pino y acacia tuvieron buen desempeño. Los resultados obtenidos indican que el contenido de azúcares es determinante para retardar el fraguado, así como la cantidad y tipo de lignina presente en el aditivo.

**Palabras clave:** lignina depolimerizada, licor negro, aditivo retardante, mortero, azúcares.

## ABSTRACT

Lignin, hemicelluloses, and cellulose are the main components in lignocellulosic biomass, lignin has a high potential to develop additives to be used in composites like mortar. This research studies black liquors enriched with depolymerized lignin as a subproduct from woody and not woody species transformation. There were studied 5 commercial additives obtained by sulfite and kraft processes, and six black liquors (from kraft and hydrolysis process) with high quantity of depolymerized lignin from *Eichhornia crassipes Solms* (water hyacinth), *agave*, *Eucaliptus spp*, *Pinus spp*, *Quercus spp*, and *Acacia spp* respectively. The characterization was done in accordance to the Mexican standard NMX-C-255-ONNCCE 2013. Additionally, the amount of total sugar, phenolic hydroxyl, and lignosulfonates groups was determined. A target commercial additive was defined, and it was taken as a reference. The commercial and proposed additives behaviors were evaluated in cement and mortar mixture through initial setting time, compressive strength resistance, electrical resistivity, ultrasonic pulse speed, and holes percentage in 7-, 14- and 28-days aged are sampled. The black liquors proposed were modified to obtain their corresponding additive. The additives from water hyacinth and agave did not modify the initial setting time. Proposed additives from woody raw material increase the initial setting time. Additives from *Eucaliptus spp*, *Pinus spp*, and *Acacia spp* had good behavior in comparison with the target commercial additive. Overall, the sugar and lignin nature and quantity influence the initial setting time.

**Key words: depolymerized lignin, black liquor, retarder additive, mortar, sugar.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a CONACyT por la beca (712305) otorgada durante la realización de los estudios de maestría.

A mis asesores la Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde y el Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones por la orientación y ayuda que me brindaron durante todo el proyecto, así como las enseñanzas que me otorgaron y me permitieron aprender mucho más de lo estudiado, además del apoyo constante.

A mi mesa sinodal, el Dr. Pablo López Albarrán, Dr. Pedro Navarro Santos y el Dr. Rafael Bucio Herrera por sus importantes aportaciones a mi investigación.

A IQ. Jesús Martínez S. por todo el conocimiento y atención que me brindó durante todo el proyecto.

Al M.C. Fernando Pintor Ibarra por proporcionar licor de lirio para la investigación.

A la Facultad de Ingeniería Química e Ingeniería Civil por permitir utilizar sus instalaciones para realizar las pruebas de esta investigación.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
I. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	2
2.1 Concreto y mortero cómo materiales compuestos .....	2
2.2 Función de aditivos en materiales compuestos .....	2
2.3 Evaluación de aditivos en materiales compuestos .....	4
2.4 Componentes de biomasa lignocelulosa como base para aditivos en materiales compuestos. ....	6
3. ANTECEDENTES .....	13
4. JUSTIFICACIÓN .....	16
5. OBJETIVOS .....	17
5.1 General .....	17
5.2 Particulares: .....	17
6. HIPÓTESIS.....	17
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
8 RESULTADOS Y DISCUSION .....	30
9. CONCLUSIONES .....	50
10. PERSPECTIVAS.....	51
11. BIBLIOGRAFÍA .....	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la celulosa (elaboración propia).....	7
Figura 2. Estructuras de las hemicelulosas (Fengel & Wegener, 1984). ....	7
Figura 3. Alcoholes precursores de la lignina, A) p-cumarílico, B) coniferílico, C) sinapílico.....	9
Figura 4. Lignina de Abeto (Adler, 1997). ....	10
Figura 5. Monómero de la lignina despolimerizada Kraft (elaboración propia). ....	11
Figura 6. Estructura molecular de lignosulfonato de sodio (Guiyu <i>et al</i> , 2017). ....	11
Figura 7. Medidor de pH HORIBA M-12. ....	18
Figura 8. Balanza termogravimétrica OHAUS MB-23. ....	19
Figura 9. Picnómetro con la muestra de aditivo. ....	20
Figura 10. Muestras y el blanco para la determinación de azúcares después del pretratamiento .....	21
Figura 11. Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000, empleado en las mediciones de este proyecto. ....	21
Figura 12. Soluciones para determinar % LS y % OH fenólicos. ....	21
Figura 13. Pruebas de tiempos de fraguado en mezclas de cemento aparato Vicat. ....	23
Figura 14. Mesa para determinar fluidez. ....	25
Figura 15. Medición de la fluidez en morteros. Tomada de NMX-C-486-0NNCCE-2014. ....	25
Figura 16. Determinación de consistencia normal en mezclas de cemento en aparato Vicat. ....	26
Figura 17. Elaboración de cubos de mortero, M0 mezcla sin aditivo, las mezclas que contienen el aditivo....	26
Figura 18. Descimbrado de cubos.....	26
Figura 19. Máquina para ensayos de compresión ELVEC. ....	27
Figura 20. Medidor SOIL 400 de Resistividad Eléctrica Húmeda .....	27
Figura 21. V-Meter MK IV prueba de Velocidad de Pulso Ultrasónico en cubos de mortero. ....	28
Figura 22. Espectrómetro Pekin Elmer Septum 100 FT-IR Spectrometer. ....	29
Figura 23. Curva de calibración para D-glucosa. ....	31
Figura 24. Espectros de FTIR para los aditivos estudiados. ....	35
Figura 25. Tiempo de fraguado inicial en mezcla de cemento con aditivos comerciales .....	36
Figura 26. Determinación de azúcares totales en los aditivos modificados. ....	37
Figura 27. Tiempos de fraguado en aditivos modificados. ....	39
Figura 28. Resistencia a la compresión de especímenes a diferentes edades elaborados con los aditivos .....	40
Figura 29. Velocidad de pulso ultrasónico a diferentes edades. ....	43

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales estudiados. ....	18
Tabla 2. Resultados de caracterización para aditivos comerciales y licores propuestos. ....	31
Tabla 3. Resultados de contenido de azúcares, % OH fenólicos y % LS. ....	33
Tabla 4. Resumen de las señales en el FTIR presentes en los materiales estudiados. ....	35
Tabla 5. Fluidez en mezclas con aditivos. ....	37
Tabla 6. Especificaciones de uso de morteros según su fluidez. ....	38
Tabla 7. Resultados de consistencia normal. ....	38
Tabla 8. Resistencia a compresión para los aditivos estudiados. ....	41
Tabla 9. Resistividad eléctrica a diferentes edades. ....	42
Tabla 10. Criterios de evaluación de la resistividad. ....	43
Tabla 11. Criterios de evaluación de concretos con base a la velocidad de propagación. ....	44
Tabla 12. Porcentaje total de vacíos en especímenes a diferentes edades. ....	45
Tabla 13. Criterio de calidad del concreto ....	45
Tabla 14. Análisis de varianza y prueba de Tukey para la resistencia a compresión de los aditivos. ....	46
Tabla 15. Análisis ANOVA y TUKEY para la resistividad eléctrica de los aditivos estudiados. ....	47
Tabla 16. Análisis ANOVA y TUKEY para el ensayo de velocidad de pulso ultrasónico. ....	48
Tabla 17. Análisis TUKEY Y ANOVA para el porcentaje de vacíos en muestras con aditivos ....	49

## I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha existido un gran interés por el desarrollo de procesos que contribuyan al aprovechamiento integral de la biomasa lignocelulósica y sus componentes, dichos procesos han permitido su transformación en combustibles, energía o productos químicos. El concepto que engloba lo anterior es llamado: biorefinación de biomasa lignocelulósica (Azadi *et al*, 2013).

La madera se encuentra entre las materias lignocelulósicas con mayor disponibilidad en el mundo y en los últimos años, los principales países productores de madera han centrado su interés en la búsqueda de alternativas para la obtención y la utilización de los residuos derivados de las actividades forestales (Gómez *et al*, 2012). Como subproductos del proceso de pulpeo se obtienen sustancias como lignina despolimerizada, carbohidratos de bajo peso molecular y sus derivados, todas ellas con un gran potencial de transformación y aprovechamiento. A nivel industrial se produce lignina despolimerizada mediante los procesos de obtención de pulpa celulósica Kraft y Sulfito (Chavéz & Domine, 2013). La lignina Kraft es una fuente potencial para la biorefinación debido a su volumen de producción y a la infraestructura instalada para tal fin; hasta el momento la lignina se ha utilizado para generar energía debido a su alto poder calorífico (Holladay *et al*, 2007). La lignina despolimerizada que se obtiene mediante el proceso al sulfito recibe el nombre de lignosulfonatada (López *et al*, 2011). Actualmente los lignosulfonatos son la base de aditivos retardantes de fraguado utilizados en el concreto, la industria del concreto los utiliza con el fin de: proporcionar mayor tiempo de manipulación y espesamiento, evitar fisuras en el concreto seco debido a los cambios de humedad e incrementar las propiedades mecánicas del mismo (Zhang *et al*, 2010) (Silva *et al*, 2018).

En este trabajo se estudia el potencial de lignina despolimerizada como base en el desarrollo de aditivos retardantes de fraguado en mezclas de mortero y su desempeño en comparación con aditivos comerciales.

## 2. MARCO TEÓRICO

Los avances en el desarrollo de nuevos productos para ser utilizados en el área de materiales compuestos, como la construcción, buscan mejorar las características y desempeño de los materiales utilizados hasta el momento. Los materiales compuestos se forman a partir de dos o más materiales obteniendo como resultado propiedades únicas, el concreto, la madera laminada y la fibra de vidrio son algunos ejemplos, la función que desempeñan puede ser: eléctrica, biológica, magnética, óptica y estructural (Askeland, 2012), en esta última clasificación los materiales están diseñados para soportar algún tipo de esfuerzo y por lo general, son un elemento para construir obras civiles. Uno de los materiales compuestos con mayor demanda es el concreto.

### 2.1 Concreto y mortero como materiales compuestos

El concreto y mortero son los materiales más utilizados en construcción, la diferencia entre ellos es su composición y uso. El concreto se compone de cemento, agregados, aditivos y agua, el cemento Portland es un material en polvo que mezclado con agua forma una pasta que se endurece en contacto con agua o aire, los agregados se definen como un conjunto de materiales de composición mineral, naturales o artificiales, generalmente inertes y granulares como: arena, grava, piedra triturada o escoria, usados con un medio cementante, aditivos y agua creando una estructura rígida (Gutiérrez, 2003). Los agregados tienen influencia en las propiedades de resistencia a la compresión del concreto, las reacciones químicas que tienen lugar en la zona superficial, la mezcla, el desarrollo y la morfología, son aspectos clave en su resistencia (Pelaez *et al*, 2016), el concreto tiene gran utilidad en el campo de la construcción ya que se encuentra presente en la estructura de edificios, puentes, túneles, etc (Neville, 1995). Por otra parte el mortero está compuesto por el ligante o aglomerante (cemento), agregados finos o aglomerados, agua y eventualmente aditivos químicos que le otorgan características especiales, haciéndolo idóneo para procesos constructivos de obras de arquitectura como capa protectora de la estructura, o bien como acabado final decorativo (Granero, 2010), la diferencia entre mortero y concreto es la adición de agregados ya que el concreto sí los presenta y el mortero no, el resto de los componentes es el mismo en ambas mezclas.

### 2.2 Función de aditivos en materiales compuestos

El empleo de aditivos químicos en todas las áreas de la industria es amplio; el campo de la construcción, es uno de los más extensos y cada día requiere de innovaciones y nuevas aplicaciones, debido a los retos que la industria ingenieril presenta en la actualidad (Santoyo & Morales, 1993). La aplicación de los aditivos en el concreto y mortero se extiende cada vez más debido a su capacidad de aportar mayor docilidad y regular el proceso de fraguado entre otros (Rubio, 2007). Los aditivos son materiales distintos del agua, los agregados y el cemento, se añaden a la mezcla antes o durante el mezclado. En términos de función pueden ser acelerantes, fluidificantes o retardantes (Sánchez, 2001). Los aditivos acelerantes tienen como función principal acelerar el desarrollo temprano de resistencia del concreto, esto es, el endurecimiento, el

acelerante más empleado durante muchas décadas fue el cloruro de calcio ya que acelera la hidratación de los silicatos de calcio. Se pueden emplear acelerantes cuando el concreto se va a colar a bajas temperaturas, de 2 - 4 °C, en la elaboración de concreto prefabricado cuando es deseable un descimbrado rápido o un trabajo de reparación (Neville, 1995). También se tienen los aditivos reductores de agua de alto rango, son polímeros orgánicos solubles en agua, la acción principal de las moléculas de este aditivo es doblarse en si mismas alrededor de las partículas de cemento y darles una carga altamente negativa de modo que se repelen unas de otras, esto da como resultado la defloculación y la dispersión de las partículas de cemento a una determinada relación agua/cemento y contenido de agua en la mezcla (Rubio, 2007). La acción de dispersión de los reductores de agua o también llamados fluidificantes en el concreto o mortero producen una mezcla fluida, con alto asentamiento, trabajable y se puede colocar con poca o ninguna vibración (Kosmatka *et al*, 2004), a dicho concreto se le denomina concreto fluido y es útil para colocarse en secciones altamente reforzadas, en áreas inaccesibles en losas de pisos, caminos y también donde se desean colados muy rápidos (Neville, 1995). Para esta investigación se evaluaron los aditivos retardantes de fraguado que se utilizan para incrementar el tiempo inicial de fraguado que, de acuerdo a la Norma ASTM-C-191-01, 2000, es el lapso de tiempo necesario para que la mezcla de concreto o cemento pase del estado fluido al estado sólido, en pocas palabras, retarda el tiempo en el que se endurece la mezcla de concreto o mortero, con la finalidad de obtener mayor tiempo de manipulación, la selección del aditivo y la dosis debe garantizar el efecto retardador durante el período inicial, favoreciendo el incremento de las propiedades mecánicas a edades avanzadas. Entre los productos orgánicos que retardan a dosis bajas se encuentra la sacarosa, está catalogada como un retardador por excelencia y con estabilidad estructural en solución alcalina (Sotolongo *et al*, 1993). Los aditivos retardantes de fraguado en general, prolongan el tiempo durante el cual el concreto se puede transportar, colocar, y compactar. La acción retardante la exhibe el azúcar, derivados de carbohidratos, sales solubles de zinc y boratos solubles. La acción retardante del azúcar se da probablemente por la prevención de la formación de silicato de calcio hidratado (CSH); sin embargo, los efectos exactos del azúcar dependen en forma importante de la composición química del cemento (Thomas & Birchall, 1983). Por esta razón, el comportamiento del azúcar, así como el de cualquier retardante, se deberá determinar mediante mezclas de prueba con el cemento que se va a emplear en la construcción (Sánchez, 2001).

El mecanismo de acción de los retardantes no se ha establecido con certeza, es probable que modifiquen el crecimiento o morfología de los cristales, llegando a ser absorbidos en la membrana de cemento hidratado que se forma rápidamente y haciendo lento el crecimiento de núcleos de hidróxido de calcio, estas acciones dan por resultado una barrera más eficiente para la hidratación interior que en un caso sin aditivo, Los aditivos se retiran finalmente de la solución al ser incorporados dentro del material hidratado. Los retardantes son útiles en la elaboración de concreto en clima cálido, cuando el tiempo de fraguado normal se acorta por la alta temperatura (Neville, 1995).

El retardo del fraguado del concreto depende principalmente del contenido de azúcares en el aditivo, además cuando el cemento se hidrata, la sacarosa forma un anión en solución alcalina que solubiliza la cal para formar una media sal  $R-O-Ca^{2+} OH^-$  estable y soluble donde los grupos  $Ca^{2+} OH^-$  pendientes son las especies retardadoras reales, estos complejos son absorbidos en los sitios de precipitación o núcleos de desarrollo de los cristales de hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$  y gel de silicato de calcio hidratado (CSH), inhibiendo el crecimiento superficial. Cuando pequeños contenidos de sacarosa son añadidos y se consumen, una cantidad adicional de cal precipita con la sílice en solución para formar los productos de hidratación, la capa de sacarosa es removida y el proceso de hidratación continúa normalmente, lo cual explica la relación entre tiempo de inhibición y el contenido de la adición (Sotolongo *et al*, 1993).

### 2.3 Evaluación de aditivos en materiales compuestos

La relación agua/cemento está altamente relacionada con las propiedades del material final, generalmente mientras más agua se adicione, aumenta la fluidez de la mezcla y, por lo tanto, su trabajabilidad y plasticidad, lo cual presenta grandes beneficios para la mano de obra; no obstante, también comienza a disminuir la resistencia debido al mayor volumen de espacios creados por el agua libre (Guevara *et al*, 2012). La presencia de agua implica variaciones en el fraguado, consistencia, fluidez y ensayos a los que se someten las mezclas para evaluar el efecto ya sea del tipo de cemento, volumen de agua o aditivos, por lo tanto, la humedad debe ser controlada para una mejor efectividad a esfuerzos, antes de llevar a cabo ensayos para la caracterización de la mezcla de morteros, se deben realizar ensayos para que se cumpla con las normas de construcción correspondientes. (Gutiérrez, 2003). Los ensayos a los que se someten las mezclas de mortero y concreto son, consistencia normal en mezclas de cemento, tiempo de fraguado en el concreto fresco, determinación de fluidez en morteros entre otros, todos muy importantes para la ejecución y aceptación de la obra (Granero, 2010).

En el ensayo de consistencia normal se mide la relación necesaria agua/cemento para que la aguja de 1 cm de diámetro del aparato Vicat penetre, dentro de la pasta de cemento,  $10\text{ mm} \pm 1\text{mm}$  bajo la superficie libre 30 segundos después de haber iniciado la prueba de acuerdo a la Norma NMX-C-057-ONNCCE, 2010. Con este ensayo se determina la reducción de agua necesaria en la mezcla cuando se utiliza un aditivo.

Tiempo de fraguado del concreto es el resultado de reacciones químicas de hidratación entre los componentes del cemento, la fase inicial de hidratación se llama fraguado y se distingue por comenzar con una consistencia fluida hasta llegar a un estado sólido, esta mezcla de componentes se caracteriza por un progresivo desarrollo de resistencias mecánicas (Neville, 1995). Cuando el cemento y el agua entran en contacto, se inicia una reacción exotérmica que determina el paulatino endurecimiento de la mezcla. Dentro del proceso general de endurecimiento se presenta un estado en el cual la mezcla pierde apreciablemente su plasticidad y se vuelve difícil de manejar; tal estado se denomina fraguado inicial de la mezcla. A medida que se produce el endurecimiento de la mezcla, se presenta un nuevo estado en el cual la consistencia ha alcanzado

un valor muy apreciable; a este estado se le llama fraguado final (Sánchez, 2001). Este ensayo se puede realizar tanto en concreto como en mortero.

El tiempo de fraguado inicial y final se puede estimar por medio de un penetrómetro. Se prepara una mezcla de concreto, se llenan cilindros metálicos con la mezcla, se dejan reposar en un ambiente con condiciones controladas de humedad y temperatura, el tiempo de fraguado inicial es el tiempo que transcurre a partir del momento del contacto inicial con el agua y hasta que la mezcla por el cribado del concreto presente una resistencia a la penetración de  $35 \text{ kg/cm}^2$ , mientras que el tiempo de fraguado final es el tiempo que transcurre a partir del momento en que el cemento entra en contacto con el agua y hasta que la mezcla colocada en el cilindro metálico presente una resistencia a la penetración de  $280.7 \text{ kg/cm}^2$  (NMX-C-177-ONNCCE, 1997).

Por último, la prueba de fluidez se realiza al mortero para determinar de manera indirecta el contenido mínimo del agua que requiere para que la mezcla sea lo suficientemente fluida para su uso como mortero de pega o de relleno (DURAR, 1988), este ensayo permite medir la plasticidad y trabajabilidad del mortero (NMX-C-061-ONNCCE, 2015). La fluidez es parte importante en la mezcla ya sea de mortero o concreto, está determina la trabajabilidad de la mezcla y también el desempeño del aditivo dentro de la mezcla, como se mencionó anteriormente un aditivo retardante de fraguado también puede ser fluidificante, sin perturbar ambas actividades en las mezclas (Neville, 1995).

La evaluación de aditivos en especímenes en estado sólido en mezclas de concreto y mortero es muy importante ya que evalúa su efecto en la resistencia a la compresión, la compactación en los sitios de colocación, la variación de vacíos en la mezcla que a su vez está relacionado con la resistencia y durabilidad del material fraguado, si bien es cierto que las propiedades mecánicas son las principales exigencias para el adecuado funcionamiento de un concreto, también se debe generar una composición idónea que lo haga apto para resistir con éxito durante toda la vida útil las acciones detrimentales inherentes a las condiciones en que opera la estructura (Niño, 2010).

La prueba de compresión es una de las más utilizadas en la industria de la construcción debido a que se está evaluando material que va a formar parte de un elemento estructural, esta prueba determina la capacidad de soportar una carga por unidad de área y se realiza con cilindros de concreto, estos son comprimidos por una máquina universal de laboratorio hasta alcanzar su resistencia máxima (NMX-C-061-ONNCCE, 2010). Los ensayos se realizan en condiciones controladas de humedad y temperatura a diferentes tiempos de curado. Esta prueba es una de las más utilizadas para el control de calidad. (Pelaez *et al*, 2016), este ensayo en una prueba destructiva por lo que algunos protocolos de construcción sugieren realizar primero las pruebas no destructivas antes de realizarla para obtener mayor información de los especímenes.

Existen distintos ensayos basados en pruebas no destructivas para evaluar el efecto de los aditivos en especímenes de mortero o concreto. Algunas de estas pruebas son, el ensayo de velocidad de pulso ultrasónico y resistividad eléctrica húmeda

La velocidad de pulso ultrasónico (VPU) se refiere a la relación que existe entre la distancia de viaje a través del concreto de una onda ultrasónica y el tiempo que tarda en recorrerla de acuerdo con la norma NMX-C-275-ONNCCE, 2004, este es un ensayo que tiene como objetivos principales:

- Verificar la homogeneidad; es decir, la uniformidad y calidad relativa del concreto.
- Detectar las fallas internas; es decir, la presencia de vacíos, introducidas durante la fabricación, la profundidad de las fisuras y otras imperfecciones.

El aparato con el que se realiza incluye transductores que se ponen en contacto con el concreto, un generador de pulsaciones con una frecuencia de entre 10 y 150 Hz, un amplificador, un circuito que mide el tiempo y un indicador digital del tiempo tomado por la pulsación de ondas longitudinales para viajar entre los transductores (Neville, 1995) existen diferentes criterios de evaluación los cuales aportan juicios de la calidad del concreto.

Otra de las pruebas es la resistividad eléctrica la cual mide la capacidad de los materiales para oponerse al flujo de una corriente eléctrica, y corresponde al recíproco de la conductividad; su unidad de medida es el  $k\Omega\text{-cm}$  u  $\Omega\text{-m}$  (NMX-C-514-ONNCEE, 2016). En el caso del concreto, esta propiedad depende en gran proporción del grado de saturación de los poros y, en menor grado, de la hidratación de la pasta y de la presencia de sales disueltas en la fase acuosa. De acuerdo al Manual (DURAR, 1998) está en función de variables como: el tipo de cemento, las adiciones inorgánicas, la relación agua/cemento y la porosidad de la estructura entre otras.

#### 2.4 Componentes de biomasa lignocelulosa como base para aditivos en materiales compuestos.

La biomasa lignocelulósica es un recurso renovable abundante para la producción sustentable de combustibles, energía y productos químicos, la biomasa, especialmente la madera, se ha utilizado durante milenios como material de construcción, así como materia prima para innumerables aplicaciones y como combustible (Katahira, 2018).

El material lignocelulósico está formado principalmente por tres sustancias: celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa está compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico  $\beta$ -(1-4). La hemicelulosa es una estructura compleja de diferentes carbohidratos que consisten en diferentes azúcares como las pentosas, xilosa y arabinosa, y las hexosas, manosa, glucosa y galactosa. La lignina es un compuesto polifenólico y polímero amorfo (Pettersen, 1984). La celulosa es un biopolímero insoluble en agua que posee regiones con un alto ordenamiento, llamadas regiones cristalinas, y otras donde el grado de ordenamiento es bajo, llamadas regiones amorfas. Presenta polimorfismo debido a sus distintas formas cristalinas (Carreño *et al*, 2012), en la Figura 1, se muestra la estructura química de la celulosa.

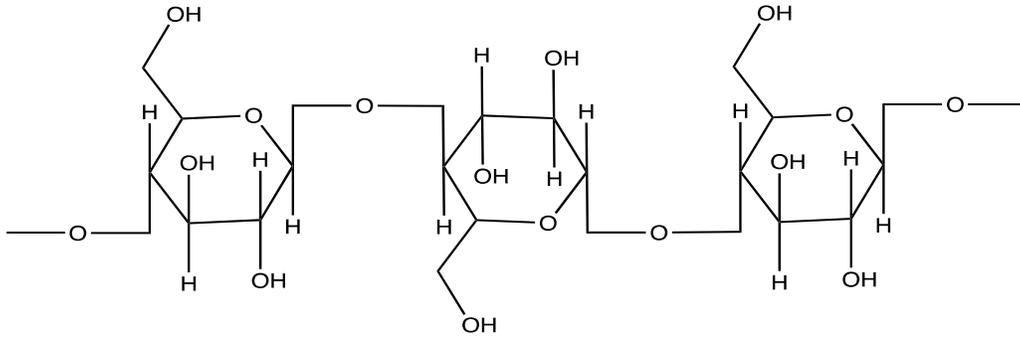


Figura 1. Estructura química de la celulosa (elaboración propia).

La celulosa tiene una gran variedad de aplicaciones en las industrias del papel, textil, alimenticia, de explosivos y de azúcares fermentables, entre otras, además de aplicaciones específicas en medicina y biotecnología, así como que en la fabricación de membranas usadas como agentes de separación (Carreño *et al*, 2012).

Las hemicelulosas son un grupo de heteropolisacáridos constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares, entre los que destacan pentosas L-arabinosa y D-xilosa, hexosas como D-glucosa, D-manosa y D-galactosa (Fengel & Wegener, 1984). En la Figura 2, se muestran las estructuras químicas mencionadas.

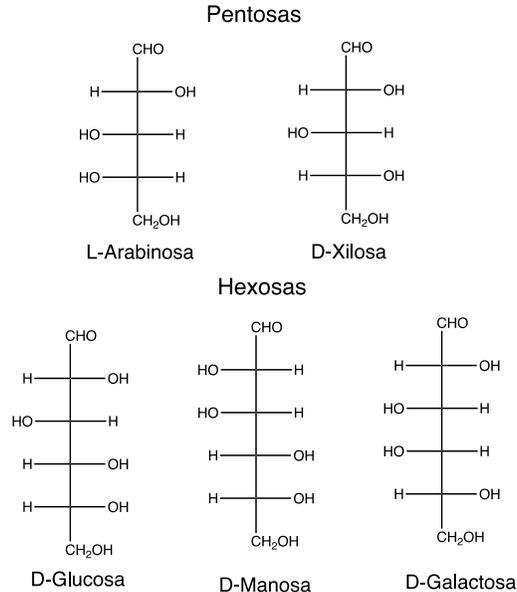


Figura 2. Estructuras de las hemicelulosas (Fengel & Wegener, 1984).

La celulosa y hemicelulosas son biomoléculas que, por su estructura se clasifican como carbohidratos, cuando son procesados químicamente se despolimerizan transformándose en

azúcares, estos tienen infinidad de aplicaciones en la industria farmacéutica, alimentos y materiales entre otras. La diversidad de carbohidratos involucrados en estas áreas ha llevado al desarrollo de numerosas técnicas analíticas para medir las concentraciones de azúcares, incluida la espectrofotometría (Ammar *et al*, 2013) a este grupo de carbohidratos se les conoce como azúcares totales.

Los azúcares totales se dividen en reductores y no reductores, a la suma de ambos se le denomina azúcares totales, los azúcares reductores son monómeros que cuentan con la presencia de un grupo carbonilo libre capaz de oxidarse dando positivo al reactivo de Fehling. Los carbohidratos que constituyen las hemicelulosas y la celulosa son azúcares reductores, por su parte los azúcares no reductores son aquellos que no tienen grupo carbonilo libre y por lo tanto no son capaces de oxidarse por lo que dan negativo al reactivo de Fehling. En los procesos de obtención de pulpa celulósica como subproducto de la despolimerización de la misma, se obtienen azúcares reductores y no reductores, por lo que estos procesos son una fuente de azúcares y de ahí la importancia de su determinación (Fengel & Wegener, 1984). La determinación de azúcares totales es importante para esta investigación ya que los azúcares presentes en las materias primas estudiadas podrían retrasar el tiempo de fraguado en las mezclas de materiales compuestos.

Para la determinación de azúcares totales existe una variedad de métodos colorimétricos los cuales utilizan distintos reactivos como: antrona, fenol, orcinol, resorcinol y ácido sulfúrico entre otros (Dubois 1956). Los polisacárido que se someten a una hidrólisis ácida se fragmentan, produciendo monosacáridos los cuales se pueden analizar mediante la técnica mencionada. La adición de algunos ácidos minerales a las soluciones acuosas de carbohidratos, como el ácido sulfúrico, fosfórico y el clorhídrico, provoca la deshidratación de los carbohidratos (Bicker *et al*, 2003). Con esta reacción se forman derivados del furfural, en el caso de pentosas se produce una deshidratación a furfural y en las hexosas a hidroximetil furfural (HMF) (Bicker *et al*, 2003). En la determinación de azúcares totales mediante espectrofotometría UV, las lecturas de absorbancia se pueden realizar satisfactoriamente con la hidrólisis de los azúcares a furfural o sus derivados utilizando ácido sulfúrico concentrado (López *et al*, 2017).

El método colorimétrico para la determinación de la concentración de carbohidratos desarrollado por Dubois es ampliamente utilizado debido a la facilidad del procedimiento, sensibilidad, rapidez de los resultados y por ser apropiado para cuantificar diferentes azúcares como monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos (Dubois, 1956). La presencia del fenol y su interacción con el HMF facilita la formación de complejos que permiten la coloración de la solución y en consecuencia, facilitan la cuantificación de los carbohidratos a través de la espectrofotometría. El método de Dubois es simple, estable y reproducible, logrando acortar el tiempo necesario para la determinación de carbohidratos comparado con otros métodos colorimétricos (López *et al*, 2017).

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y, junto con la celulosa y las hemicelulosas, conforma la pared celular en una disposición regulada a nivel nano-

estructural, dando como resultado redes de lignina-carbohidratos (Chavéz & Domine, 2013). La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de fuente. En el caso de la composición de la madera, los porcentajes más comunes encontrados son: celulosa: 38-50%; hemicelulosa: 23-32% y lignina: 15-25% (Ashton & Cassidy, 2007). La principal función de la lignina en el vegetal es proporcionar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra agentes microbianos y estrés oxidativo, la lignina es un heteropolímero amorfo, insoluble en agua y ópticamente inactivo. Todo ello hace de la lignina un polímero muy resistente a la degradación (López *et al*, 2011).

La definición estructural de la lignina en comparación con otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas no ha sido tan clara ya que, debido a su complejidad su aislamiento, análisis de composición y caracterización estructural (Lu & Jhon, 2010). Debido a la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales que no suelen repetirse de forma regular, y dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y del método utilizado para su extracción o aislamiento, una definición precisa de la estructura resulta un gran reto (Kirk & Obst, 1998).

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas básicas llamadas monolignoles: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Gellerstedt & Henriksson, 2008), cuyas estructuras se muestran en la Figura 3.

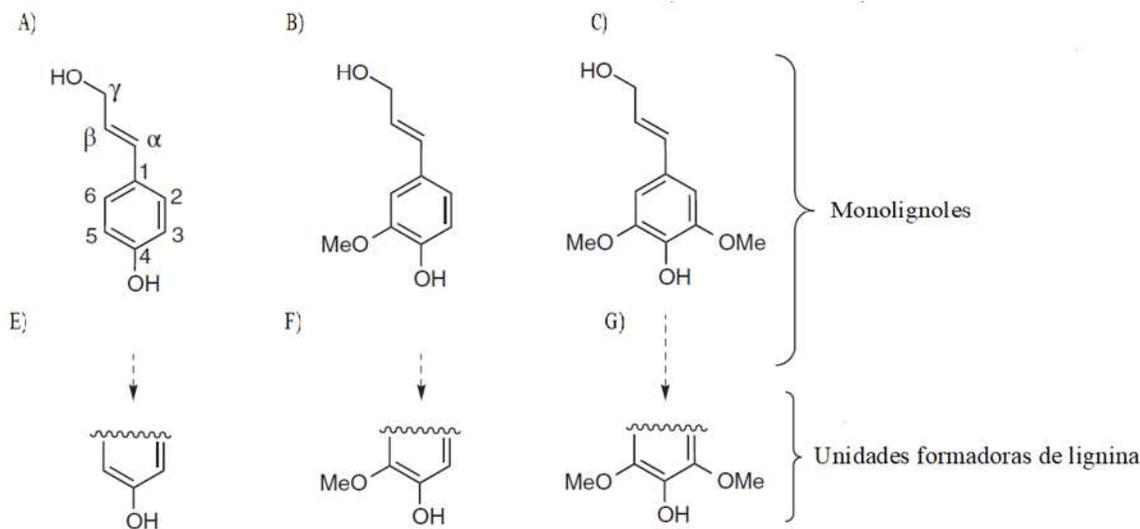


Figura 3. Alcoholes precursores de la lignina, A) p-cumarílico, B) coniferílico, C) sinapílico. Unidades formadoras de lignina E) p-hidroxifenil, unidad “H”, F) Guayacil unidad “G”, G) Sinapil unidad “S” (Calvo *et al*, 2015).

La lignina generalmente experimenta cambios estructurales significativos durante su separación, por lo tanto, el comportamiento de las ligninas aisladas puede ser sustancialmente diferente de la lignina nativa (Azadi *et al*, 2013) Además, se presentan cambios estructurales

causados por las condiciones severas de aislamiento. En la Figura 4, se muestra una propuesta de la estructura de lignina de Abeto.

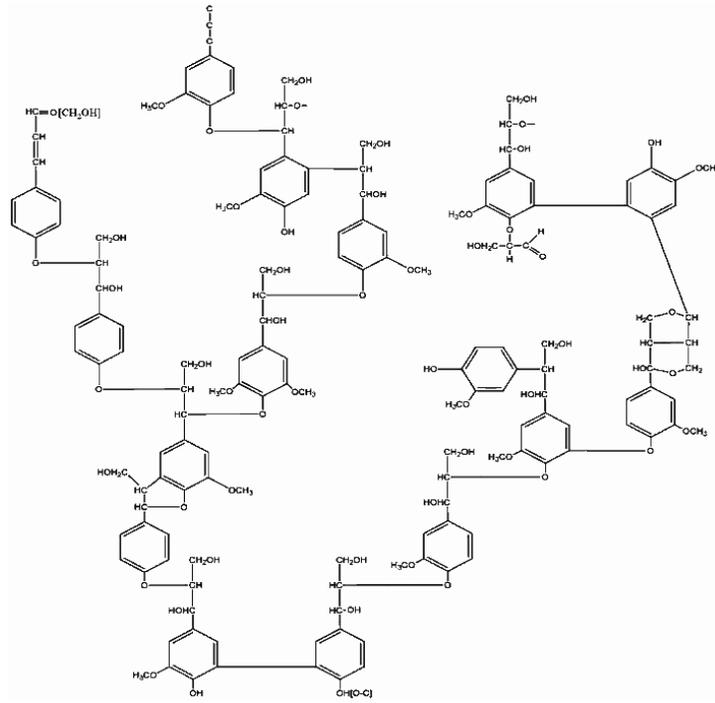


Figura 4. Lignina de Abeto (Adler, 1997).

A continuación se describen los procesos proceso Kraft y Sulfito que producen lignina despolimerizada y que predominan a nivel industrial (Vishtal & Kraslawski, 2011).

El proceso de producción de pasta celulósica Kraft es uno de los que predomina a nivel mundial con alrededor del 85% de la capacidad de producción total instalada (Chavéz & Domine, 2013). En este las fibras de celulosa se separan a través de la disolución de lignina y hemicelulosa de las astillas de madera en una solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio llamado licor blanco. El pH inicial se ajusta entre 13 y 14 pero disminuye gradualmente en el curso de la digestión, como resultado de los ácidos orgánicos liberados de hemicelulosa y lignina. Después de un exposición predeterminada al licor de cocción a temperaturas de alrededor de 170 °C, las sustancias producto de la reacción y los reactivos en exceso salen del digestor con aproximadamente el 15% de contenido sólidos en una corriente llamada licor negro. En este proceso la disolución de la lignina se produce debido a la reacción entre los aniones hidróxido e hidrosulfuro que, en consecuencia, produce la formación de fragmentos solubles en medio alcalino. Dado que la lignina kraft solo es soluble a un pH mayor a 10, la mayor parte de la lignina kraft disponible comercialmente se sulfona para volverse soluble en agua, la sulfonación de la lignina se lleva a cabo utilizando sulfito de sodio a temperaturas inferiores a 200 °C. El contenido de lignina en el licor negro varía de 29 a 45%, para madera de coníferas es más alto que en latifoliadas (Fadi *et al*, 2004). En la Figura 5, se muestra una propuesta de un monomero de la lignina Kraft.

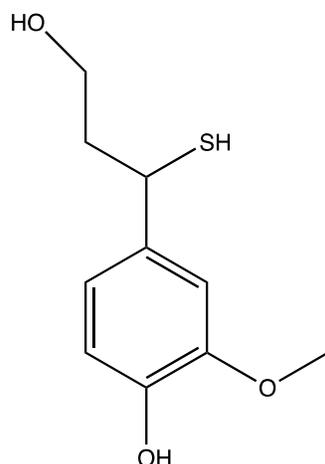


Figura 5. Monómero de la lignina despolimerizada Kraft (elaboración propia).

El proceso al sulfito es extremadamente flexible en términos de rango de pH y puede ser operado sobre el rango de pH completo, es decir de 1-13, simplemente cambiando la base química y ajuste de la dosificación (Chávez & Domine, 2013). La fabricación de pasta al sulfito se basa en el uso de dióxido de azufre acuoso, así como calcio, magnesio, amonio o sodio. El digestor se opera normalmente en un rango de temperatura de 120–180 °C con un tiempo de digestión de 1–5 h. La formación de pulpa con sulfito es una sulfonación de lignina a través de la introducción de ácido sulfónico a los átomos de carbono, que posteriormente conducen a la hidrólisis de la lignina. Para los lignosulfonatos resultantes se han encontrado diferentes aplicaciones en el área industrial (Chávez & Domine, 2013). Las ligninas despolimerizadas obtenidas en el proceso al sulfito, lignosulfonatos, son solubles en agua y van acompañadas de diversos productos de degradación como azúcares (López *et al*, 2011). En la Figura 6, se muestra una propuesta de unidad de lignosulfonato de sodio.

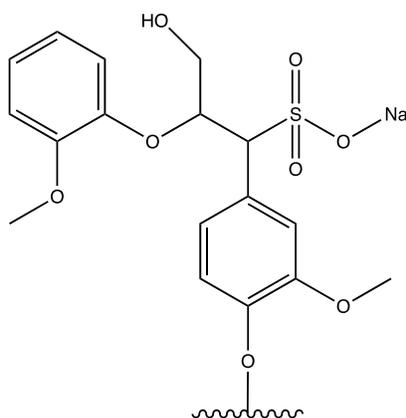


Figura 6. Estructura molecular de lignosulfonato de sodio (Guiyu *et al*, 2017).

Los lignosulfonatos son sales del ácido lignosulfónico, es decir lignina depolimerizada degradada con grupos  $(\text{HSO}_3)^-$ , son sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos principalmente sodio, magnesio y calcio y sales de amonio. El licor resultante del pulpeo al sulfito contiene

aproximadamente un 25% de la madera original disuelta como lignosulfonatos, azúcares, productos de degradación de los carbohidratos, resinas y sustancias inorgánicas (Gargulak & Lebo, 1999).

El grupo sulfonato se enlaza en posición alfa del anillo bencénico a pH inferior a 5, los lignosulfonatos se extraen del licor de pulpeo por precipitación con cal y son unos materiales poliméricos complejos, de peso molecular comprendido entre 2.000 y 100.000 g/mol, es decir tienen una amplia distribución de pesos moleculares, con 0.4 a 0.7 grupos sulfonatos por cada unidad fenil propano y el doble de metoxilos. Los grupos sulfonatos aportan a la lignina su característica más importante que es la de su solubilidad en agua (Pedraja, 2016).

Los lignosulfonatos son compuestos hidrofílicos, mientras que las ligninas kraft son hidrófobos, por lo que la utilidad de los productos de lignosulfonatos comerciales viene de sus propiedades dispersantes, aglutinantes, complejantes y emulsionantes, los usos de la lignina se han expandido literalmente a cientos de aplicaciones (EL-mekawi, 2009).

Independientemente del procesos del que se hable, el licor negro es una solución acuosa que contiene principalmente la lignina depolimerizada modificada químicamente, hemicelulosa y químicos inorgánicos utilizados en el proceso de pulpeo, los constituyentes orgánicos son de 40 a 45 % grasas, lignina despolimerizada de 35 a 45% y 10 a 15% de otros materiales orgánicos (Speight, 2014).

Debido a que la estructura química, la composición y la cantidad de lignina varía según el proceso, materia prima de origen y método de aislamiento, la caracterización de la lignina es importante para poder sugerir una posible aplicación (Stark *et al*, 2016). Las propiedades fisicoquímicas y los grupos activos de la lignina desempeñan un papel crucial en la producción de materiales. Por lo tanto, el análisis estructural de la lignina es el requisito previo para su modificación y funcionalidad en productos para la industria (Jiang *et al*, 2018).

Existen distintas técnicas para la caracterización de la lignina, entre ellas la espectroscopía infrarroja también conocida como *Fourier Transform Infrared* (FTIR), que estudia los fenómenos de interacción entre la radiación de origen infrarrojo y la materia, la energía de la radiación localizada en determinada longitud de onda del infrarrojo, es absorbida por una molécula o parte de ella que se encuentra vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, provocando con ello un cambio en la intensidad de la vibración (Stark *et al*, 2016). Una condición necesaria para que se produzca una vibración en una molécula al incidir sobre ella un haz de energía infrarroja es la presencia de momentos dipolares. Si el momento dipolar es nulo no hay absorción de energía infrarroja, caso contrario, habrá absorción de energía infrarroja, con la ayuda del FTIR se puede obtener información de los grupos funcionales o tipos de enlace en las moléculas presentes en la estructura química de la lignina, la espectroscopía FTIR se ha utilizado a menudo para caracterizar la lignina porque la técnica es relativamente simple y se requiere de cantidades pequeñas de muestra (Mondragón, 2017).

Los grupos funcionales, incluido el grupo hidroxilo en alcoholes, grupo hidroxilo fenólico, grupo carbonilo, grupo carboxilo, metoxilo, son grupos característicos estructurales importantes de lignina Kraft y sulfito, estos grupos funcionales determinan directamente sus propiedades ópticas, características físicoquímicas y reactividad química (Huang *et al*, 2019). La determinación cualitativa y cuantitativa de los grupos funcionales son una parte importante del estudio de la estructura de la lignina (Manjarrez, 2016).

La espectrometría ultravioleta-visible, UV-Vis, utiliza la luz en los rangos visible y UV que al ser absorbidos producen transiciones electrónicas en las moléculas. (Ammar *et al*, 2013). Sólo se determinan grupos cromóforos de moléculas orgánicas o inorgánicas que absorben este tipo de radiación, lo cual sirve para su identificación. De acuerdo con la norma UNE-EN 16109-2012 de normalización española, es posible determinar el porcentaje de lignosulfonatos (LS) e hidroxilos fenólicos en lignosulfonatos estimando el contenido de monolignoles presentes en las muestras analizadas.

### 3. ANTECEDENTES

El suministro inestable de petróleo y la aparición del calentamiento global debido el uso de combustibles fósiles han propiciado gran interés en la búsqueda de energías alternativas y fuentes renovables como la biomasa lignocelulósica, los residuos agrícolas y residuos forestales que durante mucho tiempo han sido reconocidos como una posible fuente sostenible de azúcares para biotransformación en biocombustibles y productos de valor agregado de base biológica (Hyun *et al*, 2008).

Los surfactantes son sustancias químicas que pueden acumularse en la superficie de un líquido entre dos fases con el objetivo de cambiar la tensión superficial de la interfaz que es la zona de comunicación o acción entre un sistema y otro, los surfactantes más utilizados son los surfactantes aniónicos lineales, alquilbencenos sulfonatos, alcohol, sulfatos de éter, alcanos secundarios, los sulfonatos y los sulfatos de alcohol (Alwadani & Fatehi, 2018). Algunos aditivos para concreto pueden tener una doble función en la mezcla, pueden retardar el tiempo de fraguado y a su vez fluidificar la mezcla, teniendo una acción surfactante en la misma.

Montoya *et al*. (2009) estudiaron el desempeño de diferentes lotes de aditivos, un retardante y un acelerante de fraguado y analizaron las propiedades físicas, químicas y mecánicas del cemento Portland gris tipo III, midieron los tiempos de fraguado inicial y final utilizando diferentes dosis de aditivos además, evaluaron resistencia a la compresión de los morteros con aditivo retardante y encontraron que, cuanto mayor es el tiempo de fraguado inicial mayor es el tiempo de fraguado final. Al incrementar el contenido del aditivo retardante bajó la resistencia inicial y aumentó la resistencia final del mortero. Los resultados de tiempos de fraguado y resistencia a la compresión indican que el aditivo retardante se debe emplear en dosis de 0.4 a 0.6 % para obtener los mejores resultados.

Sotolongo *et al.* (1993) evaluaron la influencia de la sacarosa como aditivo retardante de fraguado del cemento en la hidratación de la alita (silicato de calcio hidratado) y el desarrollo de las propiedades mecánicas de pastas de cemento portland hasta la edad de 90 días. El estudio contempló distintas adiciones de sacarosa. Encontraron que el retardo de fraguado es influenciado por el contenido de sacarosa y depende de: la superficie total del sólido en contacto con el agua, de la presencia de aditivos minerales activos o fracciones finas de áridos (sustancias minerales).

El-Mekkawi *et al.* (2011) determinaron el contenido de azúcares totales, caracterizaron fisicoquímicamente y evaluaron el desempeño de licor negro proveniente de paja de arroz y bagazo de caña como subproducto de la fabricación de celulosa de los procesos Sosa y Kraft respectivamente para la elaboración de un aditivo retardante de fraguado para concreto en diferentes proporciones de agua/cemento. El licor de pulpa de paja de arroz aumentó la trabajabilidad del concreto mejoró la compactación y redujo la formación de espacios de aire en la mezcla. Además, retrasó el tiempo de fraguado inicial y final y mejoró la compactación.

Bekir & Ateşin (2016) evaluaron el efecto como aditivos reductores de agua y retardantes de fraguado de diferentes dosis de lignosulfonatos (LS) y sulfonato de naftaleno (SN) en mortero y realizaron ensayos para determinar la fluidez, tiempo de fraguado, resistencia a la compresión a diferentes edades de los especímenes. Observaron que los LS y SN proporcionaron la mejor fluidez en comparación con la mezcla de control, mientras que SN tiene el mejor rendimiento en la prueba de fluidez. Con el incremento de la dosis de LS y SN se incrementaron los tiempos de fraguado tanto inicial como final. Según las pruebas de velocidad de pulso ultrasónico, resistencia a la flexión y resistencia a la compresión, la dosificación tiene un ligero efecto de aumento de resistencia. La sobredosis como reductores de agua tanto de LS como de SN tiene efectos negativos.

Silva *et al.* (2018) diseñaron un aditivo retardante de cemento base lignina utilizando como materia prima el bagazo de la caña de azúcar, utilizaron el proceso de fabricación de pasta sosa/antraquinona para extraer lignina presente en la materia prima. Observaron que el aditivo aumentó 104% el tiempo de retardo a la concentración máxima evaluada.

López *et al.* (2011) caracterizaron lignina de madera *Paulownia Elongata*, *P. fortunei* y *P. tomentosa* obtenida de un proceso de autohidrólisis, obtenidas por deslignificación alcalina. Observaron que la utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación alcalina de las muestras proporcionó una fase líquida residual con un 11.9% más de lignina extraída que la obtenida sin autohidrólisis previa.

Prinsen (2013) caracterizó lignina extraída de materiales lignocelulósicos, incluyendo madera de crecimiento rápido proveniente de plantaciones forestales de madera de eucalipto y residuos agrícolas como el bagazo de la caña, por otro lado, analizó la modificación de la estructura de la lignina de eucalipto con diversos procesos de obtención alcalinos. La caracterización se llevó a cabo mediante técnicas analíticas avanzadas: pirólisis, cromatografía de gases, espectrometría de gases y resonancia magnética nuclear. Observó que tanto el contenido en lignina de las maderas

de diferentes especies de eucalipto, que fue del 27-28%, como la composición y las características estructurales de sus ligninas fueron similares presentando una relación siríngil (S)/guayacil (G) entre 2.6 y 3.1. El bagazo de caña y la paja de trigo presentó un contenido en lignina inferior de 20% y 18% respectivamente, y la composición de sus ligninas está más enriquecida en unidades G y p-hidroxifenil (H) con una relación H/G de 1.4 y 0.5 respectivamente. La composición y las características estructurales de las ligninas residuales fueron parecidas a las de la lignina nativa de la madera.

Jiang *et al.* (2018) caracterizaron estructuralmente lignina apartir de madera molida de la especie de madera *Ginkgo biloba L.*, por espectroscopia de RMN. Los resultados mostraron que las conchas de ginkgo contenía 20% xilano y 42% de lignina más que las especies de madera blanda en general. Las ligninas de madera molida aisladas son ricas en unidades de guaiacilo y tienen una alta condensación y eterificación.

Cruz (2018) determinó el contenido de lignosulfonatos (LS) y OH fenólicos en lignosulfonatos de calcio, se estudió el licor concentrado y debil proporcionado por una empresa, sin embargo, no se menciona el material del que proviene. Se evaluaron los LS concentrados y diluidos utilizando la técnica de espectrofotometría ultravioleta-visible UV-Vis. Como resultado de la aplicación de la Norma UNE 16109, el resultado para las muestras fueron de 51% de la muestra concentrada y el 7% de la muestra débil. El contenido en fenoles, aplicando la misma norma, oscila entre el 1.7% y 0.19% para licor concentrado y licor débil respectivamente.

Villalobos (2009) caracterizó muestras de vinazas colectadas de distintas mezcaleras, determinando la composición química y el porcentaje de materia orgánica biodegradable. Se reporta que, en términos generales contienen concentraciones altas de materia orgánica, pH bajos y concentraciones altas de fenoles.

#### **4. JUSTIFICACIÓN**

La lignina es fuente de compuestos orgánicos base para el desarrollo de productos químicos de gran importancia como los aditivos retardantes de fraguado para la industria del concreto. Actualmente los aditivos retardantes de fraguado que se utilizan en la industria del concreto en México son importados y la información disponible sobre la composición química es propiedad de los fabricantes. Debido a la compleja estructura molecular inherente a la naturaleza de la lignina, además del efecto que el método de obtención tiene sobre ella, es de gran importancia realizar investigación sobre el desarrollo de aditivos a base de lignina despolimerizada para ser utilizados en materiales compuestos como el mortero y concreto.

La presente investigación tiene como propósito estudiar el desempeño de licores enriquecidos con lignina despolimerizada de especies maderables y no maderables obtenida mediante los procesos Kraft e hidrólisis, como base para aditivos retardantes en la industria del concreto contribuyendo así a la obtención de productos de valor agregado en el marco de la biorefinación de biomasa lignocelulósica.

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1 General**

Evaluar el potencial de la lignina despolimerizada en licores obtenidos mediante los procesos Kraft e hidrólisis de especies maderables y no maderables como aditivo retardante de fraguado en concreto.

### **5.2 Particulares:**

- Caracterizar fisicoquímica y estructuralmente el aditivo comercial retardante de fraguado.
- Caracterizar fisicoquímica y estructuralmente licores negros enriquecidos con lignina depolimerizada con potencial para obtener aditivos retardantes de fraguado.
- Modificar composición de azúcares totales en licores negros enriquecidos con lignina para evaluar su desempeño como retardantes de fraguado.
- Determinar la nueva composición de azúcares totales en licores negros modificados.
- Comparar el desempeño del aditivo obtenido vs el aditivo comercial en el material compuesto.

## **6. HIPÓTESIS**

A igual contenido de azúcares totales en licores enriquecidos con lignina depolimerizada obtenida mediante proceso Kraft e hidrólisis, el tipo de lignina despolimerizada podría determinar el potencial para sustituir los aditivos retardantes de fraguado comerciales en la industria del concreto.

Si se prueba que los aditivos propuestos en esta investigación tienen una función favorable en mezclas de mortero, estas materias primas podrían presentar una alternativa para producir aditivos retardantes de fraguado.

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

### 7.1 Caracterización fisicoquímica de los aditivos.

En esta investigación se estudiaron 5 aditivos comerciales retardantes de fraguado y se propusieron 6 licores negros enriquecidos con lignina despolimerizada como materia prima para su evaluación. En la Tabla. 1 se muestra la nomenclatura asignada. A petición de la empresa que proporcionó las muestras comerciales su nombre no se mencionará en este documento, 4 de sus muestras, A1, A2, A4 y A5, provienen del proceso al sulfito y una, A3, del proceso Kraft. Los licores que se propusieron en esta investigación para su evaluación tienen el siguiente origen: A6 licor Kraft de lirio, *Eichhornia crassipes Solms*, obtenido a nivel laboratorio (Pintor, 2016), A7 licor subproducto del proceso de producción de mezcal, proporcionado por la Vinata Don Mateo en San Miguel del Monte, Michoacán, A8 a A11 licores industriales Kraft de *Eucaliptus* spp que nombraremos como eucalipto, *Pinus* spp que nombraremos como pino, *Acacia* spp que nombraremos como acacia, y *Quercus* spp que nombraremos como encino y fueron proporcionados por la Compañía Scribe Planta Morelia.

Tabla 1. Materiales estudiados.

Identificación	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Materia prima de origen	desconocido					Lirio	Vinaza	Eucalipto	Pino	Acacia	Encino
Proceso	Sulfito		Kraft	Sulfito		Kraft	Hidrólisis	Kraft			
Aditivos	Comerciales					Licores propuestos					

#### 7.1.1 Determinación de pH.

La determinación de pH se realizó de acuerdo a la norma NMX-C-255-ONNCCE 2013 utilizando un medidor de pH marca HORIBA M-12, mostrado en la Figura 7.



Figura 7. Medidor de pH HORIBA M-12.

### 7.1.2. Contenido de sólidos totales y porcentajes de humedad.

Se determinó el contenido de sólidos de acuerdo a la norma NMX-C-255-ONNCCE, 2013 adaptando el uso de termobalanza OHAUS MB-23 (Figura 8) y hasta peso constante.



Figura 8. Balanza termogravimétrica OHAUS MB-23.

Se obtuvo el contenido de sólidos totales, también se obtuvo el peso seco de la muestra (Ps), a partir de éste, se calculó el porcentaje de la humedad en las muestras de acuerdo a la ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad} = \left( \frac{Ph - Ps}{Ph} \right) (100) \quad (1)$$

Donde:

Humedad = Humedad de la muestra (%)

Ph = Peso húmedo de la muestra (g)

Ps = Peso seco de la muestra (g)

### 7.1.3 Densidad

La determinación de densidad se realizó a 21 °C utilizando picnómetro MARIENFELD de 25 ml (Figura 9) de acuerdo a la norma TAPPI T625 cm-14.

La determinación de la densidad se calculó a partir de los datos obtenidos y utilizando la ecuación 2.

$$\rho = \frac{C-A}{B-A} D \quad (2)$$

Donde:

$\rho = (\text{g/ml})$

A = Peso del picnómetro vacío (g)

B = Peso del picnómetro con agua destilada (g)

C = Peso del picnómetro con la muestra (g)

D = Densidad del agua a 21°C (g/cm<sup>3</sup>) como referencia



Figura 9. Picnómetro con la muestra de aditivo.

#### 7.1.4 Cenizas.

El contenido de cenizas se determinó de acuerdo a la norma TAPPI T 625 cm-14 utilizando una mufla y hasta peso constante.

#### 7.2 Determinación de azúcares totales.

Las determinación de azúcares se realizó en el laboratorio de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, mediante la metodología fenol-ácido sulfúrico propuesta por Dubois en 1956. El método indica, colocar 2 ml de la solución problema en un tubo de ensayo, agregar 1 ml de fenol al 5%, posteriormente adicionar 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se deja reposar durante 10 min y posteriormente se agita durante 30 s, se coloca en baño frío durante 20 min. En la Figura 10 se encuentran las muestras y el blanco después del pretratamiento. El contenido de azúcares se calculó a partir de las absorbancias obtenidas a 490 nm y la curva de calibración preparada utilizando D-glucosa. Los ensayos se realizaron por triplicado utilizando un espectrofotómetro UV-VIS DR 5000 (Figura 11).

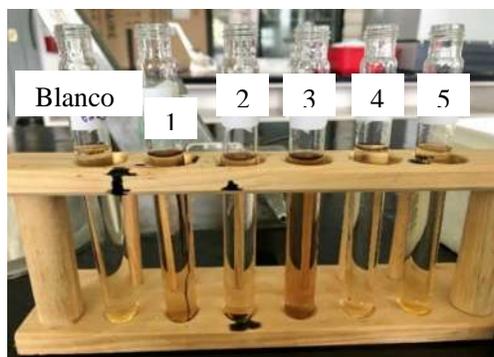


Figura 10. Muestras y el blanco para la determinación de azúcares después del pretratamiento



Figura 11. Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000, empleado en las mediciones de este proyecto.

### 7.3 Determinación de OH fenólicos y % de lignosulfonatos.

La contenido de lignosulfonatos (LS) y OH fenólicos se determinaron siguiendo la norma UNE-EN 16109 (2012) utilizando un espectrofotómetro UV-VIS DR 5000. En la Figura 12 se encuentran las soluciones preparadas para realizar el método, mismo que se aplicó a los aditivos comerciales y los licores evaluados para así, contar con una referencia.

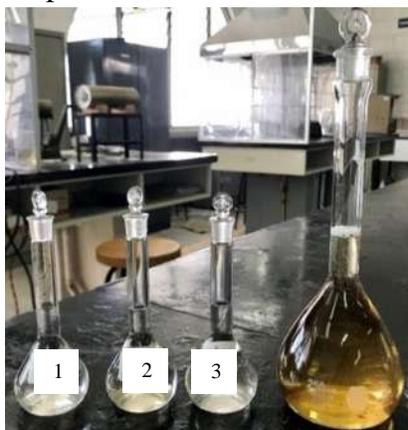


Figura 12. Soluciones para determinar % LS y % OH fenólicos.

El método consiste en preparar tres disoluciones identificadas como A, B, C. La solución A consiste en diluir la muestra en 250 ml de agua, La solución B se obtiene se toma parte de la solución A y se ajusta a pH 2.0 - 2.2 y la solución C obtiene diluyendo la disolución A con una relación 3:100 y ajustándola a pH 4.0 - 5.0.

El contenido en lignosulfonatos se determina midiendo la absorbancia de la disolución identificada como C a 232.5 nm y se determinan utilizando la Ec. 3. La medida de grupos hidroxilo fenólicos se realiza tomando la disolución A como blanco y midiendo la absorbancia de la disolución B en el rango de 340 a 220 nm.

Para el caso de los lignosulfonatos, se calcula el contenido de éstos en forma de fracción másica en porcentaje, atendiendo a los siguientes cálculos, la ecuación. 3:

$$LS\% = Abs\ 232.5 * d/m * f * 10 \quad (3)$$

Donde:

Abs 232.5: es la absorbancia a la cual se identificó la solución C

m= masa de la muestra (g)

d= factor de disolución (ml)

f= absortividad del lignosulfonato de calcio, 32.5 l/mol\*cm

Tomando los valores del pico y valle del espectrograma obtenido, mediante la Ec. 4 se obtiene el porcentaje en OH fenólicos. Se calcula el contenido de hidroxilos fenólicos de la muestra expresado como fracción en tanto por ciento usando el valor de la Absorbancia máxima ( $\Delta Abs_{m\acute{a}x.}$ ) y un valor medio del coeficiente de extinción de los compuestos de referencia ( $\Delta \epsilon_{m\acute{a}x.} = 8867,5 \text{ l/mol*cm}$ ):

$$\% \text{ OH fen\acute{o}licos} = \frac{\Delta Abs_{m\acute{a}x}}{m} \frac{1}{10 \Delta \epsilon_{m\acute{a}x}} 17d \quad (4)$$

Donde:

m= masa de la muestra (g)

d= factor de dilución (ml)

17= número de OH por mol

$\Delta E_{M\acute{a}x}$ = valor medio del coeficiente de extinción de los compuestos de referencia 8867.5 l/mol\*cm

## 7.4 Evaluación de aditivos en mezclas de mortero

Los ensayos para evaluar el desempeño de los aditivos se realizaron en la Facultad de Ingeniería Civil de la UMSNH. Se preparó una mezcla sin aditivo (M0), mezclas para cada uno de los aditivos comerciales (M1, M2, M3, M4, M5) y mezclas con los licores evaluados y modificados a los cuales les llamaremos aditivos propuestos (M6, M7, M8, M9, M10, M11).

### 7.4.1 Tiempos de fraguado

Se realizó de acuerdo a la norma ASTM- C-191-01 (2001), que permite determinar tiempo de fraguado inicial (TFI) y tiempo de fraguado final (TFF) en mezclas de cemento; se utilizó cemento Moctezuma CPC 40 (Cemento Portland Compuesto), agua destilada y el aditivo correspondiente. Las proporciones utilizadas fueron, para agua/cemento 3.8:1 relación volumen/masa y aditivo/cemento 0.009:1 relación volumen/masa. El ensayo consiste en permitir que la aguja del aparato Vicat (ver Figura 13) penetre la superficie de una probeta elaborada con la mezcla de cemento midiendo la longitud de penetración, repitiendo el procedimiento a intervalos de 15 minutos hasta que dicha penetración sea de los 25 mm indicados en la norma, registrando así el tiempo transcurrido desde el inicio de la prueba. Esta prueba sólo se realizó para mezclas con los aditivos comerciales y para la mezcla sin aditivo.



Figura 13. Pruebas de tiempos de fraguado en mezclas de cemento aparato Vicat.

### 7.4.2 Modificación de los licores y aditivos comerciales

Una vez obtenidos y analizados los resultados de la caracterización físico-química de A1 hasta A11 y la evaluación del desempeño de los aditivos comerciales en mezclas de cemento (A1-A5), se eligió el aditivo comercial con mejor desempeño en los ensayos. Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la bibliografía consultada, el contenido de azúcares influye directamente en los tiempos de fraguado por lo que, una vez seleccionado el aditivo comercial con

mejor desempeño, los licores propuestos se modificaron para obtener el mismo contenido de azúcares totales. Posteriormente, a modo de verificar, se realizó la determinación de azúcares totales mediante el método de Dubois para los licores modificados y aditivos comerciales modificados. Se identificaron con la letra A, el número correspondiente al tipo de material de origen y M para indicar que ha sido modificado así A2M corresponde al aditivo comercial 2 modificado y A6M corresponde al licor kraft de lirio modificado.

7.4.3 Evaluación de licores modificados y aditivos comerciales modificados en mezclas de cemento y mortero.

Se realizó la determinación de azúcares totales, tiempo inicial y final de fraguado utilizando la metodología mencionada anteriormente, además de los siguientes ensayos.

7.4.3.1 Determinación de fluidez en mezclas de mortero.

Esta prueba se realiza al mortero para determinar de manera indirecta el contenido mínimo del agua que requiere para que la mezcla sea lo suficientemente fluida para su uso como mortero de pega o de relleno. Permite medir la plasticidad y trabajabilidad del mortero, los ensayos para determinar la fluidez se realizaron de acuerdo a la norma NMX-C-061-ONNCCE (2015).

Para realizar la prueba de fluidez se utilizó cemento Moctezuma CPC 40 (Cemento Portland Compuesto), agua destilada y aditivo. Las proporciones de los componentes del mortero fueron: arena/cemento 2.74:1 masa/masa y aditivo/cemento 0.006:1 volumen/masa.

Esta prueba se realiza en una mesa para evaluar fluidez (Figura 14). A la mezcla de arena y cemento se le adiciona un porcentaje de agua respecto a su peso, se apisona sobre el molde cónico en tres capas, donde cada capa es compactada con una varilla, posteriormente del apisonado se retira el cono que está ubicado sobre la mesa de flujo, la mezcla es golpeada 25 veces mediante la manivela conectada al engranaje que deja caer la mesa, el mortero se expande, se toma la medida del diámetro generado hasta que se expanda unas 8 o 9 pulgadas, de lo contrario es necesario adicionar más agua, la medición de la fluidez se muestra en la (Figura 15) tomada de (NMX-C-486-ONNCCE (2014).

Se preparó una mezcla testigo sin aditivo M0, y una mezcla para cada uno de los licores modificados y aditivos comerciales modificados con las mismas proporciones.



Figura 14. Mesa para determinar fluidez.



Figura 15. Medición de la fluidez en morteros. Tomada de NMX-C-486-0NNCCE-2014.

#### 7.4.3.2 Determinación de consistencia normal del cemento.

Para determinar la consistencia normal en cementos, se usó de la Norma NMX-C-057-ONNCCE (2010), se utilizó cemento Moctezuma CPC 40 (Cemento Portland Compuesto), agua destilada y aditivo. La proporción del aditivo/cemento fue de 0.006:1 vol. /masa.

El agua es la variable a modificar para cumplir con la consistencia normal, de acuerdo a los mm de penetración se va ajustando hasta cumplir con el valor de  $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$  de penetración del embolo del aparato Vicat sobre la muestra (Figura16). En total se prepararon 12 mezclas, una sin aditivo identificada como M0 y una utilizando cada uno de los licores modificados y aditivos comerciales modificados, identificadas como M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10 y M11 donde el número corresponde al material de origen.



Figura 16. Determinación de consistencia normal en mezclas de cemento en aparato Vicat.

#### 7.4.3.3 Elaboración de cubos para ensayos de resistencia a la compresión.

Para la evaluación en mezclas de mortero se siguió la Norma NMX-C-486-ONNCCE (2014) y utilizó cemento Moctezuma CPC 40 (Cemento Portland Compuesto) y agua destilada. Se elaboraron cubos de mortero de 5x5 cm, para medir la resistencia a edades de 7, 14 y 28 días de los especímenes, mostrado en las Figuras 17 y 18 respectivamente, se utilizó una relación agua cemento 1.6:1 volumen/masa y se adicionó licor modificado o aditivo comercial modificado en proporción 0.006:1 volumen/masa, se utilizó arena volcánica 2.75:1 peso/peso.



Figura 17. Elaboración de cubos de mortero, M0 mezcla sin aditivo, las mezclas que contienen el aditivo retardante (M1, M2 y M3).



Figura 18. Descimbrado de cubos.

#### 7.4.3.4 Pruebas de resistencia a la compresión en cubos de morteros

Estas pruebas se realizaron en una máquina para ensayos de compresión ELVEC (Figura 19). La prueba se realizó a las diferentes edades de los especímenes, 7, 14 y 28 días. De acuerdo a la Norma NMX-C-159-ONNCCE-2016.



Figura 19. Máquina para ensayos de compresión ELVEC.

#### 7.4.4 Pruebas no destructivas para cubos de mortero

##### 7.4.4.1 Resistividad Eléctrica Húmeda (REH)

Las mediciones de resistividad en los cubos de mortero fueron realizadas en un medidor de resistencia SOIL modelo 400 (ver Figura 20) por el método descrito en la Norma NMX-C-514-ONNCCE (2016) a edades de 7, 14 y 28 días.



Figura 20. Medidor SOIL 400 de Resistividad Eléctrica Húmeda

#### 7.4.4.2 Velocidad de Pulso Ultrasónico (VPU)

Esta prueba se realizó a edades de los especímenes de 7, 14 y 28 días con base a la norma NMX-C-275-ONNCCE (2004) utilizando un equipo de prueba V-Meter MK IV (Figura 21)



Figura 21. V-Meter MK IV prueba de Velocidad de Pulso Ultrasónico en cubos de mortero.

#### 7.4.4.3 Porcentaje total de vacíos (%TV)

El porcentaje de vacíos en el concreto está relacionado con la porosidad; es decir, los espacios vacíos que quedan en la masa del concreto a consecuencia de la evaporación del agua excedente al mezclarse, y al aire atrapado durante su fabricación. Esta prueba se realizó secando al horno los especímenes a una temperatura de 50 °C, hasta llegar a peso constante; posteriormente se sumergieron las muestras en agua hasta llegar a peso constante, se registró su peso fuera y dentro del agua, con estos datos se calculó el (%TV). Se determinó el porcentaje total de vacíos en los especímenes a 7, 14 y 28 días.

#### 7.5 Caracterización química estructural de licores y aditivos.

Los espectros infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los aditivos modificados se midieron en el rango de 4,000 a 650 nm en un espectrómetro Pekin Elmer Septum 100 FT-IR Spectrometer (Figura 22), como lo indica la norma NMX-C-255-ONNCCE (2013) esta caracterización es cualitativa y tiene como objetivo identificar semejanzas y diferencias respecto al aditivo de referencia.



Figura 22. Espectrómetro Pekin Elmer Septum 100 FT-IR Spectrometer.

## 7.6 Análisis estadístico

Para evaluar si existen diferencias significativas en el desempeño de los aditivos propuestos a base de licores negros modificados y los aditivos comerciales modificados a igual contenido de azúcares totales, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor y, para los tratamientos que presentaron significancia, se realizó la prueba de Tukey utilizando un 5% de significancia para las variables resistencia a la compresión, resistividad eléctrica, velocidad de pulso ultrasónico y porcentaje de vacíos, con la ayuda del software especializado MINITAB 19 versión 10.0.19041.

## 8 RESULTADOS Y DISCUSION

### 8.1 Caracterización fisicoquímica

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización físicoquímica de los aditivos comerciales y los licores propuestos en esta investigación.

#### 8.1.1 pH

Se observa que el rango de pH es ácido para los aditivos comerciales A1, A2, A4 y A5 provenientes del proceso sulfito de manera que el proceso de obtención fue sulfito ácido. El A3 tiene un pH alcalino de 10.3 y esperado ya que el proceso de obtención fue Kraft. El A7 que corresponde a la vinaza tiene un pH de 4.5 mayor al 3.7 reportado por Villalobos (2009) para una muestra de vinaza mezcalera pero sigue siendo ácido ya que el proceso de obtención se realiza mediante hidrólisis ácida. El resto de los aditivos presentan pH alcalino ya que provienen del proceso kraft que es alcalino (Fadi *et al.* 2004). Es necesario hacer notar que los aditivos comerciales son ácido y alcalinos.

#### 8.1.2 Contenido de sólidos y humedad.

El mayor porcentaje de sólidos se encuentran en los aditivos comerciales, A1, A2, A4 y A5 siendo A1 el mayor con valor de 52 %. Los aditivos propuestos tienen valores notablemente inferiores a los comerciales, con diferencia máxima de 42 % entre A1 y A6. El contenido de sólidos de los aditivos A8 al A11 es cercano ya que provienen del proceso industrial Kraft que tiene estandarizada dicha variable. Los aditivos provenientes de material no maderable como lo son el lirio (A7) y la vinaza (A8), tienen los menores porcentajes de sólidos 9.8 y 8.9 % respectivamente. El alto contenido de sólidos en los aditivos comerciales puede explicarse por la necesidad de optimizar los costos de transporte ya que existen algunos aditivos, no estudiados en esta investigación, cuya presentación es sólida. El contenido de humedad está directamente relacionado con el contenido de sólidos.

#### 8.1.3 Densidad

De acuerdo a los valores obtenidos en los ensayos para la determinación de la densidad, los aditivos A1, A4 y A5 tienen la mayor densidad con un valor de 1.3 g/ml, seguido por el A2 con 1.2 g/ml, el A3 con valor de 1.1 g/ml. Los valores de densidad en los aditivos A6-A11 están entre 1.02 a 1.09 g/ml, estos últimos y el aditivo A3 presentan valores similares a los obtenidos por El-Mekkawi *et al.* (2011) que van de 1.0-1.1 g/ml.

#### 8.1.4 Cenizas

El contenido de cenizas en los aditivos comerciales es muy variado, el aditivo A1 tiene el valor más bajo, 6.2 %, mientras los aditivos A2 y A3 presentaron valores de 7 y 7.9 % respectivamente, los aditivos A4 y A5 tienen porcentajes de 18 y 20 % altos en comparación con los mencionados anteriormente. A7 que corresponde a la vinaza, presenta el valor más bajo lo que implica que casi la totalidad del contenido de sólidos es materia orgánica, esto debido a que en su

proceso de obtención no se añaden sustancias inorgánicas. Para los licores obtenidos mediante el proceso Kraft, los valores de cenizas están en un rango de 8 a 12 % ya que se tiene una carga importante de sustancias inorgánicas mismas que contribuyen a la producción de cenizas

Tabla 2. Resultados de caracterización para aditivos comerciales y licores propuestos.

<i>Material</i>	pH	Sólidos (%)	Humedad (%)	Densidad (g/ml)	Cenizas (%)
A1	3.5	52.3	47.7	1.30	6.2
A2	6	51.9	48.1	1.20	7
A3	10.3	22.0	78.0	1.10	7.9
A4	6.8	50.6	49.4	1.30	18
A5	5.2	46.2	53.8	1.30	20
A6	12.0	9.8	90.2	1.02	9.9
A7	4.5	8.9	91.1	1.01	0.5
A8	10.8	16.6	83.4	1.08	7.6
A9	10.3	17.2	82.8	1.09	8.0
A10	12.3	15.5	84.5	1.07	12
A11	12.0	17.7	82.3	1.09	8.2

## 8.2 Determinación de composición en aditivos

Los resultados en el contenido de azúcares totales, OH fenólicos y lignosulfonatos se muestran en la Tabla 3.

### 8.2.1 Contenido de azúcares

A continuación, se presenta la gráfica (Figura 23) para D-glucosa de Absorbancia Vs Concentración en g/l construida para la determinación de azúcares totales, el coeficiente de correlación  $R^2$  para la curva fue de 0.9937, obteniendo así una ecuación confiable.

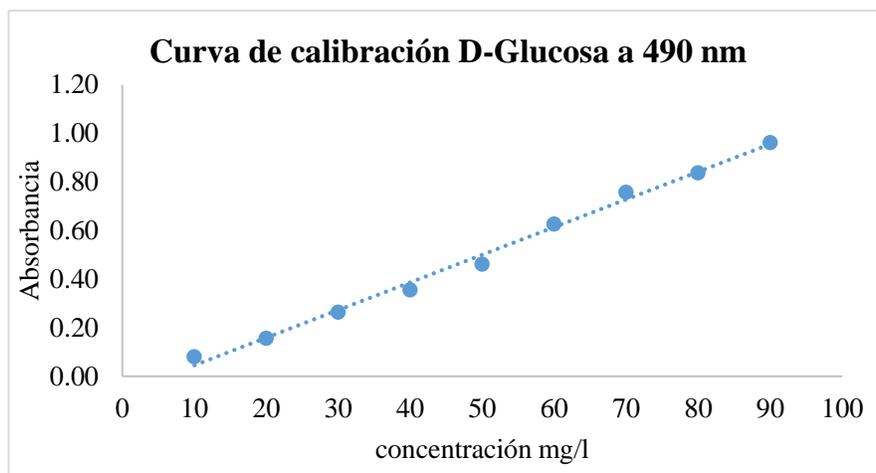


Figura 23. Curva de calibración para D-glucosa.

La ecuación que describe la gráfica es:

$$X=0.0114Abs - 0.0692 \quad (5)$$

Donde:

X=concentración de azúcares (mg/l)

Abs= Absorbancia

Los aditivos comerciales tienen los valores más altos de contenido de azúcares totales. El aditivo A1 tiene 329 g/l, es decir, más del doble del contenido en el aditivo A4 que es el de menor cantidad, los aditivos A2, A4 y A5 están entre 130 a 172 g/l, el aditivo A3 que proviene del proceso kraft tiene un contenido de 14 g/l. El mayor contenido de azúcares de los aditivos propuestos lo tiene el A7 con valor de 98 g/l mayor a los valores reportados por Villalobos (2009) de 58 g/l esto puede deberse a que la vinaza, al ser un subproducto del proceso de hidrólisis de carbohidratos para producir mezcal tiene una carga importante de carbohidratos degradados hasta azúcares. De los aditivos propuestos provenientes de proceso kraft el de lirio, A6, que es un material no maderable contiene 5 g/l de azúcares dato esperado ya que el lirio fue procesado con el objetivo de obtener pulpa celulósica y, de acuerdo a lo reportado por Fileto *et al.* (2013) el contenido de celulosa es de 17 %, hemicelulosas 50 % y 4 % de lignina por lo que la presencia de azúcares totales es baja. Los aditivos kraft provenientes de recurso maderable A8, A9, y A10 tienen contenido de azúcares de 20 g/l en promedio, el más alto es el A11 con 47 g/l. El contenido de azúcares totales está formado por D-glucosa que es el producto de la despolimerización de la celulosa y por D-manosa, D-galactosa, D-xilosa y L-arabinopiranosas hemicelulosas presentes en la madera, debido a que la mayor absorbancia que tiene cada una de ellas es muy cercana a la mayor absorbancia de la D-glucosa en el método utilizado en esta investigación, al determinar la D-glucosa se determinan de forma indirecta los otros azúcares. De acuerdo con lo reportado por Sanjuán (1997) el contenido de hemicelulosas es mayor en las maderas duras como el encino, eucalipto y acacia y debido a que el objetivo del proceso kraft es obtener celulosa los resultados son congruentes al ser valores inferiores a los de los aditivos comerciales obtenidos mediante el proceso al sulfito.

De acuerdo con los resultados de EL-Mekkawi *et al.* (2008) el contenido de azúcares totales para licores negros provenientes del bagazo de caña mediante el proceso Kraft fue de 59.5 a 68 g/l, ligeramente mayor al aditivo A11 proveniente de recurso maderable y obtenido a través del proceso Kraft, esta diferencia puede explicarse a que el bagazo de caña es un material con alto contenido de azúcares.

Los aditivos provenientes de materia prima maderable presentaron coloración visiblemente oscura al momento de realizar la determinación de azúcares a diferencia de los de origen no maderable, esto se debe al contenido de lignina.

### 8.2.2 Contenido de OH fenólicos

Cruz (2018) reporta valores de % de OH fenólicos de 0.18 - 1.8 para licores obtenidos mediante el proceso al sulfito, sin embargo en esta investigación no se menciona la materia prima de estos licores, en esta investigación los valores obtenidos son bajos. El aditivo A1 tiene un contenido de % OH fenólicos igual a 1.6 siendo el de mayor valor y coincide con el alto contenido de azúcares, en segundo lugar está el aditivo A2 con 1.4 %. Esto puede explicarse con el contenido de sólidos que al ser menor, el contenido de lignina también es menor y es aún menor para los aditivos provenientes de material no lignocelulósico.

### 8.2.3 Lignosulfonatos

Se realizó la determinación de lignosulfonatos a todas las muestras incluyendo a los aditivos provenientes del proceso Kraft con el fin de contar con una referencia, los resultados obtenidos están dentro de los porcentajes reportados por Cruz (2018) con valores de 7.9 a 50.8 %. En esta investigación el aditivo A6 y A7 tienen los valores más bajos y el A7 está relativamente cerca del límite inferior de los valores reportados Cruz (2018) para lignosulfonatos. Los aditivos de proceso industrial kraft proveniente de recurso maderable tienen un valor de lignosulfonatos de aproximadamente 45 %. El contenido de lignosulfonatos está relacionado con la cantidad de lignina depolimerizada y modificada, ya que se determinan las unidades aril fenólicas que han sufrido una modificación a sales orgánicas. Por lo tanto, puede inferirse que los aditivos con menor porcentaje de lignosulfonatos contienen menor cantidad de lignina dato que se corrobora en el A7 que proviene de agave mezcalero, A6 proveniente de lirio y el A5 que, aunque no se conoce la materia prima de origen puede inferirse que es un material no maderable.

Tabla 3. Resultados de contenido de azúcares, % OH fenólicos y % LS.

<i>Material</i>	<b>Contenido azúcares (g/l)</b>	<b>Contenido de (OH) fenólicos (%)</b>	<b>Contenido de Lignosulfonatos (%)</b>
<i>A1</i>	329	1.6	70.9
<i>A2</i>	172	1.4	67.1
<i>A3</i>	14	0.3	32.2
<i>A4</i>	169	0.6	46.7
<i>A5</i>	130	0.2	17.6
<i>A6</i>	5	0.04	15.7
<i>A7</i>	98	0.01	7.7
<i>A8</i>	20	0.36	48.9
<i>A9</i>	20	0.54	48.4
<i>A10</i>	23	0.45	43.1
<i>A11</i>	47	0.54	44.1

### 8.3 Caracterización química estructural (FTIR)

En la Figura 24 se muestran los espectros obtenidos para los aditivos estudiados. Para realizar el análisis de resultados se tomaron como base los trabajos de Awargal & Atalla (2010). Como se mencionó anteriormente el aditivo A1 debido a que tiene el mayor contenido de azúcares totales es el aditivo modelo, por lo que a continuación se realiza el análisis comparando los espectros con el aditivo mencionado. Se aprecian diferencias en los espectros de FTIR correspondientes a cada aditivo. A  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observa el grupo (-OH) presente en cadenas alifáticas, además por presencia de agua, todas las muestras presentan una señal a esta longitud de onda, se observa que el aditivo que muestra mayor absorbancia es el aditivo A7 correspondiente a la Vinaza el cual tiene mayor contenido de humedad. En valores de  $2942\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  se observan estiramientos de C-H de grupos metil (-CH<sub>3</sub>) y metilen (-CH<sub>2</sub>) las señales están más definidas en A6, A5 y A7 en el respectivo orden, y con una señal muy débil se observa el A2. En comparación con el aditivo modelo las señales son mayores esto puede deberse a que hay mayor contenido de cadenas alifáticas. Entre  $1643\text{ cm}^{-1}$  y  $1645\text{ cm}^{-1}$  se presentan de anillos conjugados y estiramientos de C=C de alcohol coniferil/sinapil, el aditivo modelo presenta señal dentro de estos valores al igual que A2, A3, A4, A7, A8, A9, A10 y A11. Por otro lado, en los aditivos A5, A6 y A7 no se observa ninguna señal, del A5 no se conoce la materia prima de origen, A6 es lirio y A7 proveniente de la vinaza esto probablemente se deba a que las coníferas y latifoliadas presentan mayor contenido de monómeros coniferil y sinapil, y las plantas inferiores menores cantidades de estos monómeros, de acuerdo con lo reportado por Azadi *et al.* (2013) dónde indica que el contenido de lignina como la proporción entre las unidades de monómero varían entre diferentes plantas y especies. El contenido de lignina de la biomasa disminuye en el siguiente orden: madera de conifera, madera de latifoliada y plantas menores. De  $1513$  a  $1506\text{ cm}^{-1}$  se muestran estiramiento de anillo aril asimétrico, estas señales sólo las presentan los aditivos A1, A2 y A9, y es fuerte. Las muestras A1 y A2 son aditivos comerciales de los cuales no se tiene conocimiento de su origen. Por otro lado, el aditivo A9 proviene de madera de pino visto de esta forma, las señales que se observan manifiestan la presencia de anillos asimétricos provenientes del alcohol coniferil. En esta perspectiva se podría decir que estos aditivos son provenientes de madera de pino, de acuerdo con lo reportado Fengel & Wegener (1984) maderas de coniferas en general tienen un porcentaje mucho más alto de unidades coniferil. En un rango de  $1466\text{ cm}^{-1}$  a  $1464\text{ cm}^{-1}$  se presentan señales de deformaciones C-H asimétricas, el aditivo A1 muestra una señal fuerte, los aditivos A2, A4, y A5 presentan señales débiles. De  $1428\text{ cm}^{-1}$  a  $1379\text{ cm}^{-1}$  se puede encontrar señal de vibraciones del anillo aromático combinado con deformaciones en el plano C-H, el aditivo A4 se observa un pico muy fuerte, siguiéndole el resto de los aditivos incluyendo el aditivo A1 muestran señales fuertes. Por otro lado, los aditivos A5, A6 y A7 no presentan señal. Como se había mencionado con anterioridad, posiblemente se deba a que estos últimos tres aditivos provienen de plantas menores, que contienen menores cantidades de los alcoholes que forman la lignina. En el rango de  $1360$ - $1365$  podemos encontrar estiramientos en -OH fenólicos (Faix, 1992); todas las ligninas comprueban -OH fenólicos por ruptura de enlaces éter, el aditivo que muestra la señal más definida es el A1, siguiéndole el A2, que fueron los que presentaron los valores más altos en la

determinación de OH fenólicos, el resto de los aditivos no presentan ninguna señal, esto podría deberse a que mostraron contenidos de OH fenólicos relativamente bajos, en comparación al A1 y A2, por otro lado el método utilizado es sólo para lignosulfonatos, viéndolo de esta perspectiva también se evaluaron los aditivos provenientes de lignina Kraft. En valores de  $1375\text{ cm}^{-1}$  a  $1367\text{ cm}^{-1}$  se muestran deformaciones asimétricas de O-CH<sub>3</sub> y C-H y sólo los aditivos A5, A6, A7 presentan señales débiles. Entre  $1331\text{ cm}^{-1}$  y  $1330\text{ cm}^{-1}$  se muestra anillo aril con estiramiento C-O, lo presentan los aditivos A1 y A2. De  $1035\text{ cm}^{-1}$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$  se muestran anillos aromáticos con deformación en el plano C-H y solo presentan dicha señal A1, A2 y A2.

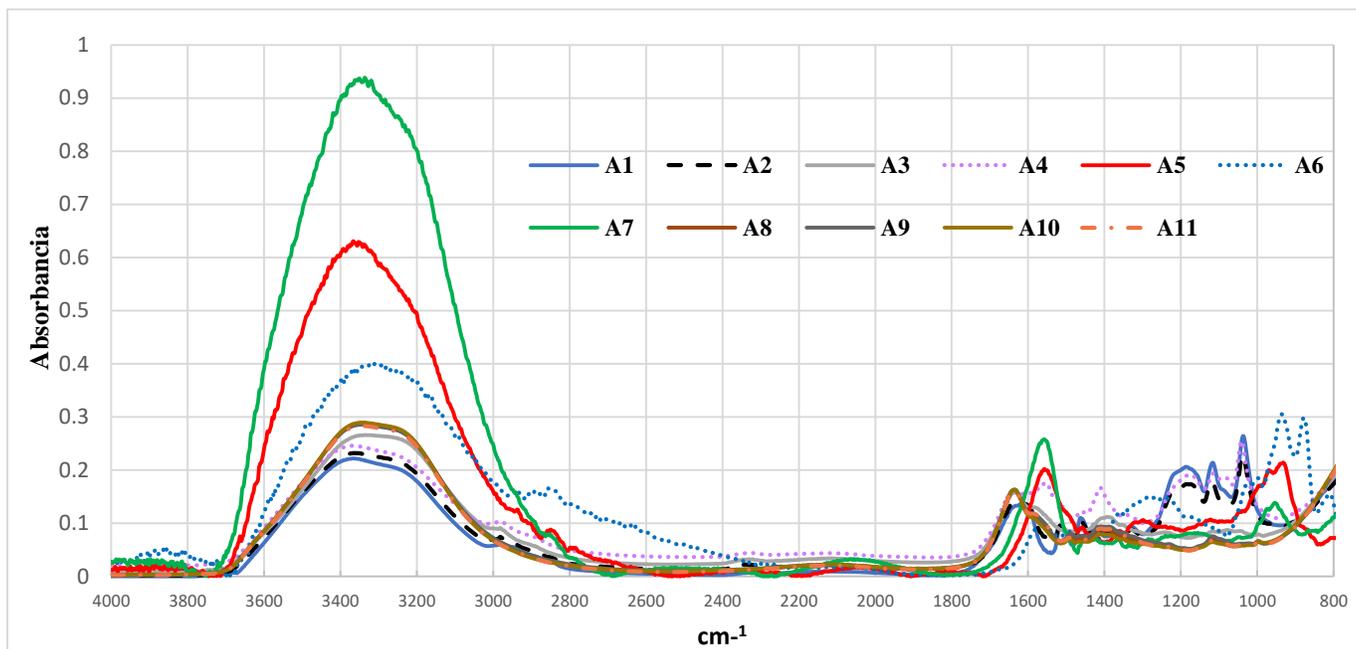


Figura 24. Espectros de FTIR para los aditivos estudiados.

Tabla 4. Resumen de las señales en el FTIR presentes en los materiales estudiados. Dónde las señales se identifican como (D) débil, (F) fuerte, (MF) muy fuerte y (X) no presenta señal.

	Señal (cm <sup>-1</sup> )	A1	A2M	A3M	A4M	A5M	A6M	A7M	A8M	A9M	A10M	A11M
<i>Estiramiento O-H H-enlazado</i>	3400	D	D	D	D	MF	MF	MF	D	D	D	D
<i>Estiramientos en grupos Metil y metilen</i>	2942 - 2800	X	D	X	X	D	D	D	X	X	X	X
<i>Anillos conjugados de Alcoholes coniferil y sinapil</i>	1643 - 1645	F	F	F	F	X	X	X	F	F	F	F
<i>Estiramiento de anillo aril asimétrico</i>	1513 - 1506	D	F	X	X	X	X	X	X	X	D	D
<i>Deformaciones asimétricas en C-H</i>	1466 - 1464	F	D	X	D	D	X	X	X	X	X	X
<i>Vibración del esqueleto aromático combinada con C-H en deformación plana</i>	1428 - 1379	F	F	F	D	X	X	X	F	F	F	F
<i>Estiramiento de OH fenólicos</i>	1360-1365	F	F	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Deformaciones simétricas en O CH3 y C-H</i>	1375-1367	X	X	X	X	D	D	D	X	X	X	X
<i>Anillo aril con estiramiento C-O</i>	1331-1330	D	X	X	X	D	X	D	X	X	X	X
<i>Anillo aromático con deformación en el plano C-H</i>	1035-1050	MF	MF	X	MF	X	X	X	X	X	X	X

## 8.4 Evaluación de aditivos en mezcla de cemento y modificación de licores.

### 8.4.1 Tiempo de fraguado inicial

Como primera etapa para determinar cuál sería el aditivo modelo, se realizó la prueba de tiempo de fraguado inicial (TFI) a los aditivos comerciales. La Figura 25 presenta los resultados de tiempo de fraguado inicial, se identificó una relación directa con el contenido de azúcares y el porcentaje de OH fenólicos. El aditivo A1 que presenta mayor contenido de azúcares totales y % de OH fenólicos es el que retrasa más el tiempo de fraguado, le sigue el aditivo A2, los aditivos A4 y A5 retrasan el fraguado de la mezcla de cemento con solo 15 min, y presentan menor contenido de azúcares y % de OH fenólicos, el aditivo A3 no retrasó el tiempo inicial de fraguado ya que el fraguado inicial es igual que la mezcla sin aditivo, este resultado puede ser atribuible al bajo contenido de azúcares. De acuerdo con lo que reporta Sotolongo *et al.* (1993), los aditivos que contienen azúcares retrasan el tiempo de fraguado en mezclas de cemento. Por lo antes expuesto se tomó el aditivo A1 como modelo para modificar los demás aditivos.

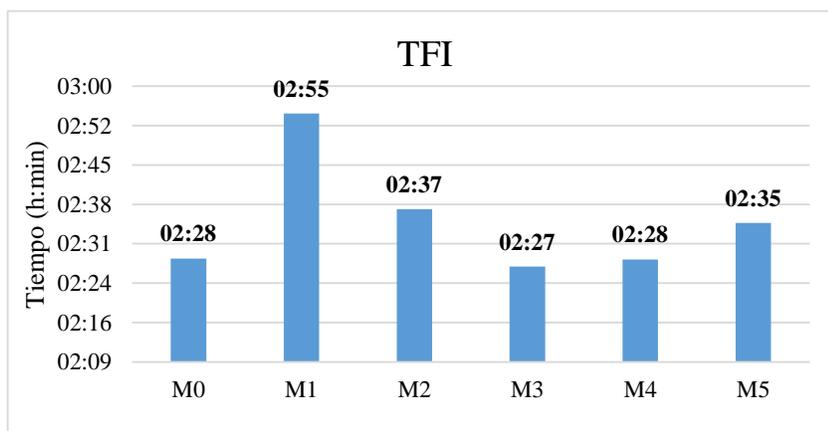


Figura 25. Tiempo de fraguado inicial en mezcla de cemento con aditivos comerciales

### 8.4.2 Modificación de azúcares totales en aditivos propuestos

Se realizó la modificación de los aditivos con el objetivo de alcanzar un contenido de azúcares totales de 329 g/l que corresponde al contenido del aditivo modelo A1. Una vez realizada la modificación se procedió a determinar el contenido de azúcares mediante el método referido en la metodología. La Figura 26 muestra los resultados de la determinación de los azúcares totales después de la modificación. El aditivo que más se acerca al contenido de azúcares objetivo es el aditivo A7 que corresponde a la vinaza, cabe mencionar que es la única muestra que no presentó coloración café al momento de realizar el tratamiento que indica la metodología, debido a que el método utilizado se basa en la coloración de grupos cromóforos de moléculas orgánicas, lo cual sirve para su identificación (Dubois *et al.* 1956). Aunque de las muestras se separó la lignina mediante pretratamiento, es probable que no se retirara del todo y ello influyera en los resultados obtenidos. En el resto de los aditivos se obtuvieron valores en un rango de 307 a 319 g/l.

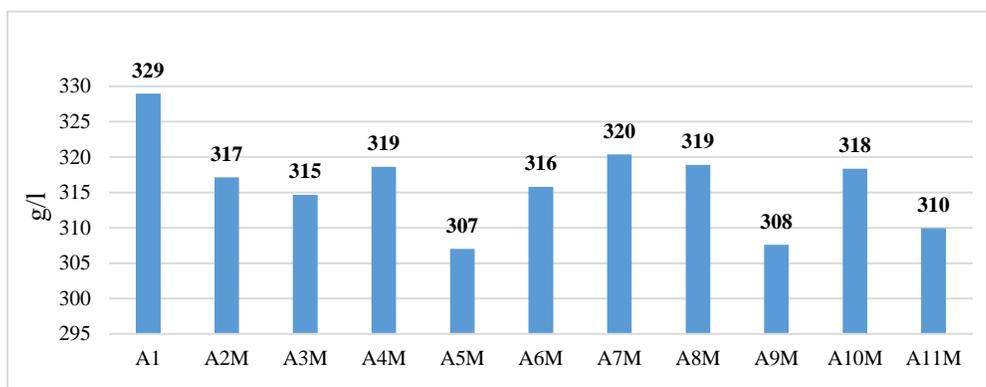


Figura 26. Determinación de azúcares totales en los aditivos modificados.

## 8.5 Evaluación de aditivos modificados en mezcla de mortero

Las pruebas se realizaron en mortero y no en concreto debido a que no se contaba con el equipo para realizarlas.

### 8.5.1 Fluidez en morteros

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos para la fluidez obtenidos con un coeficiente de relación constante e igual a 0.59, (agua/cemento) de esta forma se obtuvo un comparativo para cada aditivo propuesto. Se observa que la M0 que es la mezcla que no tiene aditivo presenta un porcentaje de fluidez del 101 cm, por otro lado, con la misma relación agua/cemento y con la adición del aditivo se observa que todos los aditivos incrementaron la fluidez, esto quiere decir que reducen el volumen de agua necesaria para tener una fluidez optima que tiene un valor de  $105 \pm 5$  cm y pueda ser trabajable la mezcla. Los aditivos que fluidificaron más la mezcla, fueron A1, A5, A8M, A9M. Esto indica una mejora en la mezcla pues con menor volumen de agua aporta una mayor trabajabilidad y posiblemente una mejor compactación de la mezcla.

Tabla 5. Fluidez en mezclas con aditivos.

MEZCLA	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
ADITIVO	Sin	A1	A2	A3	A4	A5	A2M	A3M	A4M	A5M	A6M	A7M	A8M	A9M	A10M	A11M
Fluidez (%)	101	135	134	130	130	135	132.2	134	132	131	130	133	135	135	130	134

En la Tabla 6 se presentan las especificaciones de uso de morteros según su fluidez de acuerdo a la norma NMX-C-486-ONNCCCE (2014). Se observa que los aditivos A3, A4, A10M están dentro del rango para usarse como morteros de relleno ya que presentan un alto porcentaje de fluidez, por otro lado, el resto de los aditivos sobrepasan la fluidez permisible, esto puede modificarse al variar la dosificación del aditivo para que cumpla los rangos permitidos para el uso que se le quiera dar.

Tabla 6. Especificaciones de uso de morteros según su fluidez.

<i>Fluidez en morteros</i> (%)	USOS
105-130	Morteros para pegar piezas
125-130	Morteros de relleno

### 8.5.2 Consistencia normal

La Tabla 7 muestra los resultados para la consistencia normal de los aditivos modificados. Se preparó una mezcla sin aditivo, M0, como referencia. La consistencia normal se determina al encontrar el agua necesaria para que la aguja del aparato Vicat logre una penetración de 25 mm asegurando que la mezcla de cemento tenga una fluidez y trabajabilidad óptima. Como resultado de la evaluación se encontró que todos los aditivos reducen el volumen de agua en comparación con la muestra testigo sin aditivo. El aditivo A1 redujo considerablemente el agua de la mezcla de una consistencia normal de 0.29 a 0.26, sin embargo, no fue el que la redujo más. Los aditivos que más redujeron el volumen de agua obteniendo una consistencia normal de 0.25, fueron el A2M, A5M, A9M, A10M, A11M, mismos que presentaron relativamente los valores más elevados de OH fenólicos en la caracterización química, es decir, la cantidad de lignina está relacionada con la capacidad de los aditivos de ser reductores de agua. El reducir el contenido de agua en la mezcla sin disminuir su trabajabilidad se obtienen mejoras significativas en el proceso de elaboración de las mezclas. Cabe mencionar que el A9M, A10M y A11M forman parte de los propuestos en esta investigación. De acuerdo con el trabajo de EL-Mekkawi *et al.* (2008), el licor negro actúa como agente dispersante al neutralizar las cargas electrostáticas de la mezcla de concreto, especialmente el cemento, esta neutralización minimiza la aglomeración de las partículas sólidas permitiendo que se mezclen mejor con el agua. Lo que permite una mayor fluidez en la mezcla de cemento.

Tabla 7. Resultados de consistencia normal.

<i>Mezcla</i>	<b>Aditivo</b>	<b>Consistencia normal</b>	<b>Relación Agua/cemento Volumen/Peso</b>
<i>M0</i>	<b>Sin</b>	0.29	87/300
<i>M1</i>	<b>A1</b>	0.26	78/300
<i>M2</i>	<b>A2M</b>	0.25	75/300
<i>M3</i>	<b>A3M</b>	0.28	84/300
<i>M4</i>	<b>A4M</b>	0.27	81/300
<i>M5</i>	<b>A5M</b>	0.25	75/300
<i>M6</i>	<b>A6M</b>	0.26	78/300
<i>M7</i>	<b>A7M</b>	0.26	78/300
<i>M8</i>	<b>A8M</b>	0.27	81/300
<i>M9</i>	<b>A9M</b>	0.25	75/300
<i>M10</i>	<b>A10M</b>	0.25	75/300
<i>M11</i>	<b>A11M</b>	0.25	75/300

### 8.5.3 Tiempo de fraguado en aditivos propuestos

La Figura 27 muestra los resultados de la prueba de tiempos de fraguado inicial (TFI). El aditivo A3M es el que incrementa más el TFI comparado con la mezcla sin aditivo, con un retardo de 3:35 h este es un aditivo comercial modificado en esta investigación. El aditivo que le sigue en el retardo de fraguado es el A8M que corresponde al eucalipto con un retraso del fraguado de 3:30 h, después el A10M, acacia, con un retraso de 02:54, los aditivos A2M, A4M y A5M presentaron un TFI de 02:47, 02:45 y 02:33 h respectivamente y todos ellos son aditivos comerciales. Por otro lado, los A6M, A7M, A9M y A11M tuvieron el mismo TFI o un poco menor que el aditivo modelo A1. Es de notar la importancia del resultado ya que se logran niveles de TFI similares a los de aditivos comerciales con los licores propuestos y modificados en esta investigación.

Todos los aditivos tienen aproximadamente el mismo contenido de azúcares, sustancia que retarda el fraguado; pero también la lignina tiene influencia ya que en el sistema que se forma azúcar-lignina, sirve de protección para que el agua se evapore de manera controlada. Las moléculas de la lignina, específicamente los anillos aromáticos, se adsorben sobre la superficie del cemento formando una capa cuya parte exterior posee carga eléctrica del mismo signo entre sí, sobre esta se formará una segunda capa donde la concentración de iones de signo opuesto a las de la primera capa va disminuyendo gradualmente. Cuando la partícula se mueve en la solución es acompañada por los iones que están unidos a ella, y existe un plano de cizalladura que separa la segunda capa del seno de la solución (Rubio, 2007); sin embargo no todos los aditivos tienen el mismo desempeño aun teniendo el mismo contenido de azúcares, esto posiblemente a que cada aditivo proviene de distintas ligninas, las múltiples unidades estructurales de la lignina, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Kirk & Obst, 1998).

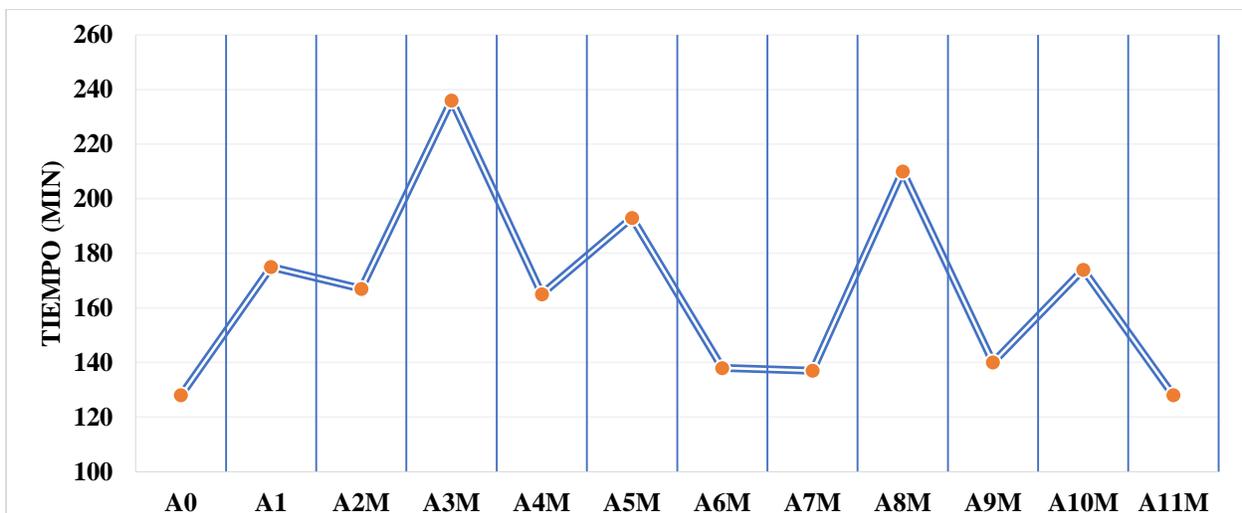


Figura 27. Tiempos de fraguado en aditivos modificados.

#### 8.5.4 Resistencia a la compresión

La Figura 28 muestra el comportamiento de la resistencia a la compresión de cada mezcla a diferentes edades y en la Tabla 8 se presenta un resumen de los valores obtenidos en esta prueba. Se realizaron los ensayos de resistencia para los aditivos comerciales y modificados. De acuerdo con Noguchi (2003) cada uno de los componentes del mortero modifica su resistencia y dependiendo del tipo de cemento, de las cantidades de agua, agregados el mortero puede tener diferente desempeño por lo tanto no es posible hacer una comparación directa con otras investigaciones ya que el origen de los materiales es diferente. La mayoría de las muestras presentan un aumento de resistencia a la compresión a los 7 días, excepto los especímenes con el aditivo A2 y A2M, A3M, A4M, A5M y A10M. De igual manera a los 14 días la mayor parte de las mezclas aumentan la resistencia con excepción de las mezclas con los aditivos A2, A3, A3M, A9M, A10M y A11M. Según Montoya 2009, los aditivos retardantes de fraguado disminuyen la resistencia a la compresión en morteros a edades tempranas y aumenta la resistencia final. A los 28 días la mezcla sin aditivo, A0, presentó una resistencia a la compresión de 256 kg/cm<sup>2</sup>, a excepción de las mezclas con los aditivos A3, A4, A2M y A4M que arrojaron resistencias a la compresión de 252.6, 255.7, 253.9 y 232.9 kg/cm<sup>2</sup> respectivamente y similares a la mezcla sin aditivo, los demás aditivos aumentaron la resistencia. Esto se debe a que algunos aditivos sólo retrasan el tiempo de fraguado sin aumentar la resistencia.

La mezcla con aditivo A9M es la que a los 28 días obtuvo el valor más alto de resistencia, seguida de la mezcla con aditivo A5M y A8M este último fue uno de los que más retrasaron el tiempo de fraguado inicial. Las mezclas con aditivo A1 y A5 tienen valores elevados de resistencia a la edad de 28 días

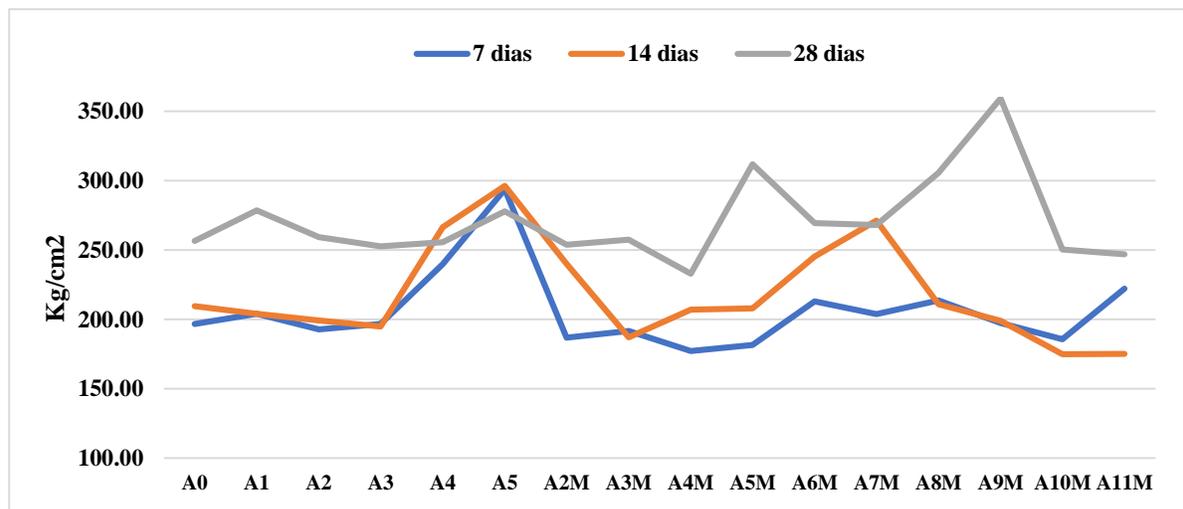


Figura 28. Resistencia a la compresión de especímenes a diferentes edades elaborados con los aditivos estudiados.

Tabla 8. Resistencia a compresión para los aditivos estudiados.

MUESTRA	<i>Resistencia a compresión Kg/cm<sup>2</sup></i>		
	Días		
	7	14	28
A0	196.79	209.6	256.6
A1	203.97	203.9	278.7
A2	192.82	199.3	259.4
A3	196.67	194.8	252.6
A4	239.87	266.4	255.7
A5	293.85	296.3	278.0
A2M	186.79	240.0	253.9
A3M	191.67	187.1	257.5
A4M	177.31	207.0	232.9
A5M	181.67	208.0	311.8
A6M	212.95	245.2	269.5
A7M	203.85	271.2	268.0
A8M	213.72	210.9	305.8
A9M	197.31	199.1	359.4
A10M	185.77	174.8	250.4
A11M	222.18	175.1	246.9

#### 8.5.5 Resistividad Eléctrica Húmeda (REH)

La Tabla 9 presenta los resultados obtenidos para la resistividad eléctrica húmeda a diferentes edades de los especímenes. Se puede observar que al paso del tiempo la resistividad eléctrica aumentó considerablemente, al evaluar los especímenes a diferentes edades permite evaluar el comportamiento de la influencia del aditivo en la mezcla de mortero. El tiempo máximo en el cual el aditivo puede influir es de 28 días ya que, a esa edad se presenta el 99% del endurecimiento de la mezcla y ya han desarrollado su efecto todos los componentes en el mortero. La Tabla 10 muestra los criterios de evaluación de resistividad eléctrica húmeda (REH) en especímenes de concreto de acuerdo a la NMX-C-514-ONNCCE (2016), cabe mencionar que los criterios descritos en esta tabla son para concretos porque no hay una referencia para morteros, por lo que se toma como referencia ya que los valores para concretos son más altos. Esta prueba describe la porosidad del espécimen, a mayor resistencia menor porosidad y por lo tanto mayor durabilidad de los elementos construidos con esta mezcla, se requiere una menor porosidad para evitar espacio donde puedan atacar las sales que potencialmente pueden corroer las estructuras de metal de la armadura.

A los 28 días de fraguado, los aditivos con mayores valores fueron los A1, A2, A5M, A6M, con valores de 9.0 a 9.6, este grupo de aditivos presentaron los valores más elevados en la prueba de resistencia a compresión, arrojando los valores de resistencias más altos, al presentar mayor resistividad eléctrica existe menor porosidad, por lo tanto estos especímenes tienen menos espacios vacíos en su estructura, posiblemente a esto se deba que mostraron mayores valores de resistencia a la compresión. Se identifica otro grupo de especímenes con aditivos que mostraron valores que van desde 8.2 a 8.8, siendo las muestras, A4, A7M, A8M, A9M, los cuales presentaron una resistencia a la compresión media, y por último el grupo con los valores más bajos de resistividad eléctrica, las muestras A3, A5, A2M, A3M, A4M, A10 y A11, con valores de 7.2 a 7.7 con valores relativamente bajos en resistencia a la compresión.

Tabla 9. Resistividad eléctrica a diferentes edades.

<i>Resistividad eléctrica (kΩ-cm)</i>			
<i>MUESTRA</i>	<i>Días</i>		
	7	14	28
<i>A0</i>	0.32	6.25	7.8
<i>A1</i>	0.37	8.11	9.5
<i>A2</i>	0.38	7.72	9.0
<i>A3</i>	0.32	5.68	7.2
<i>A4</i>	0.35	7.12	8.3
<i>A5</i>	0.35	6.34	7.7
<i>A2M</i>	0.33	6.38	7.5
<i>A3M</i>	0.33	6.50	7.7
<i>A4M</i>	0.35	6.33	7.5
<i>A5M</i>	0.31	6.38	9.0
<i>A6M</i>	0.60	7.68	9.6
<i>A7M</i>	0.46	6.13	8.4
<i>A8M</i>	0.52	6.13	8.2
<i>A9M</i>	0.48	6.72	8.8
<i>A10M</i>	0.41	6.08	7.5
<i>A11M</i>	0.37	5.88	7.5

Los valores más cercanos a una resistencia de 10 kΩ-cm son las mezclas con los aditivos A1, A2, A5M y A6M, de acuerdo con la Tabla 10, presentan una durabilidad baja, teniendo en cuenta que los criterios son para concretos, y en este ensayo se evaluaron morteros, presentan una durabilidad buena para ser morteros, las mezclas A6M, A1, A2, A5M, presentan una durabilidad baja, pero para aplicarse en morteros son buenos parámetros. Los aditivos A3, A4, A5, A2M, A3M, A4M, y del A7M-A11M presentan valores entre el parámetro de 7.2 a 8.8.

Tabla 10. Criterios de evaluación de la resistividad.

<b>RESISTIVIDAD</b>	<b>DURABILIDAD DEL CONCRETO</b>
$P > 200K\Omega\text{-cm}$	Muy alta
$100 > P > 50 K\Omega\text{-cm}$	Alta
$50 > P > 10 K\Omega\text{-cm}$	Moderada
$P > 10 K\Omega\text{-cm}$	Baja

### 8.5.6 Velocidad de Pulso Ultrasónico (VPU)

En la Figura 29 se encuentran los resultados para la VPU, este ensayo permite evaluar la calidad del mortero de acuerdo a su uniformidad ya que permite determinar fallas internas como vacíos que se producen al elaborar los especímenes. La Tabla 11 muestra los criterios de evaluación de especímenes de concreto, aunque los especímenes que se utilizaron en esta investigación fueron de mortero, sirven como referencia, ya que no existen criterios para especímenes elaborados con mortero. Se observa que todas las mezclas incluyendo la elaborada sin aditivo a edades tempranas y hasta los 28 días tienen una calidad de mortero alta. Los aditivos A5, A5M, A6M, A7M y A8M, son los aditivos que presentaron mayor velocidad de pulso ultrasonico, presentando de los valores mas altos en la resistencia a la compresión, debido a que esta prueba determina la uniformidad de del especimen, estos obtuvieron resultados positivos en este ensayo. Los aditivos A1, A2, A3, A4, A9M, A10M y A11M, presentan valores relativamente bajos en comparación con el grupo de aditivos antes mencionados. La mezcla con aditivo A6M tienen una calidad durable de acuerdo al valor de VPU, seguida por las mezclas con aditivo A7M, A8M, y A5 respectivamente. El resto de los especímenes está dentro de una calidad del mortero alta, estas especificaciones son para concretos, por lo que los resultados son positivos para todas las mezclas de mortero.

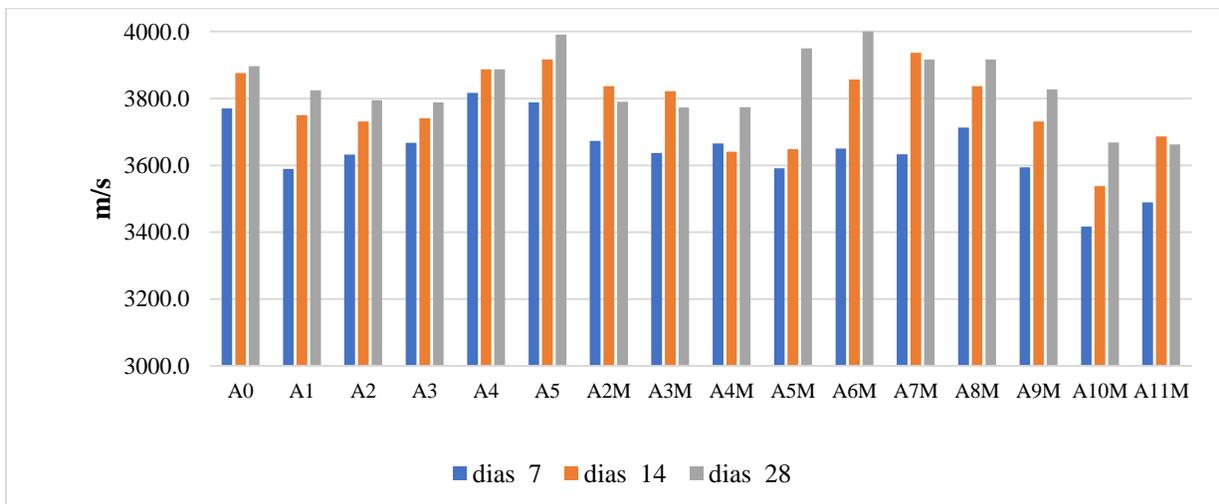


Figura 29. Velocidad de pulso ultrasónico a diferentes edades.

Tabla 11. Criterios de evaluación de concretos con base a la velocidad de propagación.

<i>VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN</i>	<i>CALIDAD DEL CONCRETO</i>
<i>&lt; 2000 m/s</i>	<b>Deficiente</b>
<i>2001 a 3000 m/s</i>	<b>Normal</b>
<i>3001 a 4000 m/s</i>	<b>Alta</b>
<i>&gt; 4000 m/s</i>	<b>Durable</b>

#### 8.5.7 Porcentaje total de vacíos (%TV)

El porcentaje de vacíos en el concreto está relacionado con la porosidad; es decir, los espacios vacíos que quedan en la masa del concreto a consecuencia de la evaporación del agua excedente al mezclarse, y al aire atrapado durante su fabricación. La Tabla 12 presenta los valores del porcentaje total de vacíos en los especímenes a diferentes edades, se observa una disminución al paso del tiempo del porcentaje de vacíos, la mezcla con aditivo A11M, presenta un aumento de vacíos de las edades de 14 a 28 días. En la Tabla 13 se muestran los criterios de evaluación en base a la porosidad (Durar, 1998), Cabe aclarar que el criterio de evaluación de la durabilidad de concreto en función a su porosidad está relacionado directamente con la porosidad capilar y no con el porcentaje total de vacíos (%TV) por lo que se toma sólo como referencia. Por otra parte, las muestras evaluadas son de mortero; sin embargo, los valores menores de 10 % de TV se presentan en las mezclas con el aditivo A3M con valor de 3.9 %, después la mezcla con el aditivo A5M con 8 % y la mezcla A8M con valor de 9.7 %, estos especímenes presentaron una buena compactación en las pruebas de tiempos de fraguado, el resto está dentro del rango de calidad moderada, excepto el espécimen con el aditivo A11M que muestra una calidad inadecuada, este aditivo no retrasó el tiempo de fraguado.

Tabla 12. Porcentaje total de vacíos en especímenes a diferentes edades.

<i>MUESTRA</i>	<b>% Vacíos a distintas edades en días</b>		
	Días		
	7	14	28
<i>A0</i>	17.4	14.5	13.7
<i>A1</i>	19.0	14.3	12.5
<i>A2</i>	15.9	13.7	13.1
<i>A3</i>	16.7	14.8	13.9
<i>A4</i>	16.9	14.3	13.0
<i>A5</i>	17.2	14.7	14.4
<i>A2M</i>	19.9	10.8	10.1
<i>A3M</i>	25.9	13.1	3.9
<i>A4M</i>	15.6	15.3	14.7
<i>A5M</i>	21.8	17.3	8.0
<i>A6M</i>	11.5	13.5	11.4
<i>A7M</i>	18.2	15.0	12.3
<i>A8M</i>	14.7	13.3	9.7
<i>A9M</i>	20.2	13.7	13.6
<i>A10M</i>	13.8	14.3	14.0
<i>A11M</i>	16.7	14.4	17.6

Tabla 13. Criterio de calidad del concreto

<b>% DE POROSIDAD</b>	<b>CALIDAD DEL CONCRETO</b>
<10 %	Buena calidad y compacidad
10%-15%	calidad moderada
>15%	calidad inadecuada

## 8.6 Análisis estadístico

Tabla 14. Análisis de varianza y prueba de Tukey para la resistencia a compresión de los aditivos.

### **ANOVA de un solo factor: Resistencia a compresión vs. Aditivo**

#### **Método**

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

#### **Comparaciones en parejas de Tukey**

#### **Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%**

<b>Aditivo</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupación</b>
A9M	3	359.4	A
A5M	3	311.8	A B
A8M	3	305.8	A B
A1	3	278.67	A B
A6M	1	271.3	A B
A6M	2	268.65	A B
A7M	3	268.0	A B
A3M	3	257.5	A B
A2M	3	253.90	A B
A10M	3	250.4	A B
A11M	3	246.9	A B
A4M	3	232.9	A B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

Se realizó el análisis ANOVA y la prueba de Tukey para resistencia a la compresión, resistividad eléctrica, pulso ultrasónico y porcentaje de vacíos. Lo anterior en especímenes con edades de 28 días de fraguado, tiempo en el que se ha alcanzado el máximo desarrollo de propiedades en la mezcla. En la Tabla 14 se muestran los resultados de resistencia a la compresión, se rechaza la hipótesis nula, porque el valor de la probabilidad P es menor que el 0.5 de nivel de significancia. Por lo tanto, no todas las medias son iguales y existe diferencia significativa, al menos existe una resistencia a la compresión que es significativamente diferente a las demás. En la metodología de esta investigación se estandarizó el contenido de azúcares en los aditivos sabiendo que influyen en su función como retardante de fraguado. Los resultados del análisis estadístico indican que existe influencia de un componente distinto a los azúcares y, de acuerdo a la naturaleza de las materias primas y la caracterización realizada ese componente es la lignina. El aditivo A9M que forma parte de los propuestos en esta investigación y que es el único que por materia prima de origen, pino, contiene más unidades G, es uno de los aditivos que fluidificó más y al presentar este comportamiento existe una mayor compactación, al tener una mayor compactación el espécimen puede presentar una mejora en su resistencia debido a que existen pocos espacios vacíos en el mismo.

La Tabla 15 muestra los resultados del análisis ANOVA y TUKEY para la resistividad eléctrica, donde se evalúa el efecto de los aditivos en los especímenes de mortero. De inicio se rechaza la hipótesis nula, ya que sí hay diferencia significativa entre las medias de los aditivos. Ahora en la prueba de Tukey se observa que los aditivos que muestran una diferencia significativa, son los A1, A2M, A3M, A4M, A6M, A10M y A11M y que corresponden al aditivo comercial modelo, lirio, al comercial A2, A3 y A4 modificado, el aditivo de acacia y encino respectivamente. Esta prueba provee un criterio de durabilidad del mortero con relación a la saturación de los poros. Está en función de variables como: el tipo de cemento, las adiciones, la relación agua/cemento entre otras de acuerdo con el manual (DURAR, 1988) ahora bien, si se plantea de la siguiente manera, se utilizó el mismo cemento, el contenido de azúcares fue estandarizado para los aditivos, se aplicó la misma relación agua/cemento por lo que la diferencia pudiera deberse a uno de los componentes de los aditivos, la lignina.

Tabla 15. Análisis ANOVA y TUKEY para la resistividad eléctrica de los aditivos estudiados.

## ANOVA de un solo factor: Resistividad Eléctrica vs. Aditivo

### Método

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Aditivo	11	19.272	1.7520	4.84	0.001
Error	21	7.605	0.3622		
Total	32	26.877			

### Comparaciones en parejas de Tukey

### Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Aditivo	N	Media	Agrupación
A6M	2	9.880	A
A1	3	9.347	A B
A5M	3	8.797	A B C D
A9M	3	8.607	A B C D
A8M	3	8.240	A B C D
A7M	3	8.180	A B C D
A4M	3	7.843	B C D
A2M	3	7.673	B C D
A10M	3	7.617	B C D
A3M	3	7.470	D
A11M	3	7.427	C D

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

La Tabla 16 muestra los resultados para el análisis ANOVA y TUKEY para la velocidad de pulso ultrasónico. En principio se rechaza la hipótesis nula ya que existe diferencia significativa entre las medias. En la prueba de Tukey se identifica que a excepción del A2M los aditivos son

significativamente diferentes. Esta prueba tiene como finalidad verificar la homogeneidad; es decir, la uniformidad y calidad relativa del concreto. Es bien sabido que los aditivos tienen efectos positivos en la mezcla y en los elementos elaborados con ésta, en este caso todos los aditivos propuestos en esta investigación influyen de manera efectiva en las mezclas y los especímenes elaborados.

Tabla 16. Análisis ANOVA y TUKEY para el ensayo de velocidad de pulso ultrasónico.

## ANOVA de un solo factor: Velocidad de pulso ultrasónico vs. Aditivo

### Método

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

### Comparaciones en parejas de Tukey

### Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Aditivo	N	Media	Agrupación
A6M	2	4000	A
A5M	3	3950.0	A B C
A7M	3	3916.7	A B C
A8M	3	3916.3	A B C
A9M	3	3827.0	A D
A1	3	3824.7	A D
A2M	3	3789.7	A B C D
A4M	3	3774.3	C D
A3M	3	3772.7	B C D
A10M	3	3668.7	D
A11M	3	3662.3	D

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

La Tabla 17 presenta los resultados para el análisis ANOVA y TUKEY para ensayo de porcentaje de vacíos en los aditivos. Primero se rechaza la hipótesis nula, lo que indica que existe diferencia significativa entre las medias, en seguida la prueba de Tukey muestra que todos los aditivos indican que existe diferencia significativa con excepción del aditivo A6M. Esta prueba indica el porcentaje de vacíos en el concreto está relacionado con la porosidad; es decir, los espacios vacíos que quedan en la masa del concreto a consecuencia de la evaporación del agua excedente al mezclarse, y al aire atrapado durante su fabricación.

Tabla 17. Análisis TUKEY Y ANOVA para el porcentaje de vacíos en muestras con aditivos

## ANOVA de un solo factor: Porcentaje de vacíos vs. Aditivo

### Método

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        No todas las medias son iguales  
 Nivel de significancia    $\alpha = 0.05$

### Comparaciones en parejas de Tukey

### Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

<b>Aditivo</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupación</b>
A11M	3	17.300	A
A10M	3	17.30	A
A2M	3	15.400	A B
A4M	3	15.000	A B
A7M	3	13.733	A B
A6M	1	12.70	A B C
A1	3	12.63	A B
A9M	3	11.933	A B
A8M	3	8.733	A B C
A5M	3	8.33	A B C
A3M	3	4.000	A C

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

## 9. CONCLUSIONES

Con la metodología propuesta para la caracterización, se logró establecer un procedimiento para realizar la modificación necesaria hasta alcanzar igual contenido de azúcares, es decir, fue posible modificar el contenido de azúcares en licores de distintos orígenes, para la obtención de aditivos retardantes de fraguado.

Se identificó que los aditivos pueden ser ácidos o alcalinos. El aditivo A1, considerado para esta investigación como aditivo modelo pues presentó el mayor contenido azúcares totales y OH fenólicos así como el mayor contenido de sólidos, fue el que retardó más el tiempo de fraguado inicial.

Se corroboró que el método Dubois es viable para cuantificar azúcares totales en corrientes que contienen lignina despolimerizada. El contenido de azúcares totales de los licores propuestos es bajo en comparación con los aditivos comerciales.

Los licores de eucalipto y acacia, ambos provenientes de maderas duras, al ser modificados fueron los que incrementaron más el tiempo de fraguado inicial. Los aditivos propuestos a base de especies no maderables no retrasaron el tiempo de fraguado de manera significativa. El aditivo proveniente de la vinaza presenta mayor contenido de grupos hidroxilos atribuibles a la humedad y contenido de carbohidratos.

Se logró identificar las diferencias estructurales en los tipos de lignina despolimerizada presente en los aditivos comerciales y los propuestos, utilizando el FTIR.

De acuerdo a los resultados del análisis estadístico se comprobó que la lignina y su naturaleza influyen en el desempeño de los aditivos y en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de mortero y cemento.

Los aditivos que retrasaron el tiempo de fraguado y aumentaron considerablemente la resistencia a la compresión fueron los aditivos A8M y A9M proveniente de madera de eucalipto y pino, respectivamente.

Todos los aditivos propuestos y los comerciales modificados reducen la cantidad de agua necesaria para cumplir con la consistencia norma adecuada para su uso. Por lo que, todos los aditivos propuestos son reductores ya que reducen el volumen de agua necesaria para tener una fluidez y trabajabilidad óptima.

Los aditivos propuestos tienen una moderada resistividad eléctrica, pero tomando en cuenta que los criterios son para mezclas de concreto, se puede decir que la durabilidad del mortero es buena. También presentan velocidad de pulso ultrasónico que sugiere buena calidad en el mortero, siendo los de lirio, vinaza y eucalipto los que obtuvieron mejores resultados en esta prueba.

## **10. PERSPECTIVAS**

Una vez concluida esta investigación y habiendo obtenido los resultados compartidos previamente, se recomienda lo siguiente:

- Evaluar el desempeño en mezclas de concreto de los aditivos propuestos.
- Evaluar el potencial de los aditivos propuestos como reductores de agua en mezclas de mortero y concreto.
- Realizar pruebas con mezclas de aditivos considerando aquellos que tuvieron mejor desarrollo en las propiedades del mortero.
- Caracterizar el peso molecular promedio de la lignina despolimerizada presente en cada uno de los aditivos propuesto.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Alwadani, N., & Fatehi, P. (2018). Synthetic and lignin based surfactants: Challenges and opportunities. *Carbon resources conversion*, 1-9.
- Adler, E. (1997). Lignin Chemistry: Past, present and future. . *Wood Science and Technology*, 169-218 .
- Agarwal, U. P., & Atalla, R. H. (2010). Vibrational spectroscopy In: Lignin and lignans. Florida: CRC Press.
- Ammar, A., Albalasmeh, A., & A., T. (2013). A new method for rapid determination of carbohydrate and total carbon concentrations using UV spectrophotometry. *Carbohydrates polymers*, 97, 253-254.
- Ashton, S., & Cassidy, P. (2007). Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products. *Bioresource Technology*, 2301-2312.
- Askeland, D. R. (2012). *Ciencia e ingeniería de materiales* (Sexta ed.). México: CENGAGE .
- ASTM-C-191-01. (2000). Asociación Americana de Ensayo de Materiales. Método estándar de ensayo para tiempo de fraguado del cemento hidráulico.
- Azadi, P., Inderwildi, R. O., Farnood, R., & King, A. D. ( 2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review . *Renewable and sustainable energy reviews* , 21, 506-507.
- Bekir, İ., & Atesin, Ö. (2016). Effect of high dosage lignosulphonate and naphthalene sulphonate based plasticizer usage on micro concrete properties. *Construction and Building Materials*, 120, 189–197.
- Bicker, M., Hirts, J., & Vogel. (2003). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green chemistry*, 5, 280-284.
- Calvo, F. D. (2015). Lignin and lignans as renewable raw materials. *Technology and applications*(1), 146-148.
- Carreño Pineda, L. D., Caceido Mesa, L. A., & Martínez Riasco , C. A. (2012). Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revision. *Ingeniería y ciencia*, 8(16), 308-309.
- Chavéz, S. M., & Domine, E. M. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial . *Avances en ciencias e ingeniería*, 4, 16-26.

- Cruz, D. (2018). Caracterización y primeros ensayos de pirolisis de ligninas del proceso al sulfito. (Tesis de licenciatura). Cantabria: Escuela técnica superior de ingenieros.
- Dubois, M. G. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28, 3, 350-356.
- DURAR. (1988). Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Maracaibo: Universidad de Zulia.
- EL-mekawi, S. A. (2009). A study of black liquor in Egypt and its utilization as concrete admixtures. *The transaction of the Egyptian society of chemical engineers*, 35, 67-80.
- Fadi, S., Chakar, A., & Ragauskas. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20, 134-135.
- Faix, O. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. En S. Y. Dence (Ed.), *Methods in lignin chemistry* (págs. 83-84). Berlin, Germany: Springer Verlag.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1984). Wood Chemistry. En *Wood Chemistry* (págs. 217-285). Berlin: American Chemical Society.
- Fileto, H. R. (2013). Evaluation of Eichhornia crassipes as an alternative raw material for reducing sugars production. *bioresources*, 8(4), 5340-5348.
- Gargulak, J. D., & Lebo, S. E. (1999). Commercial use of lignin based materials. En *Lignin* (pág. 304). Washington: Glasser.
- Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. En M. Naceur, & A. Gandini (Edits.), *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (Vol. 22, págs. 201-224). Amsterdam: Elsevier.
- Gómez, A, E., Ríos, A, L., & Peña, D, J. (2012). Madera un potencial licnocelulósico para la producción de biocombustibles en Colombia. *Información tecnológica*, 23(6), 73-74.
- Granero, P. R. (2010). Estudio comparativo de morteros empleados como revoques en nuestro medio. *VI congreso internacional sobre patología y recuperación de estructuras*.
- Guevara, G., Pizarro, C., Rodríguez, I., Rojas, L., & Segura, G. (2012). Efecto de la variación agua/cemento en el concreto. *Tecnología en marcha*, 25(2), 80-86.
- Guiyu, Z., Yeqian, W., Zhihua, L., & Songmei, Z. (2017). Acid catalyzed coniferous lignosulfonate hydrolysis in black liquor for product production value added chemical. *Applied catalysis A: General*, 542, 1-9.

- Gutiérrez, L. (2003). El concreto y otros materiales. En L. Gutiérrez, *El concreto y otros materiales* (Segunda ed., págs. 9-10). Manizales, Colombia: Centro de publicaciones de la universidad nacional de Colombia.
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., & Jhonson, D. (2007). *Results of Screening for potential candidates from biorefinery lignin* (Vol. II). Springfield: Departament of energy.
- Huang, J., Fu, S., & Gan, L. (2019). *Lignin chemistry and applications*. Wuhan: Chemical Industry
- Hyun Lee, S., Doherty, T. V., Linhardt, R. J., & Dordick, J. S. (2009). Ionic Liquid-Mediated Selective Extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(5), 1.
- Jiang, B., Zhang, Y., Guo, T., Zhao, H., & Jin, Y. (2018). Structural Characterization of Lignin and. *Polymers*, 10(736), 2-5.
- Katahira, R. E. (2018). *Lignin valorization emerging approaches*. (G. T. Beckham, Ed.) Unired Kingdom: Royal society of chemistry.
- Kirk, K., & Obst, J. R. (1998). Lignin determination. En *Wood* (Vol. 161, págs. 87-89).
- Kosmatka, S., Kerkhoff, B., Panarese, W., & Tanesi, J. (2004). Diseño y control de mezclas de concreto. Skokie: Portland cement association.
- López, F., Zamudio, M. M., De Alva, H. E., Pérez, A., García, J. C., García Morales , M., & Martín, A. (2011). Caracterización y aplicación de lignina de Paulownia obtenida lignina de mediante un proceso de autohidrólisis y deslignificación NaOH/antraquinona. *Afinidad LXVIII*, 68(553), 189-190.
- López, X., Andony, T., Arboleda, C., Segura, F., & Restrepo, I. (2017). Comparación de métodos que utilizan ácido sulfúrico para la determinación de azúcares totales. *Revista cubana de química*, 29, 181-193.
- Lu, F., & Jhon, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, *Cereal straw as a resource for sustainable biochemicals and biofuels*. Amsterdam: Elsevier.
- Manjarrez, L. A. (2016). Síntesis de membranas nanocompuestas a partir de derivados esterificados de lignina en triacetato de celulosa. En *Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias en materiales* (págs. 21-22).
- Mondragón, P. (2017). Espectroscopia de infrarrojo para todos. En P. Mondragón, *Espectroscopia de infrarrojo para todos* (págs. 19-20). Guadalajara: CIATEJ.
- Montoya, Y., Cadavid, A., & Gómez, M. A. (2009). Comportamiento mecánico y de fraguado de morteros de cemento pórtland gris tipo III con aditivo. *EIA*(11), 40-49.

- Neville, A. (1995). *Tecnología del concreto*. Ciudad de México: M. en A. Soledad Moliné Venanzi.
- Niño, J. (2010). *Tecnología del concreto: Materiales, propiedades y diseños de mezclas*. Bogotá: Asociación Colombiana de productores de concreto.
- NMX-C-057-ONNCCE. (2010). *Industria de la construcción cementante hidráulicos determinacion de consistencia normal*.
- NMX-C-061-ONNCCE. (2010). *Industria de la Construcción - Cementantes Hidráulicos - Determinación de la Resistencia a la Compresión de Cementantes Hidráulicos*.
- NMX-C-159-ONNCCE. (2016). *Industria de la construcción-concreto- elaboración y curado de especímenes de ensayo*. Ciudad de Mexico.
- NMX-C-177-ONNCCE. (1997). *Industria de la construcción-concreto-determinación del tiempo de fraguado de mezclas de concreto mediante la resistencia a la penetración*. Ciudad de México.
- NMX-C-255-ONNCCE. (2013). *Industria de construcción aditivos para concreto, compuestos líquidos que forman una membrana para el curado del concreto especificaciones y métodos de ensayo*.
- NMX-C-275-ONNCCE. (2004). *Industria de la construcción-- Concreto, determinación de velocidad de pulso a través del concreto*. Ciudad de México.
- NMX-C-486-ONNCCEE. (2014). *Industria de la Construcción. Mortero para su uso estructural*. Ciudad de Mexico.
- NMX-C-514-ONNCEE. (2016). *Industria de la construcción-Resistividad eléctrica del concreto- Especificaciones y métodos de ensayo*. Ciudad de México.
- Noguchi, T. M. (2003). *Performance based desing for concrete mixture with multi-optimizing genetic algorithm. The 11th international congress on the chemistry of cement* .
- Pedraja, A. (2016). *Combustion, gasificación y pirolisis de lignosulfonato de calcio mediante TG-DSC-MS. Tesis de grado, 14-16*.
- Pelaez, J., Vaccaro, G., & Guijarro, A. (2016). *Un Modelo para la Categorización de Hormigones. Sistemas, cibernética e informática, 13(1), 15-16*.
- Pettersen., R. (1984). *The chemical composition of wood inThe chemistry of solid wood, advances in Chemistry*. Washinton: American Chemical society.
- Pintor, F. (2016). *Obtención de pulpa celuósica Kraft a partir de Eichhornia Kunth. (Tesis de maestría)*. Morelia: Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.

- Prinsen , P. (2013). *Caracterización química y estructural de lignina y lípidos de materiales lignocelulósicos de interés industrial*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Rubio, A. (2007). Los aditivos del mundo del hormigón, (Tesis de licenciatura). Catalunya: Universidad politecnica de Catalunya.
- Sánchez, D. (2001). *Tecnología del concreto y del mortero* (Quinta ed.). Bogotá, Colombia: Bhandar Editores.
- Sanjuán, R. (1997). *Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel*. Guadalajara: Universidad de Guadalajara.
- Santoyo, Gutiérrez, S., & Morales, Rosas, J. M. (1993). Aditivos poliméricos para fluidos de perforación de pozos geotérmicos. *Geofísica internacional*, 32(2), 341-350.
- Silva, P., Oliveira, J., Martins, R., Mendonca, R., & Fonseca, M. (2018). Production of carboxymethyl lignin from sugar cane bagasse: A cement retarder additive for oilwell application. *Industrial Crops & Products*, 116, 144-145.
- Sotolongo, R., Gayoso, R., & Gálvez, M. (1993). Contribución al estudio de la sacarosa como aditivo retardador de la hidratación del cemento. *Materiales de construcción*, 43(230), 43,
- Speight, J. G. (2014). *Gasification of Unconventional Feedstocks*. Wyoming, EUA : Gulf Professional Publishing.
- Stark, N. M., Yelle, D. J., & Agarwal, U. p. (2016). *Techniques for Characterizing Lignin*. In: *Lignin in Polymer Composites* (Vol. 4). Oxford: Kidlington.
- TAPPI T625 cm14. (2010). Analysis of soda and sulfate black liquor. Atlanta, USA: Technical Association of pulp and paper industry.
- Thomas, N. L., & Birchall, J. D. (1983). The retarding action of sugars on cement hydration. *An international journal of cement and concrete*, 13(6).
- UNE-EN 16109. (2012). Determinación de micronutrientes complejados en fertilizantes. *Asociación Española de normalización y certificación*, 1-6.
- Villalobos, F. (2009). Disminución de la materia orgánica biodegradable presente en vinazas mezcleras mediante digestión anaerobia. Oaxaca.
- Vishtal, A., & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *Bioresources*, 6, 3547-3568.
- Zhang, H. M., Sisomphon, K., & Sun, D. J. (2010). Effect of superplasticizer on workability retention and initial setting time of cement past. *Construction and building materials*, 24(9), 1700-1707.