



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la

Producción

“Optimización de la Resistencia a la Compresión y Eflorescencias
Usando Diseño Estadístico de Experimento en Materiales
Geopoliméricos Manufacturados a Partir de Zeolitas Naturales y
Activadores Alcalinos”

TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentado por:

RAMON ELIAS GILCES DEMERA

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2015

AGRADECIMIENTO

A Dios, por haber hecho realidad este anhelo. Sin él no lo hubiera logrado.

De manera muy especial a mis padres Fernando Gilces Arteaga y Juana Demera Leones, a los cuales no encuentro palabras para describir todo lo que han hecho por mí; gracias a ellos soy lo que soy y estoy donde estoy.

Al Ph.D. Mauricio Cornejo Martínez, por haber sido además de un tutor un amigo, que compartió sus conocimientos y enseñanzas para hacer realidad este estudio.

De manera especial al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), por su apoyo en la logística y realización de la experimentación del estudio.

A mi familia que me empujaron a culminar la carrera.

Ramón Elías Gilces Demera.

DEDICATORIA

El presente trabajo es un esfuerzo dedicado a mi familia que con su ayuda económica y apoyo moral e incondicional fue una inspiración para mí, durante el avance de este trabajo muy laborioso, sin ellos no hubiera sido posible realizarlo.

Ramón Elías Gilces Demera

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Msc. Jorge Duque R.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

PhD. Mauricio Cornejo M.
DIRECTOR DE TFG

Ing. Víctor Palacios C.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido desarrollado en el presente Trabajo Final de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la “ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

RAMON ELÍAS GILCES DEMERA

RESUMEN

El material utilizado con fines estructurales de tipo casero o industrial, es conocido como cemento Portland, su gran contaminación ambiental durante su proceso de producción ha impulsado al desarrollo de nuevos métodos cementantes.

Con este antecedente últimamente las investigaciones se están enfocando en materiales denominados geopolímeros que permiten activar a temperaturas cerca de la ambiental y muy bajas comparadas a la de los hornos Clinker.

Estos materiales se basan en la activación de aluminosilicatos, en el presente proyecto fueron utilizados tres activadores alcalinos en las mezclas, que junto a la zeolita natural son: silicato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio.

Para esto se realizó varias mezclas, relaciones agua/mezcla ($W/B=0,4$ y $W/B=0,5$) es decir dos diferentes proporciones activadores-zeolita natural (40-60% y 50-50%), donde en forma separada se mantuvo constante las mezclas para ($W/B=0,4$) con tiempos de moliendas de 89, 132, 45 minutos con tiempos de curados de 24, 36, 48 horas a temperatura constantes de 60°C con un total de 9 mezclas, de la misma manera para la relación de mezclas ($W/B=0,5$) con tiempos de moliendas de 27, 89, 150 minutos y tiempos de curados de 19, 36, 53 horas a temperatura constante de 60°C

con un total de 9 mezclas ,es decir un total de 18 mezclas, para ser curados los cubos a 7, 14, 28 días a 60°C.

Se mezcló, moldeó bajo el método estándar de la norma ASTM C109/C109M y se aplicó ruptura bajo pruebas de resistencia a la compresión en la máquina de ensayos universales de fuerza de compresión SHIMADZU-600KN, donde se determinó las curvas de máxima resistencia de compresión en MPa, luego se tomaron muestras de material para su análisis mediante distintas técnicas como: Difractometría de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido (SEM) y densidades de sólidos porosos.

Se pudo determinar que durante las condiciones escogidas se obtuvo una mayor resistencia a la compresión de la proporción activador –zeolita que funcionó mejor fue la de (40- 60%) es decir $W/B=0,4$ para 28 días de curado para condiciones Geozeo 46 que corresponde a 89 minutos de molienda, 36 horas de curado y relación líquido/ sólido ($W/B=0,4$).

Además se realizó un diseño de experimento para mejorar la superficie de respuestas tal como la resistencia a la compresión y eflorescencias (presencias de carbonatos en la superficie), donde las variables independientes fueron los tiempos de moliendas en minutos(X_1) y tiempos de curados en horas (X_2) donde se utilizó un software estadístico (Statgraphics), donde se verificó los niveles a experimentar.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	ii
INDICE GENERAL.....	iiv
ABREVIATURAS	vii
SIMBOLOGÍA	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL.....	2
1.1. Antecedentes y Justificación	2
1.2. Planteamiento del problema.....	3
1.3. Objetivos.	6
1.3.1 Objetivos generales.....	6
1.3.2 Objetivos específicos.....	6
1.4. Metodología para el desarrollo de Tesis	7
1.5. Estructura de la Tesis.....	9
1.6. Equipos materiales e insumos analíticos.....	12
CAPÍTULO 2	
2. MARCO TEÓRICO.....	19

2.1. Geopolimeros.- Características generales.....	19
2.2. Modelo conceptual de geopolimerización.....	25
2.3. Caracterización tecnológica de los geopolimeros	30
2.4. Efectos de condiciones de procesamientos en rangos cortos.....	31
2.4.1 Cantidad de Activadores.....	34
2.4.2 Relación agua- sólido.....	34
2.5. Aplicaciones industriales.....	36

CAPÍTULO 3

3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	38
3.1. Experimentos factoriales bloqueados	38
3.2. Superficie de Repuestas	40
3.3. Diseño experimentales para mejorar la superficie de respuesta....	40
3.4 Selección de Diseño, factores, variables de respuesta y niveles a Experimentar.....	48
3.4.1 Diseño.....	48
3.4.2 Factores.....	49
3.4.3 Variables de respuestas.....	50
3.4.4 Niveles a experimentar.....	50
3.5 Programación de metodología experimental.....	57

CAPÍTULO 4

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	62
------------------------------------	----

4.1. Trabajo de laboratorio	62
4.1.1 Preparación de muestras.....	65
4.2. Caracterización de los materiales	74
4.2.1 Análisis Químico.....	81
4.2.2 Densidades.....	83
4.2.3 Prueba de resistencia a la compresión.....	85
* Mezclado.....	86
* Moldeo de cubos.....	89
* Curado.....	90
* Ruptura.....	91
4.2.4 Termogravimetría.....	92
4.3. Evaluación de eflorescencias.....	95

CAPÍTULO 5

5. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	96
5.1. Tabla de datos y resultados	96
5.2. Interpretación de resultados.....	117
5.3. Análisis estadísticos: Software Statgraphics	129

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	144
--	-----

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
Geozeo	Geopolimero sintetizado
FT-IR	Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
RPM	Revoluciones por minuto
XRD	X Ray Diffraction
Ze	Zeolita Natural Ecuatoriana
Mpa	Mega pascales
CP	Cemento Portland
CO ₂	Dióxido de Carbono
CV	Cenizas Volantes
Opt.	Optimización
Eflores.	Eflorescencias
fc	Resistencia de Compresión
W/B	Relación agua/ Mezcla

SIMBOLOGÍA

E	Esfuerzo
M	Concentración Molar
T _m	Tiempo de molienda
T _c	Tiempo de curado
T	Temperatura de Curado
°C	Grados centígrados
A	Absorvancia
ν	Coefficiente de Poisson
c	Concentración de las muestras
F	Fuerza -carga
ε	Error experimental
F _o	Variable de Fisher
cm	centímetros
L	Longitud
H	Horas
min	minutos
g	gramos
m	masa
cm ⁻¹	Número de onda
ρ	Densidad
mm	milímetros
X ₁	Factor Variable 1
X ₂	Factor Variable 2

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1. Metodología de la Tesis	8
Figura 2.1. Gráfico Molecular Computarizados de Polimeros	19
Figura 2.2. Reacciones de la Geopolimerización.....	20
Figura 2.3. Composición Química de una Zeolita	22
Figura 2.4. Difractograma Patron que demuestra dos Diferentes Tipos de Materia Prima de las Fases Cristalinas de una Zeolita Natural	23
Figura 2.5. Resistencia a la Compresión De Zeolita Activada Con 7M HN a Diferentes Razon de Activadores Y Temperaturas de Curado.....	24
Figura 2.6. Proceso De Geopolimerización.	27
Figura 2.7. Micrografia SEM de Geopolimeros Sintetizados Por Activación Alkali-Silicio A) Metacaolin B) Cenizas Volantes.....	30
Figura 2.8. Difractograma Xrd A)Metacaolin Tipica B)Geopolimero Composición Nominal C)Sintesis de Zeolita Despues de 7 Días D)Escoria Tipica E)Polimero Inorganico Con Escoria A 20 H 85°C F)7 Días A 85°C.....	33
Figura 2.9. Efecto de la Relación Agua/Solido en Resistencia a la Compresión A Diferentes Tiempos de Curado.	35
Figura 3.1. Diseño De Composición Central Bloqueado en Forma de Estrella.....	39
Figura 3.2. Superficie De Respuesta en Tres Dimensiones en Donde Se Muestra La Respuesta Esperada En Función Del Tiempo (X_1) Y Temperatura (X_2).....	41
Figura 3.3. Contornos Trazados de La Superficie de Respuesta	42
Figura 3.4. Diseño de Composición Central para A) $K=2$ B) $K=3$; Factores.....	47
Figura 3.5. Programación Metodologica Experimental1	58
Figura 3.6. Programación Metodologica Experimental2	59
Figura 3.7. Programación Metodologica Experimental3	60
Figura 3.8. Programación Metodologica Experimental 4.	61
Figura 4.1. Zeolita Natural Max Catcher.	62
Figura 4.2. Secado de la Zeolita Natural.....	63

Figura 4.3.	Peso de La Zeolita en Gramos.....	64
Figura 4.4.	Preparación De Tambor de Hierro Fundido con Bolas de Hierro Y Tambor de Ceramica Con Bolas de Alumina.....	66
Figura 4.5.	Molino De Bolas En Funcionamiento de Tambor de Cerámicas Y Tambor de Hierro Fundido: Tiempos de Moliendas	66
Figura 4.6.	Activadores Alcalinos Y Matracas Volumetricos Hidroxidos De Sodio, Silicato De Sodio E Hidroxido de Calcio	68
Figura 4.7.	Difractograma de Rayos X.....	74
Figura 4.8.	Preparación de Muestras para Analisis Cuantitativos Y Cualitativos para Difractograma De Rayos X.....	75
Figura 4.9.	Balanza de Precisión Mettler Toledo Marca Shimadzu Marca Ax200.....	76
Figura 4.10	Procedimiento De Colocación De Muestras Y Colocación De Muestras Y Analisis Cuantitativo en el Difractograma de Rayosx.....	77
Figura 4.11	Equipo Microscopio Electronico de Barrido (Sem).....	78
Figura 4.12.	Procedimiento para Preparación de Muestras de Geopolimeros Sintetizados para Ensayos De Microscopio Electronico de Barrido.....	79
Figura 4.13.	Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier	80
Figura 4.14	Balanza Analitica Digital para determinar la Densidad de Geopolimeros Solidos Porosos.....	82
Figura 4.15	Análisis Químico para Zeo1 y Zeo2[23].....	82
Figura 4.16.	Agitador Mecanico Ikalabortechnik Modelo Rw20dzmn	87
Figura 4.17	Moldes Utilizado De Acuerdo a la Norma ASTM C109/ C109 M-07	89
Figura 4.18.	Maquina De Ensayos Universales de Fuerzas de Compresión Modelo.....	91
Figura 4.19	Utensilios y Equipos DSC-TGA análisis de Termogravimetría.	92
Figura 4.20	Análisis DSC-TGA de zeolita natural Datos Experimentales	94
Figura 5.1.	Diagrama de Pareto para fc7.....	105
Figura 5.2	Superficie de Respuesta Para fc7	105
Figura 5.3.	Contornos Región de Interés fc7.	106
Figura 5.4.	Diagrama de Pareto para fc14.....	108
Figura 5.5.	Superficie De Respuesta para fc14.....	108

Figura 5.6. Contornos Región de interés para Fc14.....	109
Figura 5.7. Diagrama De Pareto para Fc28.....	110
Figura 5.8. Superficie De Respuesta para fc28.....	111
Figura 5.9. Contornos Región de interés fc28.....	111
Figura 5.10. Diagrama De Pareto Para Eflorescencias a los 28 Días	113
Figura 5.11. Respuesta De Superficie Para Eflorescencias a los 28 Días	113
Figura 5.12. Contorno Región De Interés para Eflorescencias a los 28 Días	114
Figura 5.13 Diagrama De Pareto Para Eflorescencias a los 56 Días.....	115
Figura 5.14. Respuesta De Superficie para Eflorescencias a los 56 Días.	116
Figura 5.15. Contornos Región –Interés para Eflorescencias a los 56 Días.....	116
Figura 5.16. Resistencia a La Compresión Mezcla W/B=0,4	124
Figura 5.17. Resistencia a La Compresión Mezcla W/B=0,5.....	125
Figura 5.18. Gráficas de Bondad de Ajuste para Fc7, Fc14, Fc28	130
Figura 5.19. Gráficas de Bondad de Ajustes para Eflores 28 y Eflores 56.....	131

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Operacionalidad de la Hipotesis	6
Tabla 2	Diseño De Experimento CCD Bloqueado Estrella Valores Codificados	52
Tabla 3	Factores con sus Niveles Respectivos de Diseño	55
Tabla 4	Diseño de Experimentos CCD Bloqueados en Forma de Estrella (Niveles Con Valores Numericos)	56
Tabla 5	Resumen del Diseño de Experimento.....	57
Tabla 6	Código Para 7 Días W/B=0,4	72
Tabla 7	Código Para 7 Días W/B=0,5	72
Tabla 8	Código Para 14 Días W/B=0,4	72
Tabla 9	Código Para 14 Días W/B=0,5	73
Tabla10	Código Para 28 Días W/B =0,4	73
Tabla 11	Código Para 28 Días W/B=0,5	73
Tabla 12	Anova Para Diseños Aleatorios con Bloques.....	99
Tabla 13	Resistencia a la Compresión (7 ,14 , 28 Días).....	101
Tabla 14	Eflorescencias para 28 Y 56 días.....	102
Tabla 15	Analisis De Varianza para fc7 (Tabla Anova).....	103
Tabla 16	Valores Predichos-Residuos Para fc7.....	104
Tabla 17	Analisis De Varianza para fc14 (Tabla Anova).....	107
Tabla 18	Valores Predichos-Residuos para Fc14.....	106
Tabla 19	Analisis De Varianza para fc28 (Tabla Anova).....	109
Tabla 20	Valores Predichos-Residuos para Fc28.....	112
Tabla 21	Analisis De Varianza Para Eflorescencias a los 28 Días	112
Tabla 22	Valores Observados - Predichos Para Eflorescencias a los 28 Días	112
Tabla 23	Analisis De Varianza Para Eflorescencias a los 56 Días	114
Tabla 24	Valores Observados-Predichos para Eflorescencias a los 56 Días	115
Tabla 25	Coeficientes De Regresión Para Resistencias fc7.	120
Tabla 26	Coeficientes De Regresión Para Resistencia fc14.....	120
Tabla 27	Coeficientes De Regresión Para Resistencia fc28.....	120

Tabla 28	Función de Respuesta Esperada de Resistencia a la Compresión (7 -14 -28 Días).....	121
Tabla 29	Coficiente De Regresión para Eflorescencias 28 días.....	127
Tabla 30	Coficiente De Regresión para Eflorescencias 56 día.....	127
Tabla 31	Función de Respuesta esperada para Eflorescencias para 28 -56 días	128
Tabla 32	Resultados Cuantitativos Drx De La Zeolita	133
Tabla 33	Resultados Cuantitativos Drx De La Composición de los Geopolimeros Sintetizados (7 Días)	134
Tabla 34	Resultados Cuantitativos Drx De La Composición de los Geopolimeros Sintetizados (14 Días).....	135
Tabla 35	Resultados Cuantitativo DRX De La Composición de los Geopolimeros Sintetizados(28 Días).....	136
Tabla 36	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de la Zeolita Natural	140
Tabla 37	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de los Geopolimeros Sintetizados (7 Días).....	141
Tabla 38	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de los Geopolimeros Sintetizados (14 Días).....	142
Tabla 39	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de los Geopolimeros Sintetizados (28 Días).....	143
Tabla 40	Densidad de Geopolimeros Sintetizados en g /cm ³	147

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es tener una alternativa al cemento ordinario Portland utilizando un material como la zeolita natural que al mezclarlo con activadores alcalinos nos permitirá desarrollar geopolímeros que se estudiará su microestructura y su correspondiente resistencia de compresión mecánica .Para esto se realiza varias mezclas con relaciones agua/mezcla (W/B).

Este estudio busca optimizar y encontrar el valor máximo de compresión y reducir las eflorescencias en los geopolímeros estudiados, relacionando el tiempo de curado (Horas) a una temperatura constante de 60°C y tiempos de moliendas (minutos).

Las zeolitas naturales son muy abundantes en la región, pero la explotación actual de este mineral es mínima. Se estima en la actualidad que la producción de cemento por medio de la activación alcalina resultaría una disminución del 80% de emisiones de CO₂ en comparación al cemento Portland.[1]

Este proyecto se dividió en seis capítulos donde el Capítulo I describe el problema, justificación, hipótesis, objetivos y diseños de investigación. En el Capítulo 2 se realiza una descripción de los principales conceptos sobre los

geopolímeros desde su estudio de su microestructura, fenómenos de geopolimerización que encierran el estudio de varios aspectos importantes para su adecuado estudio correspondiente. En el Capítulo 3 se describe el diseño de experimento en el cuál se hace énfasis a la superficie de respuestas, factores y variables de respuestas y selección de niveles e incluye la programación de la metodología experimental. En el Capítulo 4 se presenta el procedimiento experimental como el tratamiento que se llevó a cabo con la zeolita natural así como la síntesis y caracterización de geopolímeros. En el Capítulo 5 se muestran los resultados que se obtuvieron en el estudio como la composición mineralógica de la zeolita natural y los geopolímeros sintetizados con sus correspondientes discusiones. Y finalmente, en el Capítulo 6 se propondrá las conclusiones y recomendaciones.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

1.1. Antecedentes y Justificación.

Este trabajo de investigación resalta la utilización de zeolitas naturales para la manufactura de geopolímeros mediante el proceso de activadores alcalinos.

Específicamente el proyecto plantea la elaboración controlada del material polimérico inorgánico, obteniéndose un nuevo material que tendría propiedades mecánicas similares a la del cemento. Por lo que su optimización y su eficiencia como materiales de construcción lo propondría como una alternativa para el cemento ordinario Portland

Como objetivo se evaluará el desempeño de concretos hechos a base de zeolitas naturales más activadores alcalinos para mejorar la superficie de respuesta y reducir las presencias de eflorescencias (carbonatos de calcio, potasio y sodio).

Dentro de los principales beneficios de los geopolímeros destacan la utilización de menos cantidad de materia primas en base de calcio, así como las bajas temperaturas para su fabricación cuyas temperaturas son menores a la de los cementos Portland (1400°C) disminuyendo las emisiones de CO₂ entre un 80% a un 90%, lo que permitirá establecer un material de construcción amigable con el medio ambiente.

1.2. Planteamiento del Problema.

La Zeolita natural utilizada en este proyecto de es comercializada bajo el nombre MAX CATCHER de procedencia CALMOSACORP. Cía. Ltda. Ubicada en Planta KM 20 vía a la Costa, Guayaquil-Ecuador.

La Zeolita natural se activó en Laboratorio de Síntesis de Materiales de la Facultad Ingeniería en Mecánica en la ESPOL, lo que permitió establecer el estudio juntos con los 3 activadores alcalinos (HIDRÓXIDO DE SODIO, SILICATO DE SODIO E HIDRÓXIDO DE CALCIO) para proceder a manufacturar materiales geopoliméricos a base de la activación alcalina de la zeolita y obtener su optimización de la resistencia a la compresión a través de comparaciones estadísticas por intermedio del software Statgraph y se verificó mediante experimentos factoriales bloqueados.

Las variables independiente: geopolímeros manufacturado activación alcalina de la zeolita natural son: tiempo de Curados en Horas y tiempo de molienda de la zeolita natural en minutos.

Mientras las variables dependientes son: resistencia a la Compresión, Temperatura constante para Curado fue 60°C para 7, 14,28 días.

Observación visual de eflorescencias fue realizada a los 28 y 56 días, evaluándolas de las siguientes metodologías: 1=nada; 2=bajo; 3=medio; 4=alto.

DESCRIPCIÓN DE HIPÓTESIS Y LINEAMIENTOS:

Los geopolímeros sintetizados por activación alcalina de la zeolita natural por los tres activadores alcalinos alcanzan valores máximos de resistencia a la compresión y mínima eflorescencias que permitan usarlos como material de construcción.

En la Tabla 1 se realiza el análisis de operacionalidad de la Hipótesis.

TABLA 1
OPERACIONALIDAD DE LA HIPÓTESIS

Hipótesis	Variables	Lineamientos de Indicadores
Los geopolímeros sintetizados por activación alcalina de la zeolita natural por los tres activadores alcalinos alcanzarán valores máximos de compresión mecánica y mínima eflorescencias que permitan usarlos como material de construcción.	1.- Compresión Mecánica. 2.- Tiempos de Moliendas. 3.-Tiempos de Curados. 4.- Eflorescencias.	1.- Composición de activadores alcalinos para zeolita natural. 2.-Concentración 10M para soluciones de Hidróxido de Sodio. 3.-Relación (w/w) silicato de Sodio-Hidróxido de sodio. 4.-Relación(w/w) zeolita hidróxido de Calcio 5.-Temperatura de curado constante 60°C.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General.

Caracterizar, Sintetizar, evaluar y analizar muestras de Geopolímeros manufacturados por activación alcalina de zeolita natural disponible en la ESPOL.

1.3.2. Objetivos Específicos.

1. Diseñar un experimento de composición central bloqueado en forma de estrella a fin de analizar la mejor superficie de respuestas donde se observará variables de niveles y respuestas.

2. Determinar la resistencia a la compresión de las muestras de geopolímeros, a los 7,14, 28 días en función del tiempo de molienda en minutos y el tiempo de curados en horas.
3. Determinar la proporción óptima de activadores alcalinos usando zeolita natural para sintetizar geopolímeros a fin de reducir el problema de eflorescencias (carbonato de sodio, calcio o potasio).
4. Caracterizar los cubos de geopolímeros por difracción de rayos X (XRD), densidades, FTIR y microscópica electrónica de barrido (SEM) para establecer y estudiar su microestructura y evolución a través del tiempo de rango propuesto.

1.4. Metodología para el desarrollo de la tesis.

La metodología utilizada en la elaboración de este proyecto se detalla a continuación, tal y como se representa en la Figura. 1.1.

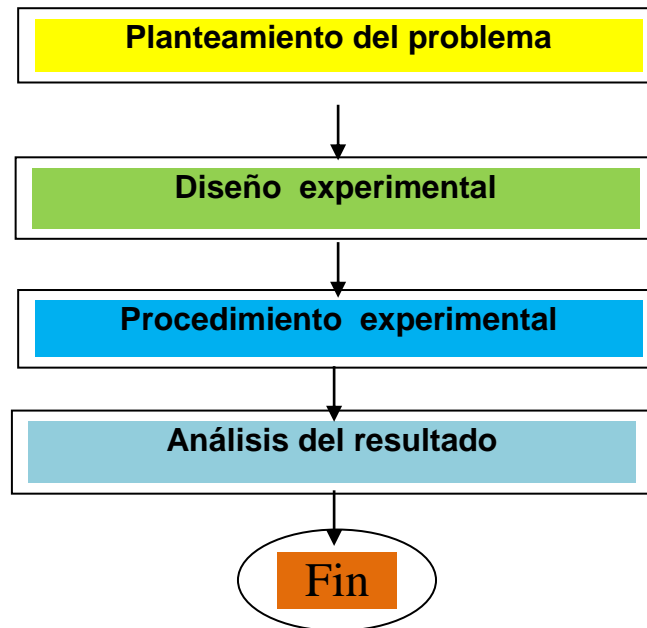


FIGURA 1.1. METODOLOGIA DE LA TESIS

Planteamiento del problema: luego de la revisión de la información acerca de la Zeolita natural, más los activadores alcalinos a utilizar para obtener las pastas de geopolímeros, se propone el problema a tratar.

Diseño de Experimentos: es un diseño de experimentos factoriales bloqueados en formas de estrellas que se utiliza para determinar una mejor superficie de respuestas.

Procedimiento Experimental: consiste en el desarrollo de todas las pruebas realizadas a los materiales geopoliméricos que van

desde el proceso de recolección de muestras, trituración de las muestras de zeolitas por tiempo de molienda, mezclado, moldeo, curado, ruptura hasta realizar ensayos de, difracción de rayos x (XRD), espectroscopia infrarroja de transformador de Fourier (FTIR), máquinas de ensayos universales, densidades, tamaño de partícula y microscopio electrónica de barridos (SEM). Para el análisis de la resistencia a la compresión se usó la norma ASTM C-109 de cementos hidráulicos se tomó como referencia ya que no hay normas establecidas para la zeolitas y establecer comparaciones características en función del tiempo de molienda (en minutos) y el tiempo de curado (en horas).

En el Análisis de Resultados se utiliza un Software Estadístico para desarrollar lo concerniente al análisis para determinar los efectos e interacciones entre las variables dependientes, que son los 7,14, y 28 días e independientes que tiene que ver con la mezcla agua /sólidos de muestras, tiempo de curado (Horas) y tiempo de molienda (minutos) y evaluación de las eflorescencias en los cubos por medios cualitativos y fotos respectivamente.

1.5. Estructura de la tesis.

El capítulo 1 se denomina Información General, este explica los

principales puntos en este proyecto de tesis, como son los antecedentes, el planteamiento del problema, los objetivos tanto generales como específicos, la metodología a llevarse a efecto y los equipos, materiales e insumos analíticos utilizados en el desarrollo del mismo.

El capítulo 2 se denomina Marco Teórico, este trata de describir y explicar los conceptos fundamentales en este proyecto de tesis, como que es un geopolímeros, características generales que representa la zeolita natural como un aditivo mineral que reacciona con los activadores alcalinos para manufacturar pastas geopoliméricas y un estado de arte de pastas que buscan mejorar sus propiedades mecánicas y por último describe un análisis para obtener una relación óptima agua- sólido en base a estudios realizados científicamente en estos tipos de materiales.

El capítulo 3 se denomina diseño de experimentos en el cual se hace énfasis a la superficie de repuestas, factores y variables de respuestas y selección de niveles e incluye la programación de la metodología experimental.

El capítulo 4 se denomina procedimiento experimental explica los procesos realizados en los materiales desde su recolección,

secado en la estufa, molienda, tamización, preparación de muestras, sintetizar, caracterización, pruebas de resistencias a la compresión, DRX, FTIR para obtener el comportamiento de la zeolita con relación a la temperatura, los cambios de masa en función de la temperatura en una atmosfera controlada y evaluación de eflorescencias ,es decir presencias de carbonatos de sodios, calcio y potasio en las pastas geopoliméricas a los 7,14 y 28 días para proceder a romperlos según en los días establecidos para obtener su máxima fuerza de compresión en (KN) así como su máximo esfuerzo en MPa.

El capítulo 5 se denomina análisis e interpretación de resultados en el cual se utiliza la diseño de experimento como herramienta principal de análisis por intermedio del software estadístico Statgraphics.

Los resultados obtenidos por medio de tablas para ser interpretados y se comprueba el modelo con una bondad de ajuste, y por último se llega a las conclusiones y recomendaciones, este se basará en la observación de los resultados obtenidos.

1.6. Equipos, materiales e insumos analíticos.

A continuación se describirán los equipos, materiales e insumos utilizados para la elaboración de este proyecto de tesis:

Combo.- o martillo para poder romper la superficie del cubo para extraer una muestra a fin de realizar su respectivo estudio por medio de ensayos tanto mecánico, termomecánicos como los cambios estructurales a través de rangos de tiempos establecidos.

Fundas o bolsas.- Se utilizaron fundas Ziploc herméticas para el almacenamiento de las muestras de tamaño 26,8 cm x 27,9 cm y de tamaño 16,5 cm x 14,9 cm. para proceder a guardar los cubos.

2) En el proceso de reducción del tamaño de partículas: molienda.

Molino de bolas.- Se utilizó un molino marca **Denver** para la reducción final del tamaño de partículas, luego de los pasos anteriores de reducción del tamaño de grano.

Tamizador Haver & Becker Tyler Rx-812.- Sirve para homogenizar el tamaños de las partículas de la zeolita.

Tamices de ensayo.- De aberturas circulares y con los siguientes números: 150 – 72 – 63-42 y 38. μ m

3) En los tratamientos termomecánicos: molienda y curados en la estufa electrónica.

Molino de rodillos.- Se utilizó un molino de fabricación nacional luego de la reducción del tamaño de partículas la pasante 325 de criba ASTM (Tamaño menor a 45 μm .), el cual posee una velocidad de 1710 RPM.

Tambor de Alúmina.- Se utilizó un pequeño tambor de alúmina de diámetro 12 cm y altura 12 cm, que girará en el molino de rodillos.

Estufa Electrónica.- Se utilizó una estufa electrónica de marca Memmert, regulada por un termóstato que se mantenga a temperatura constante a 60°C y controlar los tiempos de curados para los diferentes proporciones líquidos/ sólidos; w/b= 0,4 y w/b= 0,5 para diferentes muestras para 7, 14 y 28 días.

Bandejas de Aluminio.- Se utilizó bandejas de aluminio para secar la zeolita por 24 horas para su posterior molienda.

Bolas de Alúmina.- Se utilizaron bolas de 30 mm de diámetro y peso aproximado de 70 g.

Brocha.- Se utilizó una brocha común y corriente para limpiar el interior del tambor que contenía restos del material, después de ser sometidos al tratamiento de molienda.

4) En la prueba de densidad de los materiales:

Balanza electrónica.- Marca Mettler Toledo, modelo XP 205 el equipo cuenta con un software configurado para muestras sólidas porosas que permite determinar la densidad de los geopolímeros sintetizados, en este caso la zeolita mezclado con los tres activadores alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y silicato de sodio).

5) En la prueba de resistencia a la compresión.

Moldes.- Se utilizaron moldes marca **ELE** de bronce forjado de acuerdo a la norma **ASTM C 109/C 109M**, para la confección de cubos de 50mm de arista.

Espátula.- Se utilizó una espátula pequeña, con bordes afilados y mango largo para remover el exceso de material en los moldes.

Mezcladora.- Se utilizó una mezcladora marca **Kikalabortechnik** modelo RW20 DZM con voltaje máximo 115 Voltios 50/60 HZ 87 watts

con velocidad variable : 60 HZ: 72- 2400 rpm, 50 HZ : 60 a 2000 RPM. Y Temperatura máxima de 50°C.

Máquina de Ensayos Universales de.- Se utilizó una máquina de ensayos para suelos de marca SHIMADZU modelo UH- 600 kNI tester AP de 600kN, para la ruptura de cubo para los días 7, 14, 28 de tratamientos de curados.

6) Equipos e Insumos analíticos generales

Balanza electrónica.- Para el peso de muestras, líquidos y sólidos se utilizó una balanza electrónica marca Beco Germany modelo BBL31 con una capacidad de carga máxima de 210 g. y una precisión de +/- 0.1 mg.

Balanza Electrónica.- para el peso de muestras sólidas marca Mettler Toledo pL3001-S con una máxima carga de 3100 gr y una precisión de ± 0.1 gramos.

Desecador.- para la conservación de muestras, con el objetivo de evitar la humedad. Es un recipiente de vidrio, con tapa y en cuyo interior se coloca un absorbente de humedad.

Cronómetro.- Para controlar los tiempos de permanencia en estufa y de enfriamiento, o para medir los tiempos en ensayos de marca Nokia

Higrómetro/termómetro digital para ambiente.- Para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizan los ensayos.

Vasos precipitados de 200 ml.- Envases de vidrio o plástico para colocar las muestras con indicador de volumen.

Pipetas y pera.- Sirve para medir el volumen deseado de activador alcalinos o agua destilada en ml, vienen de 0 a 10 ml

Bastón.- Varilla de vidrio o plásticas para agitar manualmente cualquier sustancia o suspensión.

Morteros y majadores.- Hechos de porcelana, para reducir a polvo las muestras.

Botellas plásticas de 20 ml.- Envases fabricados de plásticos para la conservación de muestras, luego de la ruptura.

Agua Destilada.- Agua, que se le ha eliminado prácticamente la totalidad de impurezas e iones mediante destilación, para utilizarlas en análisis y en soluciones que no quieren alterar su composición química.

Activadores Alcalinos.- Son soluciones químicas que reaccionan alcalinamente con las muestras de zeolitas naturales, para formar las pastas de geopolímeros.

En este proyecto se utilizaron 3 activadores alcalinos para su optimización: silicato de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio

Silicato de sodio grado reactivo de procedencia SIGMA ALDRICH (1.39g/ml a 25°C, 10.6% Na₂O; 26.6% SiO₂).

Hidróxido de calcio en polvo con grado de pureza del 97,2% de procedencia J.T. Baker.

Hidróxido de sodio a partir de pellets con grado de pureza del 99.0% acorde con la Organización Internacional de Normalización (ISO) procedencia MERCK MILLIPORE.

Etanol.- Es un líquido transparente e incoloro, normalmente el etanol se concentra por destilación de disoluciones diluidas. El uso comercial contiene 95% de concentración en volumen de etanol y un 5% de agua, tiene un punto de fusión de 114,1 grados centígrados y punto de ebullición de 78,5 grados centígrados y densidad relativa 0,789 a 20 grados centígrados.

Desecante de sílica gel.- Es un absorbente de humedad con indicador de saturación, su coloración cambia según la cantidad absorbida de humedad de azul 0% absorción hasta color rosa pálido con un 28% de absorción de humedad.

Nitrógeno gaseoso.- Es un gas inerte, incoloro, inodoro e insípido, se licúa a muy baja temperatura. Utilizado como el medio circundante (atmósfera) en el análisis térmico gravimétrico.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Geopolímeros.- Características Generales.

Los productos Geopoliméricos son compuestos de Si-Al ligados a una red de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . La figura. 2.1 muestran que comparten alternativamente oxígeno [2].

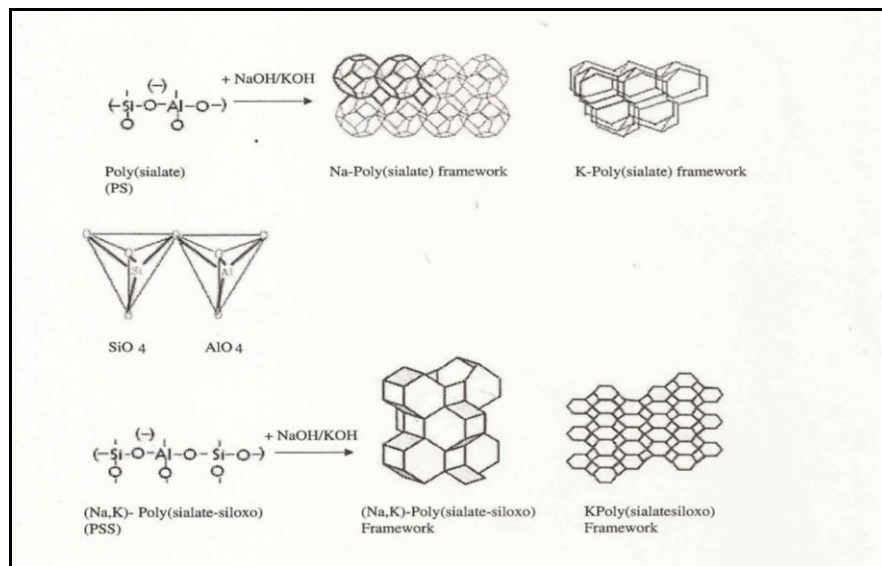
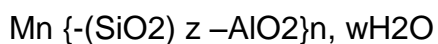


FIGURA 2.1. GRÁFICO MOLECULAR COMPUTARIZADO DE POLÍMEROS $\text{Mn}-(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$ POLISIALATO. [2]

La fórmula empírica es:



Donde $M = K^+, Na^+, Ca^{++}$, son los elementos alcalinos; donde n es el grado de policondensación y z es 1, 2, 3, indica el número de enlaces siloxanos [2].

Las reacciones involucrada en geopolimerización se observa en la figura. 2.2.

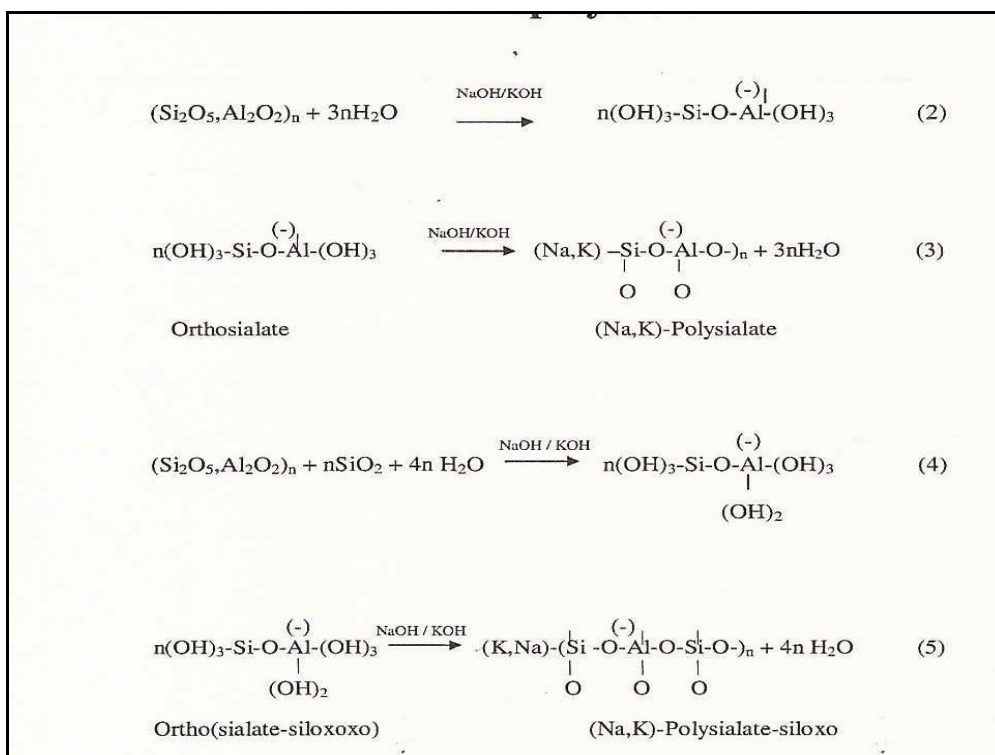


FIGURA 2.2. REACCIONES DE LA GEOPOLIMERIZACIÓN. [2]

Debido al hecho de que los aluminosilicatos son los compuestos más abundantes en la corteza terrestre, existen un gran número de

fuentes de materias primas ricas en aluminio y silicio con el potencial para producir geopolímeros. Entre los materiales geopolímeros que se han utilizado predominan las cenizas volantes (CV) e incluyen arcillas no calcinadas, de residuos, caolín, y puzolanas; metacaolín. [3]

Estos han mostrado que geopolímeros con materiales calcinados favorecen una rápida disolución y solidificación y al mismo tiempo desarrolla una gran fuerza mecánica en un corto periodo de tiempo [3].

Los geopolímeros pueden considerarse amorfos equivalentes de ciertas zeolitas sintéticas. La ruta reacción polimerización puede ser clasificada como una reacción policondensación inorgánica y se puede comparar con la formación de la zeolita. La mayoría de las síntesis de Zeolitas se realizan en condiciones básicas utilizando OH^- como agente mineralizante. Según Van Jaarsveld un metal alcalino es necesario de silicio y aluminio en la disolución, la cual sirve para catalizar la reacción de condensación [3].

Los geopolímeros están formados por co-polimerización individual por muestras de aluminio y silicio contenidos en materiales con alto pH en la presencia silicatos solubles.

El procesamiento típico de los geopolímeros implica la adición de un activador alcalino (hidróxido de sodio o de potasio) a unos aluminosilicatos tal como cenizas volantes (CV), Zeolitas naturales, metacaolin y su posterior mezcla y curarla a una temperatura moderada.

La composición química de una zeolita es presentada en la figura 2.3 en donde se puede deducir que el total de SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3 contenida en la zeolita fue de aproximadamente 71.3% que es típico en alguna otras puzolanas como cenizas volantes y escorias de altos hornos [3]

Zeolite characterization.	
Compound/element	%
Al_2O_3	9.412
As	2.902
CaO	8.033
Fe_2O_3	2.345
K	0.065
Mg	0.7148
Mn	0.0341
Na	0.5685
Pb	0.003
SiO_2	59.542
Ti	0.1093
Humidity	2
Loss on ignition	14.27

FIGURA. 2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE UNA ZEOLITA [3]

Principalmente presenta la fase cristalina de clinoptilolite y en menor cantidad la heulandita ambos son zeolitas tipos minerales. La presencia de un pico asociado de baja intensidad albite (feldespato) y calcita (CaCO_3) puede verse entre entre 20° y 30° (2θ) la presencia de material amorfo.

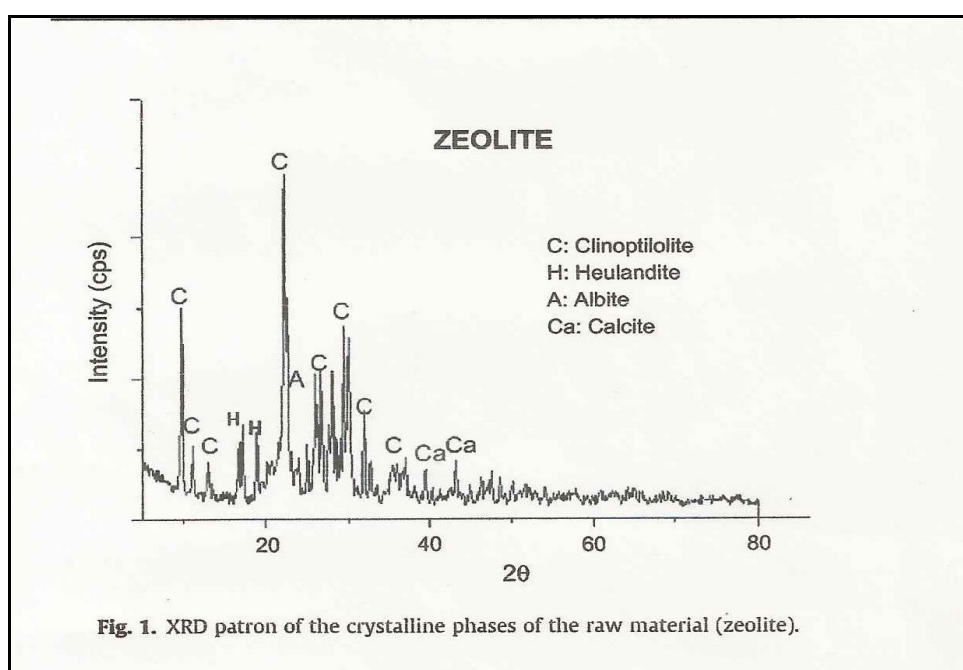


FIGURA 2.4. DIFRACTOGRAMA PATRÓN QUE DEMUESTRA LOS DIFERENTES TIPOS DE MATERIA PRIMA DE LAS FASES CRISTALINAS DE UNA ZEOLITA NATURAL. [3]

Prueba de resistencia a la compresión de cementos puros, zeolita no activada y geopolímeros sintetizados en función del tiempo y temperatura de curado para cada relación de activadores alcalinos

(silicato de sodio / hidróxido de sodio) se presentan en la figura. 2.5

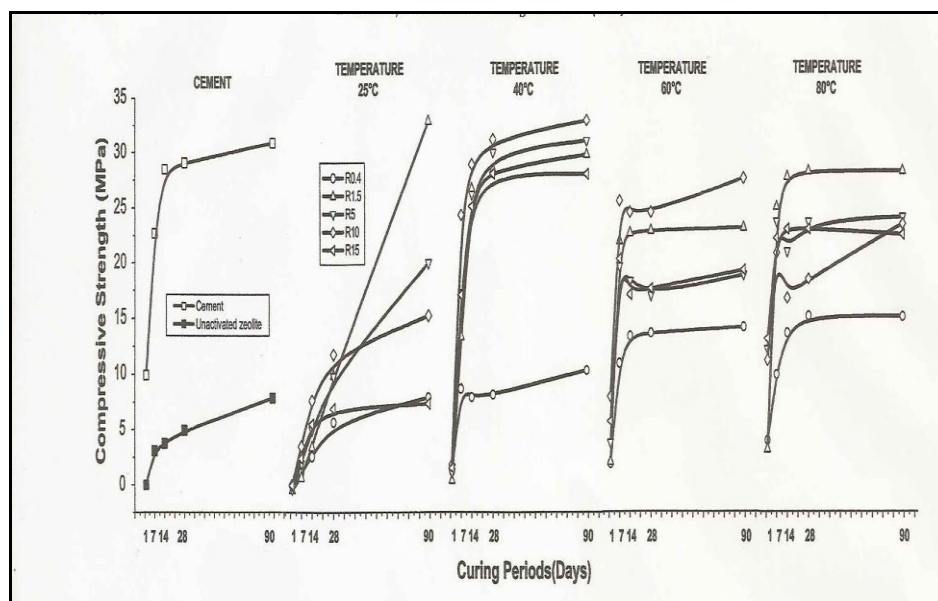


FIGURA 2.5. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE ZEOLITA ACTIVADA CON 7M HN A DIFERENTES RAZÓN DE ACTIVADORES Y TEMPERATURAS DE CURADO. [3]

La primera semana de curado presenta un importante incremento en la resistencia a la compresión en geopolímeros sintetizados.

El material sintetizado a una temperatura de curado de 40°C exhibe la más alta resistencia a la compresión, incluso superiores a los presentados por el cemento Portland. A temperaturas superiores a 60°C y 80°C, la resistencia a la compresión se ve favorecido por tiempos cortos de curado.

La dependencia mostrada entre la resistencia a la compresión y la

temperatura de curado relaciona, la materia prima y la activación térmica, obteniéndose un polímero con buenas propiedades de resistencia a la compresión al menos en un tiempo de 90 días de curado.

La resistencia a la compresión se ve afectada por una alta relación de los activadores alcalinos y tiempos de curados largos [3].

La resistencia a la compresión se debe a la inhibición de la reacción de geopolimerización a través de la precipitación fase de Al-Si que impide el contacto entre el material de reacción y la solución de activación y disminuye la concentración del activador [3].

2.2 Modelo conceptual de Geopolimerización.

En la década de 1950 Glukhovsky [4] propuso un mecanismo general para la activación de los materiales alcalinos principalmente compuesta por sílice y alúmina reactiva. El modelo Glukhovsky divide el proceso en tres fases: A) Destrucción de Coagulación; B) Coagulación de Condensación; C) Condensación de Cristalización. Más recientemente diversos autores han elaborado sobre Glukhovsky ampliaron y aplicaron teorías acumulando conocimientos sobre síntesis de zeolitas a fin de explicar los

procesos en conjunto de la geopolimerización. La figura 2.5 presenta una reacción altamente simplificada del mecanismo de Geopolimerización, donde se presentan los principales procesos que ocurren en la transformación de un aluminosilicatos sólidos de origen sintético en un aluminosilicatos alcalino.

GEOPOLIMERIZACIÓN:

Geopolimerización es una geosíntesis (reacción que integra químicamente los minerales) que implica naturalmente silico - aluminatos. Cualquier compuesto puzolánico o fuente de sílice y alúmina que se disuelve fácilmente en la solución alcalina, actúan como fuente de especies geopoliméricas precursoras.

El componente alcalino como activador es un compuesto del elemento del primer grupo en la tabla periódica, por lo que este tipo de material también se denomina como aglutinante alcalino, aluminisilicato activado o álcali material cementoso activado [4].

Átomos de silicio y aluminio reaccionan para formar moléculas que son química y estructuralmente comparables con aquellas que se forman las rocas naturales.

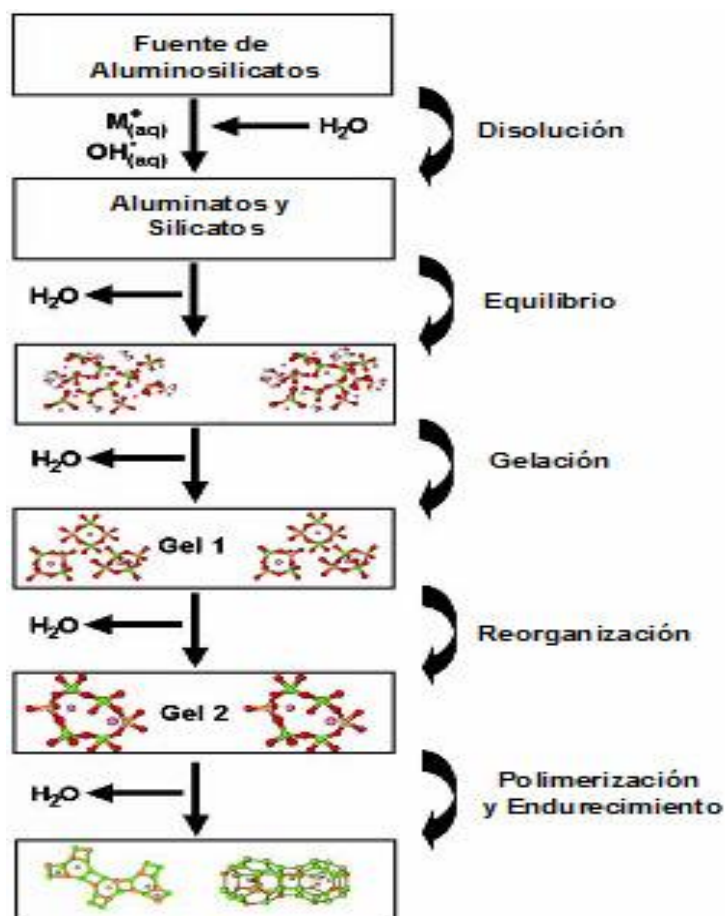


FIGURA 2.6. PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN [4]

Cabe señalar que el potencial para la transformación de materias primas, moliendas finas, tratamientos térmicos, etc. varía la reactividad del aluminio en el sistema, estos procesos se producen al mismo tiempo.

La disolución de la fuente aluminosilicatos sólido produce aluminatos y especies de silicato mediante hidrólisis alcalina (agua que consume).

En la disolución de partículas sólidas en la superficie resulta de la liberación de aluminatos y silicatos (en forma monomérica), en la solución siempre se ha asumido que la conversión de las partículas es el mecanismo responsable de la geopolimerización.

En la solución de especies liberadas por disolución se evaporan en la fase acuosa contenidos en silicatos, presentes en la solución de activación.

Una mezcla compleja de silicato, aluminato y aluminosilicatos se forma y los equilibrios de estas soluciones [4] han sido estudiados. La disolución de aluminosilicatos amorfos es rápida a pH altos y esto crea rápidamente una solución sobresaturada de aluminosilicatos, en soluciones concentradas esto resulta en la formación de un gel, como los oligómeros en la fase acuosa forman grandes redes por condensación. Este proceso libera el agua que se consume nominalmente durante la disolución. Como tal el agua juega un papel de un medio de reacción, sino que reside dentro de los poros en el gel.

Este tipo de estructura de gel se refiere como bifásica, con el aglutinante de aluminosilicatos y agua formando las dos fases.

El tiempo para la solución sobresaturada de aluminosilicatos para formar un gel continuo varía considerablemente con las condiciones de procesamiento de las materias primas y composición de la

solución y las condiciones de síntesis [4].

El sistema gel nunca suele diluir y la concentración silicio-aluminio suele oscilar debido a una lenta respuesta del sistema lejos del equilibrio. Después de la gelificación el sistema continúa reorganizándose, como la conectividad gel-red aumenta, resulta red de aluminosilicatos tridimensional comúnmente atribuidos a geopolímeros.

La figura 2.5 describe la reacción activa como resultado de dos etapas sucesivas de control.

La nucleación o la disolución del material de aluminosilicatos y formación de especies poliméricas es altamente dependiente de los parámetros termodinámicos y cinéticos y abarca los dos primeros pasos propuestos por Glukhovsky.

El crecimiento es la etapa en la que los núcleos alcanzan un tamaño crítico y los cristales comienzan a desarrollarse. Estos procesos de **reorganización estructural** determinan la microestructura y distribución de los poros del material que son fundamentales en la determinación de muchas propiedades físicas [4].

2.3 Caracterización Tecnológica de los Geopolímeros.-

Los cationes Si^{+4} y Al^{+3} en el marco de geles aluminosilicatos geopoliméricos (a menudo conocidos como T), los átomos están tetraédricamente coordinados y unidos por puentes de oxígenos. La carga negativa Al^{-4} y la carga equilibrada por cationes alcalinos (típicamente Na^+ y/o K^+). Geopolímeros derivados de diferentes combinaciones de materias primas pueden ser fácilmente sintetizados, contienen cationes multivalentes [4].

La microestructura de geopolímeros en una escala nanométrica se reproduce en la figura. 2.6 junto a la misma micrografía electrónica del gel de cenizas volantes de geopolímeros, la estructura del metacaolin con base de muestra gel está formado por pequeños grupos precipitados con poros dispersos.

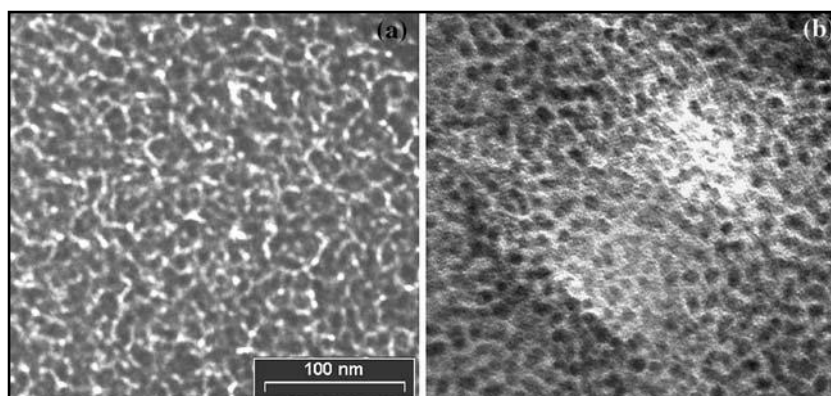


FIGURA 2.7. MICROGRAFÍA SEM DE GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS POR ACTIVACIÓN DE ALCALI-SILICATO. A) METAKAOLIN B) CENIZAS VOLANTES. [4]

2.4 Efectos de condiciones de procesamientos de rangos cortos.-

Los geopolímeros se describen como sin estructura identificados por XRD [4]

Ya que la característica principal de Difracción de Rayos X (XRD) es un patrón de joroba con rasgos centradas en 2θ aproximadamente a $27-29^\circ$.

Los XRD de geopolímeros típicos derivan de metacaolín y de las cenizas volantes, son presentadas en la figura. 2.7.

De hecho los XRD predominan mucho en materiales amorfas aparecen casi idénticas a los geopolímeros incluyendo algunos geles de silicatos y precursores de gel de zeolitas de aluminosilicatos antes de la cristalización [4]. La similitud de estos de XRD están vinculados a distancias de enlaces características estructurado de oxido orgánicos y no específico de geopolímeros.

Sin embargo las fase son semicristalino o policristalino en varias ocasiones, particularmente cuando poco o nada de silicio soluble está presente en la solución activadora alcalina. Estas fases cristalinas son generalmente zeolíticas y son más predominantes cuando la síntesis se lleva a cabo bajo condiciones hidrotermales en soluciones alcalinas con altas tasas de dilución, en exceso de 50% en peso.

Reacción alcalina hidrotermal de arcilla de caolín, metacaolín, cenizas volantes y algunos materiales de aluminosilicatos resultan diferentes en la formación de zeolita con diversas condiciones de reacción (Temperatura, catión alcalino, relación Si/Al, etc.). Un alto contenido de agua permite que la solución de la especie este totalmente hidratado; con poco o ninguna influencia de las interacciones ion-apareamiento, tiene gran impacto en soluciones iónicas muy concentradas [4].

En la solución se suministra centros de nucleación fácilmente con nutrientes para el crecimientos de aluminosilicatos por difusión de componentes de moléculas disueltas .Bajo estas condiciones, el crecimientos de precipitados totalmente cristalino.

En altas soluciones concentradas, produce material amorfo (llamadas geopolímeros), las especies iónicas no son completamente hidratadas. De hecho en soluciones 10M NaOH, la relación es aproximadamente 5,5.

En las soluciones se suministran centros de nucleación con nutrientes para el crecimiento de aluminosilicatos por difusión de componentes de componentes de moléculas disueltas, bajo estas condiciones el crecimientos de precipitados se produce sin impedimento estérico y forma precipitados totalmente cristalinos. La ciencia ofrece un análisis detallado de los geopolímeros por la

formación de cristalitos en estos materiales [4].

Dado que la coordinación numérica de la primera capa de hidratación de Na^+ (aq) es mayor, algunos de las posiciones en las capas de hidratación de los cationes alcalinos, será ocupado por aniones de silicatos dando lugar al apareamiento iónico. Los efectos del apareamiento iónico en las soluciones concentradas de silicato alcalino se ven afectado por el tipo de cationes alcalinos [4].

La interacción de especies iónicas y el impedimento estérico del crecimiento precipitado se combinan para dar lugar a un material que carece de largo alcance apareciendo amorfo para XRD como se observa en la figura. 2.7.

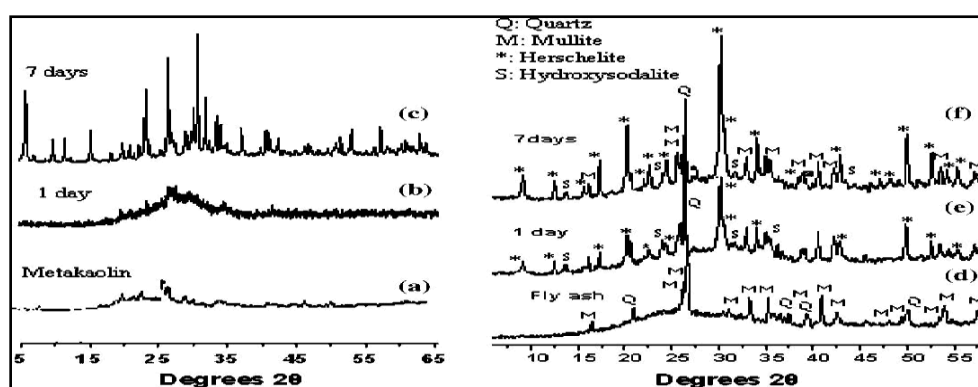


FIGURA 2.8. DIFRACTOGRAMA XRD (a) METACAOLÍN TÍPICO (b) GEOPOLÍMERO CON COMPOSICIÓN NOMINAL NaAlSiO_4 OBTENIDA DESPUÉS DE UN DÍA (c) 7 DÍAS DESPUÉS DE LA SÍNTESIS ZEOLITA X,,(d) ESCORIA TÍPICA (e) POLÍMERO INORGÁNICO CON ESCORIA A 20 H, 85°C y (f) 7 días a 85°C. [4].

2.4.1. Cantidad de activadores.-

La estabilidad estructural aparente de geopolímeros se sabe que aumenta en la adición de silicio soluble a la solución de activación [4].

Las muestras sintetizadas a temperatura suave 40°C con altas concentraciones de silicio en la solución de activación no se transforman en fases cristalinas de rayos X, después de largos períodos de tiempo a 40°C, probablemente necesita mucho tiempo para esa transformación se lleve a cabo.

Los activadores alcalinos más utilizados son el hidróxido de sodio (NaOH), el carbonato de sodio (Na₂CO₃), el silicato de sodio (Na₂O.nSiO₂) y el sulfato de sodio (Na₂SO₄), hidróxido de calcio Ca(OH)₂ en los experimentos se emplearán como activadores, una mezcla de hidróxido de sodio porque al utilizarse en la síntesis de geopolímeros activados juntos con la zeolita natural origina una mayor resistencia a la compresión en comparación de otros activadores [4].

2.4.2 Relación líquido/ sólido (W/B)

La resistencia a la compresión disminuye a medida que la relación agua- sólido aumenta la masa. Esta tendencia es análoga a la

relación agua/cemento en la resistencia a la compresión en cementos Portland (CP). Aunque los procesos químicos empleados en la formación de aglutinantes de ambos son completamente diferentes. El mínimo de agua al cemento es de aproximadamente 0,4 en peso de cemento Portland (CP) [2], mientras que el material geopolimérico fresco es fácil realizarlo la relación agua /sólido [2].

Figura 2.8

La presencia de exceso de cantidad de agua es un factor importante inducir la cristalización en $M_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ y $M_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [2].

La relación agua/ sólidos ayuda a determinar la cantidad de agua en el sistema la cual proporciona control en la trabajabilidad de las pastas la porosidad del geopolímeros y todas las propiedades que estos cambios conllevan.

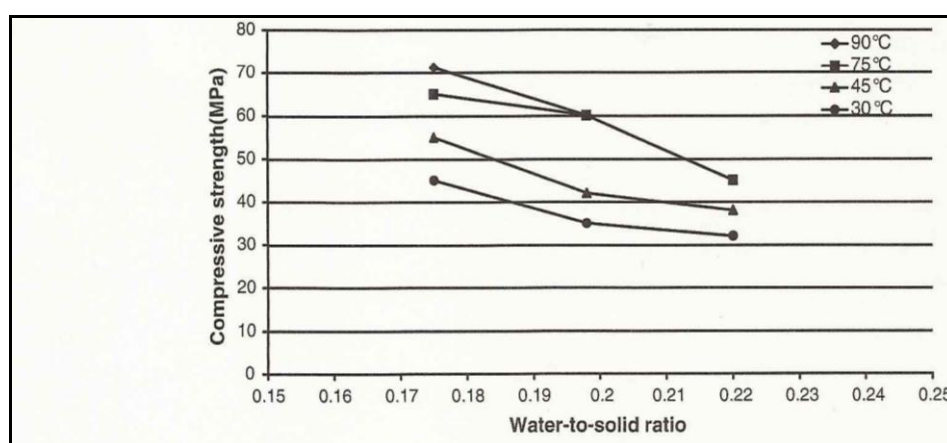


FIGURA 2.9. EFECTO DE LA RELACIÓN AGUA/SÓLIDO EN RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A DIFERENTES TIEMPOS DE CURADO. [2]

2.5 Aplicaciones Industriales.-

Materiales generados por la activación alcalina de metacaolín y /o las cenizas volantes constituyen una familia única de materiales de la naturaleza con propiedades diferentes.

Los cementos, los cerámicos y zeolitas dependen de su formulación, estas características se derivan de una serie de ventajas tales como el rápido desarrollo de resistencia mecánica, resistencia al fuego, estabilidad dimensional, resistencia al ácido y excelente adherencia a los agregados y de los esfuerzos, etc. Y también para el uso del hormigón geopolimérico derivados de cenizas volantes. El costo del material es menor que el cemento portland en un factor de aproximadamente del 10% al 30%.

En general los geopolímeros derivados del metacaolín requieren demasiada agua (porosidad que aumenta) y son demasiados blandos de gran importancia práctica en el sector de la construcción.

Metacaolín y otros derivados sintéticos de fuentes de aluminosilicatos son fuentes de materia prima para aplicaciones industriales de geopolímeros como adhesivos, recubrimientos e hidrocerámicos.

Los concretos geopoliméricos derivados de cenizas pueden desarrollar alta resistencia a la compresión en las primeras horas

después de activación alcalina (60-70 MPa) después de 24 H [4]. Las interfaces entre el ligante y fase total se caracterizan por la misma microestructura densa y compacta, donde la mayor parte del material presenta alta estabilidad dimensional de cenizas procedente de la mezcla [4], capacidad para proteger el refuerzo del acero [4]. Esto permite el uso del hormigón con geopolímeros mejorando la contracción y controlando el agrietamiento. Desde el punto de vista de futuras aplicaciones de los cementos geopoliméricos.

El aglutinante elimina residuos peligrosos con la fijación de los metales pesados especialmente para la solidificación de residuos nucleares

La compatibilidad puede ser la clave para el desarrollo de un medio ambiente amigable, económico y duradero.

CAPÍTULO 3

3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

3.1 Experimentos Factoriales Bloqueados.

El diseño de composición central bloqueado en forma de estrella consiste en un 2^k factorial + n_c puntos centrales, donde k es el número de factores del experimento, a su vez estos factores han sido agrupados en 2 bloques, donde el primer bloque consiste en una porción factorial del diseño y el segundo bloque consiste en puntos axiales de la otra porción. La Fig. 3.1 muestra un diseño de composición central bloqueado en forma de estrella.

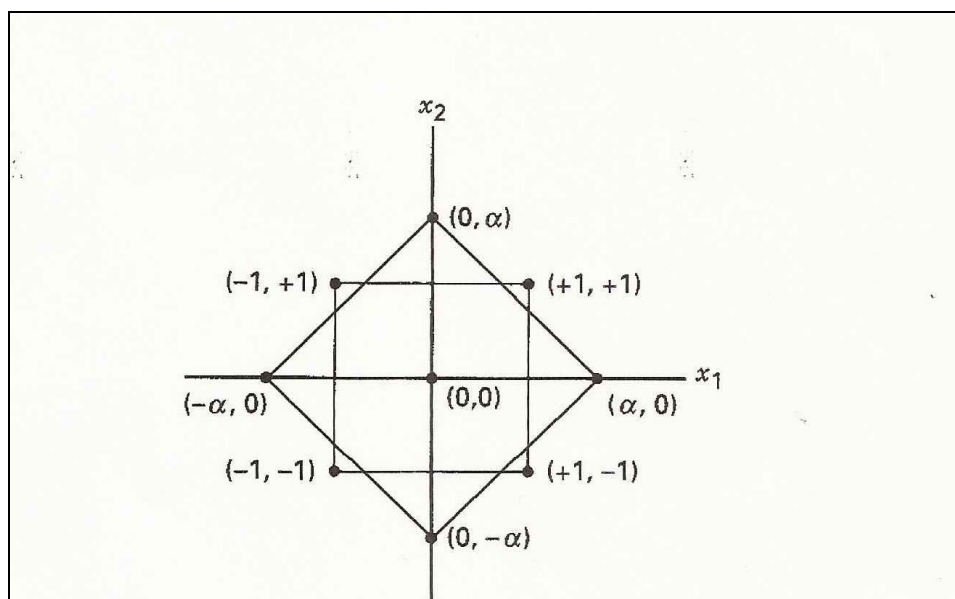


FIGURA 3.1. DISEÑO DE COMPOSICIÓN CENTRAL BLOQUEADO EN FORMA DE ESTRELLA. [9]

En el momento de realizar diseños de superficie de respuesta con bloques hay que tener en cuenta que estos sean ortogonales, para evitar que los parámetros estimados en la superficie de respuesta sean afectados, lo que implica que 2 condiciones deben darse. Si en el experimento existen n_b observaciones en los bloques, estas condiciones deben ser cumplidas:

1) Cada bloque deberá ser un diseño de primer orden, lo que implica que:

$$\sum_{u=1}^{n_b} X_{iu} X_{ju} = 0 \quad i \quad j = 0, 1, \dots, k \quad \text{para toda } b \quad (\text{ec.3.1})$$

Donde X_{iu} y X_{ju} son los niveles de los i y j de las variables en las u corridas del experimento con $X_{0u} = 1$ para toda u .

2) La fracción de la suma total de los cuadrados para cada variable por cada bloque deberá ser igual a la fracción del total de observaciones que ocurren en el bloque:

$$\frac{\sum_{u=1}^{nb} x^2_{iu}}{\sum_{u=1}^N x^2_{iu}} = \frac{nb}{N} \quad i = 1, 2, \dots, K \text{ para toda } b \quad (\text{ec.3.2})$$

Donde N es el número de corridas en el diseño.

3.2. Superficie de Respuesta.

La metodología de la superficie de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que son útiles para la modelación y el análisis de problemas para los cuales una respuesta de interés es influenciada por algunas variables, en donde el principal objetivo es optimizar esta respuesta.[9].

Si todas estas variables son seleccionadas para ser medidas, la superficie de respuesta puede ser expresada como:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (\text{ec.3.3})$$

Donde ε representa el error experimental de la superficie de respuesta.

Para el caso particular, de dos variables independientes, como el tiempo de molienda X_1 y al tiempo de curado X_2 , la superficie de respuesta del proceso será expresada como:

$$Y=f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (\text{ec.3.4})$$

A veces la superficie de respuesta es representada gráficamente, como lo indica la Fig. 3.2, donde la respuesta esperada $E(y)$ es graficada en función de los niveles de las variables independientes.

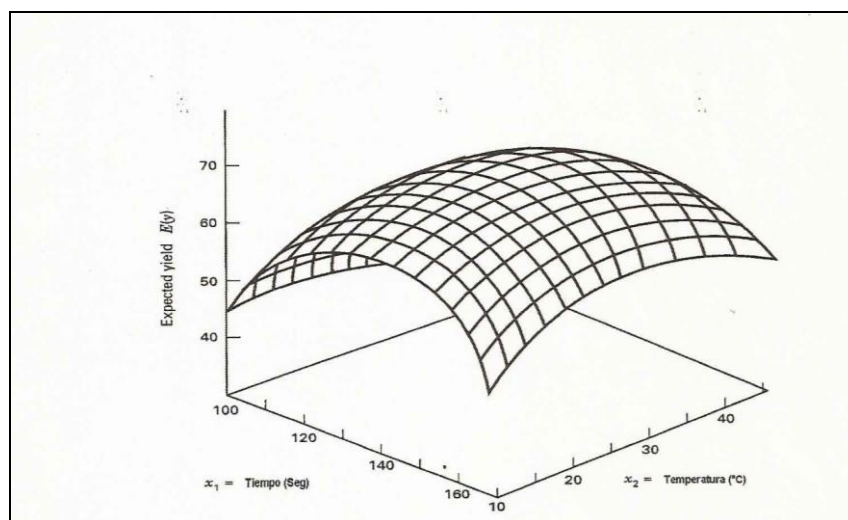


FIGURA 3.2. SUPERFICIE DE RESPUESTA EN TRES DIMENSIONES EN DONDE SE MUESTRA A LA RESPUESTA ESPERADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO (X_1) Y TEMPERATURA (X_2). [9]

Para ayudar a visualizar la forma de la superficie de respuesta se utilizan contornos como lo indica la Fig. 3.3, donde las líneas de la respuesta son dibujadas en el plano formado por las variables independientes. Cada contorno corresponde a la particular altura de la respuesta a la superficie.

Estos contornos son de gran utilidad en la interpretación final de la superficie de respuesta.

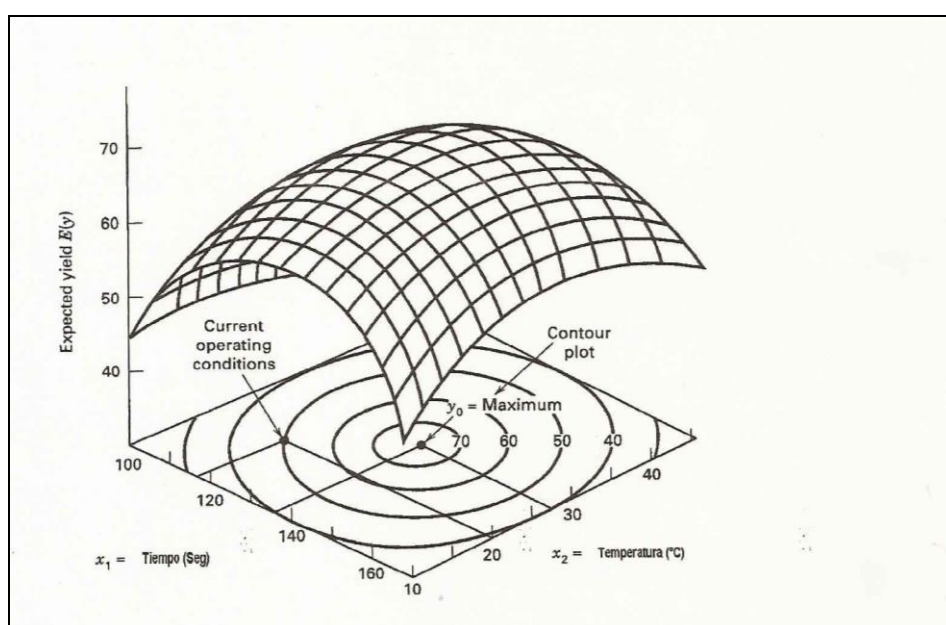


FIGURA 3.3. CONTORNOS TRAZADOS DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA. [9]

En muchos problemas en los cuales se utilizan superficies de respuesta, la forma que se obtiene de relacionar la respuesta esperada y las variables independientes no es muy clara o desconocida. Entonces como primer paso se debe encontrar una

aproximación adecuada para la verdadera relación entre la función de respuesta y las variables independientes empleadas. De allí el grado de utilización de los modelos matemáticos para la adecuada función de respuesta.

Si la respuesta es modelada por una función lineal de las variables independientes, entonces la función aproximada es **un modelo de primer orden**.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (\text{ec.3.5})$$

En cambio si hay una curvatura en el sistema, entonces un polinomio de grado mayor deberá ser usado, tal y como **el modelo de segundo orden**.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \dots + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{ec.3.6})$$

Casi todos los problemas que incluyen superficie de respuesta usan uno o ambos modelos. Es poco probable que un modelo polinomial sea una aproximación real de la verdadera función de respuesta, pero para regiones relativamente pequeñas su uso da excelentes resultados.

Para estimar los parámetros en los polinomios de la función de respuesta se utiliza el método de los cuadrados menores, el análisis

de la superficie de respuesta es entonces realizada con la ayuda de la superficie mejorada, si esta es una aproximación adecuada de la verdadera función de respuesta entonces el análisis de la misma será aproximadamente equivalente al análisis del sistema actual.

Los parámetros del modelo pueden ser estimados más efectivamente si se utilizan diseños experimentales para obtener datos. Los diseños para mejorar la superficie de respuesta son llamados **Diseños de Superficie de Respuesta**.

3.3 Diseños experimentales para mejorar la superficie de respuesta.

Para mejorar y analizar la superficie de respuesta se emplean diseños experimentales. Algunas características para seleccionar un buen diseño se detallan a continuación:

- 1) Facilitar una distribución razonable de datos (puntos) en todas las partes de la región de interés.
- 2) Permitir suficientes modelos, incluyendo los que les falta mejorar para ser investigados.
- 3) Permitir experimentos realizados en bloques.
- 4) Permitir diseños de orden superior para su construcción secuencial.

- 5) Facilitar un estimado interno del error.
- 6) Facilitar estimados precisos de los coeficientes del modelo.
- 7) Facilitar un buen perfil de la predicción de la varianza a través de la región experimental.
- 8) Facilitar una robustez razonable contra los valores perdidos.
- 10) No necesitan de muchos niveles en las variables independientes.
- 11) Garantizan simples cálculos de los parámetros del modelo.

Estas características son en ocasiones conflictivas, por lo que resulta práctico usar el sentido común en el proceso de selección del diseño.

Existen dos tipos de diseños:

a) Diseños para mejorar los modelos de primer orden.

La única clase de diseños que minimizan la varianza de los coeficientes de regresión $[\beta_i]$ son los Diseños Ortogonales de Primer Orden, lo que implica que el producto cruz de las columnas de la matriz X suman cero.

La clase de diseños ortogonales incluyen 2^k factorial y fracciones de 2^k series. Al usar estos diseños se asume un nivel alto y uno bajo para los k factores y estos son codificados como nivel ± 1 .

El diseño 2^k no permite una estimación del error experimental al menos que algunas corridas sean replicadas. Un método común de incluir replicas en los diseños 2^k es aumentar al diseño unas cuantas observaciones en el centro. (Los puntos $x_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$). La adición de puntos en el centro no influyen en los coeficientes $[\beta_i]$ para $i \geq 1$, pero el estimado de β_0 será el promedio general de todas las observaciones. Además la adición de puntos en el centro no altera las propiedades de ortogonalidad.

b) Diseños para mejorar los modelos de segundo orden.

El más popular de los diseños para mejorar los modelos de segundo orden es el **Diseño de composición central** (CCD).

Generalmente el CCD consiste de un 2^k factorial con n_f corridas, 2^k axial o corridas en forma de estrella y n_f corridas en el centro.

La Fig. 3.3 muestra el CCD para $k = 2$ factores y $k = 3$ factores.

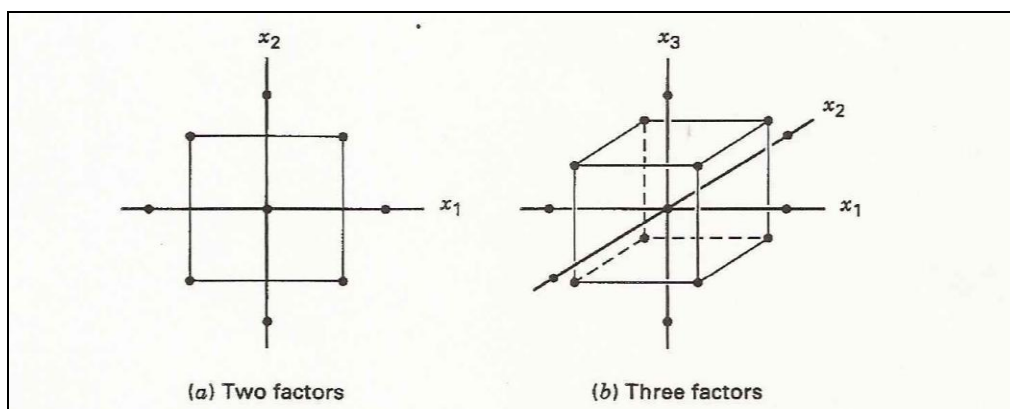


FIGURA 3.4. DISEÑOS DE COMPOSICIÓN CENTRAL PARA a) $K = 2$ y b) $K = 3$, FACTORES. [9]

Existen otros modelos como el diseño de cajón de Behnken, diseños equiradiales e híbridos que son poco utilizados para mejorar los modelos de segundo orden.

Una consideración importante para asegurar un buen diseño de CCD, son 2 parámetros que deberán ser especificados: La distancia α de las corridas axiales del diseño y el número de puntos centrales n_c .

Rotabilidad: Es importante para el modelo de segundo orden que se obtengan buenas predicciones en todas las partes de la región de interés.

Una manera para garantizar un buen diseño es hacer que el modelo tenga una consistencia razonable y una varianza estable de la respuesta.

Un CCD es rotatable dependiendo de la selección de α , donde este valor depende del número de puntos en la proporción factorial del diseño.

En general $\alpha = (n_f)^{1/4}$ asegura un diseño de composición central rotatable, donde n_f es el número de puntos usados en la porción factorial del diseño.

Puntos centrales: El diseño deberá asegurar una razonable y estable varianza de la respuesta esperada, por lo que generalmente se recomienda realizar 3 a 5 corridas en centro, donde por n_c representa los números de puntos centrales del diseño.

3.4 Selección del diseño, factores, variables de respuestas, y niveles a experimentar.

3.4.1 Diseño.

En la elaboración de este proyecto de tesis se realiza un modelo de superficie de respuesta de segundo orden, en la que se diseña un

experimento de **composición central bloqueado en forma de estrella**, como el descrito en la sección 3.1 de este capítulo.

3.4.2 Factores.

Los factores o variables independientes del experimento, que se analizan son los tratamientos termomecánicos realizados a las zeolitas.

Es decir como factores o variables independientes, se tiene:

1) Tratamiento por Curado que está en función del tiempo (en horas) identificada como X_2 .y la temperatura será constante no se variará este factor y será igual a 60°C .

2) Tratamiento por Molienda que está en función del tiempo (en minutos) identificada como X_1 .

Esto indica que el valor k será igual a 2 factores.

Y como bloque o variable categórica se tiene:

1) Razón líquido/ sólido: $(W/B)_1$, definidas como $(W/B)_1=0.4$ para el primer bloque y Razón líquido/sólido: $(W/B)_2$, definida como $(W/B)_2=0.5$ para el segundo bloque.

Por lo que el número de bloques será igual a 2.

3.4.3 Variables de Respuesta.

Las variables de respuesta o variables dependientes del experimento son las propiedades estructurales de los morteros, en el caso particular de la resistencia a la compresión que es el objetivo principal, además de , el contenido de hidróxido de calcio y que están entre los objetivos específicos.

Entonces se define a las variables de respuesta como:

- 1) Resistencia a la compresión a los 7 días, expresada en Mpa, denominada como $f_c 7$.
- 2) Resistencia a la compresión a los 14 días, expresada en Mpa, denominada como $f_c 28$.
- 3) Resistencia a la compresión a los 28 días, expresada en Mpa, denominada como $f_c 28$.
- 4) Presencia de Eflorescencia a los 28 días expresada como:
1=nada; 2=bajo; 3=medio; alto=4 .
- 5) Presencia de Eflorescencia a los 56 días expresada como:
1=nada; 2=bajo; 3=medio; alto=4 .

3.4.4 Niveles a experimentar.

El CCD bloqueado en forma de estrella es un 2^k factorial + n_c puntos centrales, con 2 factores, 2 bloques, por lo que cada porción

factorial de cada bloque tendrá 4 puntos. En donde el primer bloque estará representado por los niveles alto (+1) y bajo (-1), y el segundo bloque representado por los extremos axiales ($-\alpha$) y (α), y en el centro de todo el diseño experimental quedará el (0).

El valor codificado de los puntos axiales será estimado de acuerdo a la ecuación $\alpha = (n_f)^{1/4}$ donde n_f es el número de puntos usados en la porción factorial de cada bloque del diseño y tiene un valor igual a 4.

Entonces para $n_f = 4$ se tendrá un $\alpha = 1,41421$

Con este valor se asegura que el diseño sea rotatable, además se adicionarán $n_c = 5$ puntos centrales para obtener una razonable y estable varianza de la respuesta esperada.

Se establecen un total de $2^k + n_c$ experimentos por cada bloque, donde con $k=2$ y $n_c = 5$, darán 9 experimentos. Como el CCD tiene 2 bloques, el número final de experimentos a ser realizados son 18, los cuales serán completamente aleatorios. Tal y como se presenta en la tabla 2.

TABLA 2
DISEÑO DE EXPERIMENTO CCD BLOQUEADO EN FORMA DE
ESTRELLA (NIVELES CON VALORES CODIFICADOS)

Orden	Bloques	Variable X1	Variable X2
1	0,4	-1	1
2	0,4	0	0
3	0,4	0	0
4	0,4	0	0
5	0,4	1	1
6	0,4	0	0
7	0,4	-1	-1
8	0,4	0	0
9	0,4	1	-1
10	0,5	0	1,41421
11	0,5	0	-1,41421
12	0,5	0	0
13	0,5	0	0
14	0,5	0	0
15	0,5	0	0
16	0,5	-1,41421	0
17	0,5	0	0
18	0,5	1,41421	0

El siguiente paso es determinar la ortogonalidad de los bloques.

En donde se utilizan las ecuaciones 3.5 y 3.6 para tener un diseño apropiado en bases a las 2 condiciones de ortogonalidad expresadas en la sección 3.3.

1) Para el **bloque 1** se debe cumplir la primera condición de acuerdo a la ecuación 3.5.

$$\sum_{u=1}^{nb} x_{iu} x_{ju} = 0 \quad i \neq j = 0, 1, \dots, k \text{ para toda } b$$

La condición anterior puede ser expresada como:

$$\sum_{u=1}^{n1} x^2_{1u} = \sum_{u=1}^{n1} x^2_{2u} = 4$$

Esto indica que se cumple la condición para toda b del bloque 1.

2) Ahora se debe cumplir la segunda condición de acuerdo a la ecuación 3.6:

$$\frac{\sum_{u=1}^{nb} x^2_{iu}}{\sum_{u=1}^N x^2_{iu}} = \frac{nb}{N} \quad i = 1, 2, \dots, K \text{ para toda } b$$

Donde se tiene:

$$\frac{4}{8} = \frac{9}{18}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Lo que también queda comprobado.

1) Para el **bloque 2** se debe cumplir la primera condición de acuerdo a la ecuación 3.5.

$$\sum_{u=1}^{nb} x_{iu} x_{ju} = 0 \quad i \neq j = 0, 1, \dots, k \text{ para toda } b$$

La condición anterior puede ser expresada como:

$$\sum_{u=1}^{n1} x^2_{1u} = \sum_{u=1}^{n1} x^2_{2u} = 4$$

Esto indica que se cumple la condición para toda b del bloque 2.

3) Ahora se debe cumplir la segunda condición de acuerdo a la ecuación 3.6:

$$\frac{\sum_{u=1}^{n2} x^2_{iu}}{\sum_{u=1}^N x^2_{iu}} = \frac{n2}{N} \quad i = 1, 2, \dots, K \text{ para toda } b$$

Donde se tiene:

$$\frac{4}{8} = \frac{9}{18}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Lo que también queda comprobado.

Entonces con el cumplimiento de estas dos condiciones, se tiene un diseño CCD bloqueado en forma de estrella rotable y ortogonal.

Los valores codificados de los niveles deben ser reemplazos por valores numéricos, para de esta forma estudiar los efectos de los tratamientos termomecánicos en las propiedades estructurales de los morteros en una región determinada de interés que dará una superficie de respuesta.

El Tiempo de Curado (Variable X_2) comprende un rango entre 19 a 53 Horas, y el Tiempo de molienda (Variable X_1) comprende un rango de 27 a 150 minutos, de acuerdo al diseño CCD estos valores serán acomodados en forma de estrella, como se describe en la tabla 3.

TABLA 3
FACTORES CON SUS NIVELES RESPECTIVOS DEL DISEÑO

	NIVELES				
FACTORES	-1,41421	-1	0	1	1,41421
X2-tiempo de curado (Horas)	19	24	36	48	53
X1- tiempo de molienda (minutos)	27	45	89	132	150

Los valores codificados de las variables independientes o factores (X_1 y X_2) y la variable categórica o bloque son reemplazados por valores numéricos de acuerdo a los niveles de la región de interés de la tabla 3.

A continuación la tabla 4 presenta el diseño de experimentos CCD, con los niveles reemplazados con sus valores numéricos.

TABLA 4
DISEÑO DE EXPERIMENTO CCD BLOQUEADO EN FORMA
DE ESTRELLA (NIVELES CON VALORES NUMÉRICOS)

Orden	Bloques Razón (líquido/sólido) (W/B)	X2 (Tiempo de Curado) (Horas)	X1(Tiempo de Molienda) (Minutos)
1	0.4	36	89
2	0.4	36	89
3	0.4	48	132
4	0.4	24	132
5	0.4	24	45
6	0.4	36	89
7	0.4	36	89
8	0.4	36	89
9	0.4	48	45
10	0.5	36	89
11	0.5	36	89
12	0.5	36	150
13	0.5	19,0294	89
14	0.5	36	89
15	0.5	36	27
16	0.5	36	89
17	0.5	52,9706	89
18	0.5	36	89

De acuerdo a este diseño de composición central bloqueado en forma de estrella se analizarán los efectos de estos factores y la superficie de respuesta esperada para las propiedades estructurales, con la ayuda de un análisis estadístico Anova.

En la tabla 5 se resume el diseño de experimento realizado.

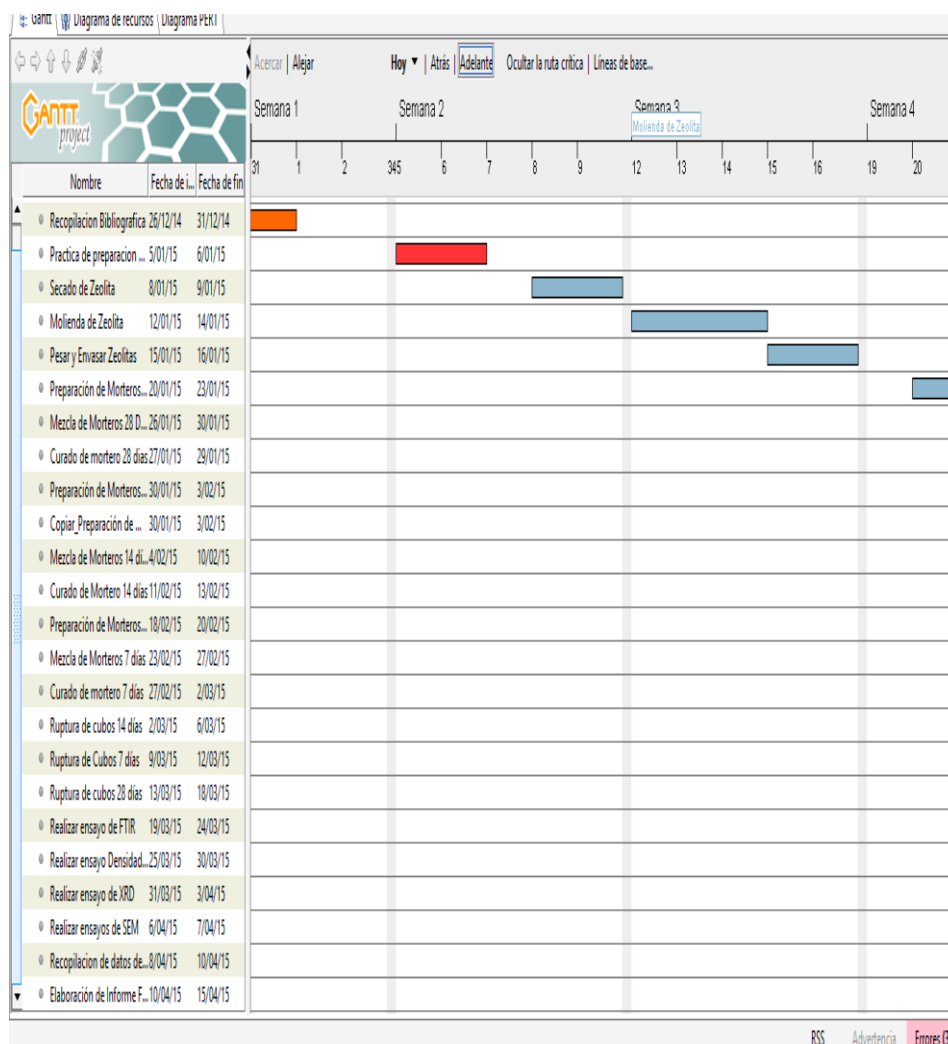
TABLA 5
RESUMEN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO

Modelo	Superficie de respuesta	
Nombre del Diseño	CCD bloqueado en forma de estrella	
Numero de factores	2	Tiempo de molienda X1 (minutos) Tiempo de curado X2(Horas)
Número de bloque	2	(W/B)1= 0.4 (W/B)2= 0.5
Número de Variable de respuestas	5	fc7, fc14, fc28, eflorescencias 28días, eflorescencia 56días.
Número de Corridas	18	

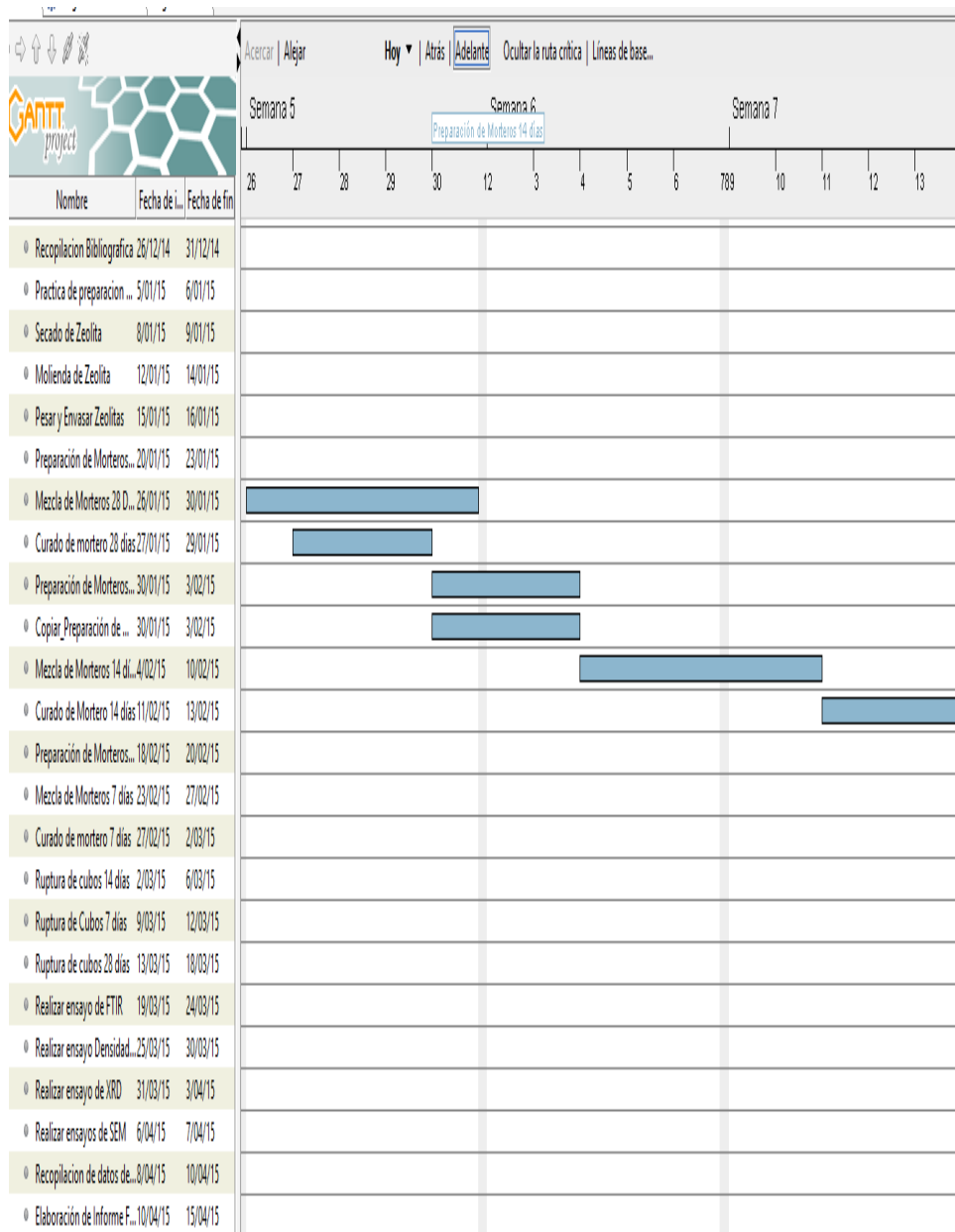
3.5 Programación de la metodología experimental.

La programación de la metodología experimental se muestra en la

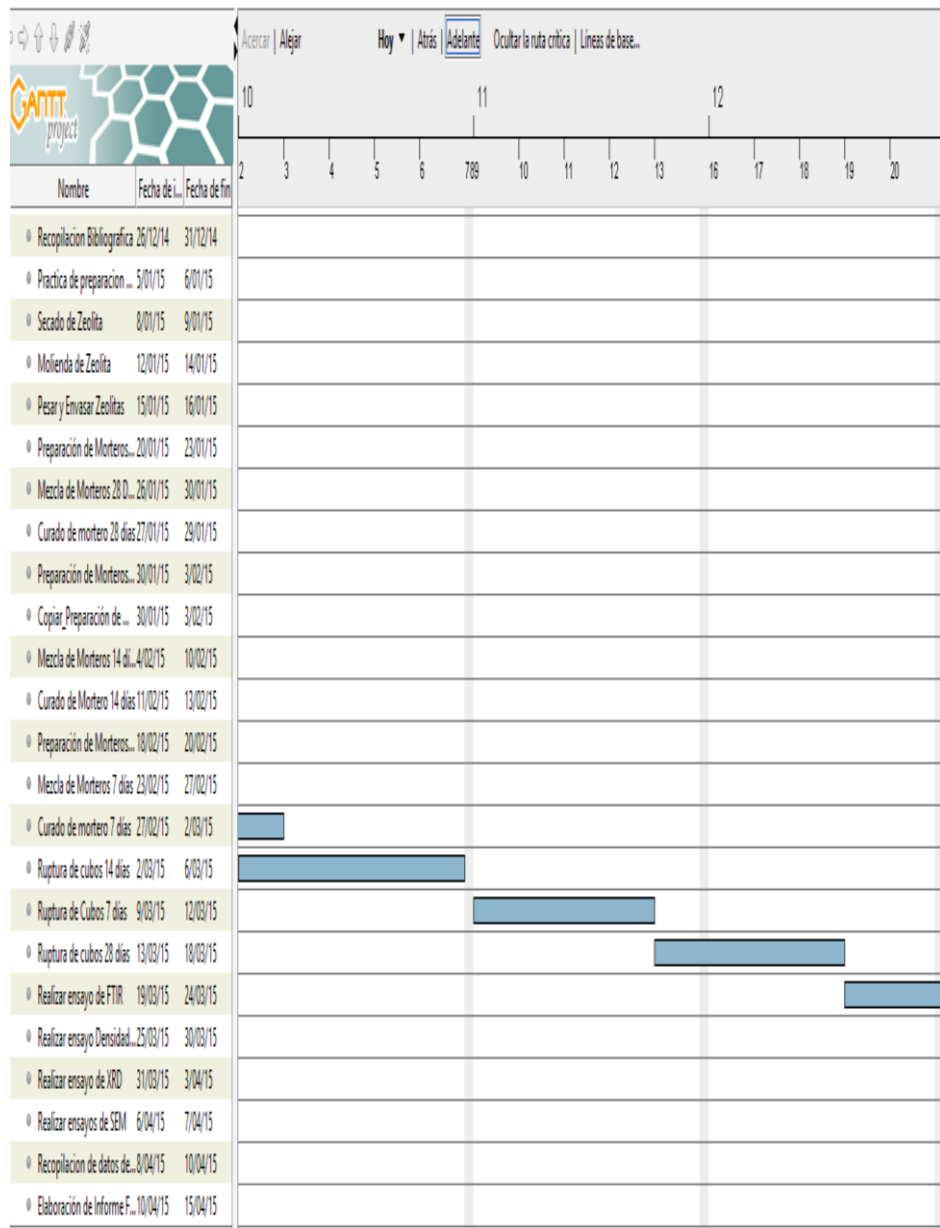
Figura. 3.5, 3.6, 3.7.



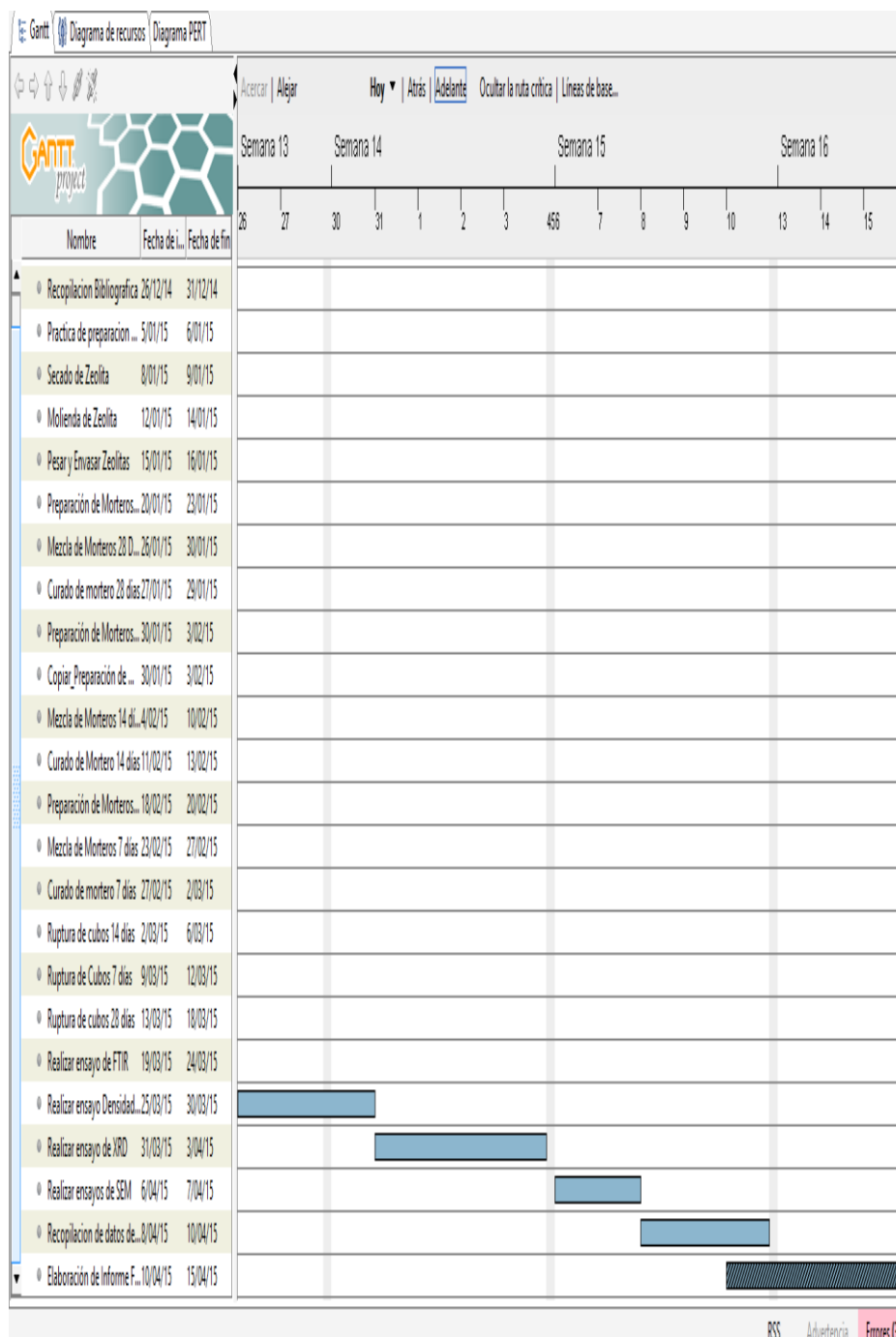
**FIGURA 3.5. PROGRAMACIÓN METODOLOGICA
EXPERIMENTAL 1**



**FIGURA 3.6. PROGRAMACIÓN METODOLÓGICA
EXPERIMENTAL 2**



**FIGURA 3.7. PROGRAMACIÓN METODOLÓGICA
EXPERIMENTAL 3**



**FIGURA 3.8. PROGRAMACIÓN METODOLÓGICA
EXPERIMENTAL 4**

CAPÍTULO 4

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Trabajo en Laboratorio.-

La zeolita natural es comercializada bajo el nombre MAX CATCHER, de procedencia CALMOSACORP. Cía. Ltda. La ficha técnica de la zeolita está adjunta en el anexo y fue procesada para que cumpla con el tamaño de grano requerido para su estudio correspondiente.



FIGURA 4.1. ZEOLITA NATURAL MAX CATCHER

El primer tratamiento que se realizó fue el secado de la zeolita natural en una estufa electrónica marca Memmert por 24 horas a una temperatura constante de 60°C. donde se utilizó bandejas de aluminio y se peso aproximadamente la cantidad a utilizar según los tiempos de molienda: 89-132-45 minutos para la proporción (W/B=0.4) y 89-150 - 27 minutos para la proporción (W/B=0.5) a cumplir para su estudio correspondiente.



FIGURA 4.2. SECADO DE ZEOLITA NATURAL

Se pesó en una Balanza Electrónica Marca Mettler Toledo modelo PL3001-S peso máximo 3100 gramos con precisión +/- 0,1 gramos aproximadamente optimizando la masa del cubo para su manufactura cumpliendo la norma ASTM C109/ C109M-7 es decir 200 gramos por cubo cuya aristas miden 50mm.

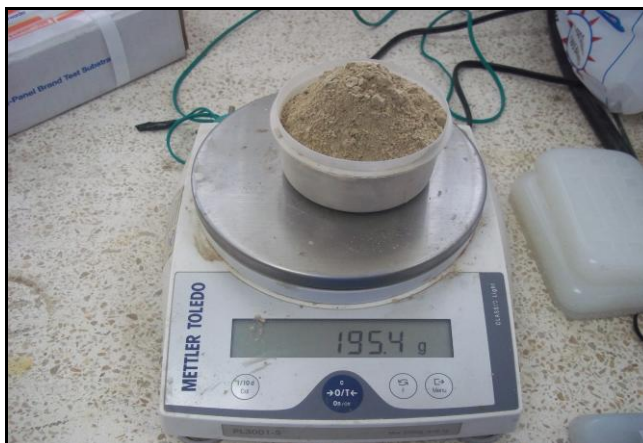


Figura 4.3. PESO DE MASA DE ZEOLITA EN GRAMOS

Si la relaciones agua/ mezcla: $W/B = 0.4$ y $W/B = 0.5$ existen tiempos de molienda (se lo identifica con las siglas T_m) para 89 min. $T_m = 89$ minutos 12 veces se multiplicó $12 \times 200 = 2400$ gramos se guarda en fundas herméticas ziploc.

Si se tiene tiempos de moliendas $T_m = 132$ minutos, 2 veces, se multiplica $2 \times 200 = 400$ gramos y se guarda en fundas herméticas ziploc.

Si se tiene tiempos de moliendas $T_m = 45$ minutos 2 veces se multiplica 2×200 gramos = 400 gramos y se guarda en fundas herméticas Ziploc.

Si se tiene tiempos de moliendas $T_m = 150$ minutos una sola vez se multiplica $1 \times 200 = 200$ gramos y se guarda en fundas herméticas ziploc.

Si se tiene tiempos de moliendas $T_m = 27$ minutos una sola vez se multiplica $1 \times 200 = 200$ gramos y se guarda en fundas herméticas ziploc.

4.1.1 Preparación de las Muestras.-

- **Procedimiento para obtener un tamaño de grano de aproximadamente inferior a $38 \mu\text{m}$:**

Se procedió a ir al laboratorio de mineralurgia de Facultad de Ciencias de la Tierra para hacer uso del equipo de molinos de bolas llenando el molino según la cantidad establecidas de tiempos de molienda es decir los 2400 gramos para un tiempo de molienda de 89 minutos usando un cronómetro temporizador para establecer el tiempo correcto se utilizó esferas de cerámicas en una cantidad de un 70% (15 Kg aproximadamente) en el tambor de cerámica a una velocidad de 65.1 RPM durante un tiempo de 1 hora 29 minutos. Y se procedió a guardar la zeolita en las fundas herméticas ziploc.



Figura 4.4. PREPARACIÓN DE TAMBOR DE HIERRO FUNDIDO CON BOLAS DE HIERRO Y TAMBOR DE CERÁMICA CON BOLAS DE ALUMINA.



Figura 4.5. MOLINO DE BOLAS EN FUNCIONAMIENTO DE TAMBOR DE CERÁMICAS Y TAMBOR DE HIERRO FUNDIDO: TIEMPOS DE MOLIENDAS

- De igual manera se procedió para los tiempos de moliendas de $T_m = 45$ minutos con la funda de ziploc ya pesada de 400 gramos se preparó el tambor y el 70% bolas de alúmina (15 kg aproximadamente) y se aplicó la misma velocidad de 65.1 rpm durante un tiempo de 45 minutos con la ayuda de un

cronómetro en la máquina de bolas y luego se procedió a vaciar en fundas de ziploc el contenido de zeolita.

- En forma inmediata se procedió paralelamente para el tiempo de molienda de $T_m = 27$ min con una masa de 200 gramos se paró la máquina de bolas y se vació en fundas ziploc.
- Y finalmente se realizó para tiempos de moliendas de $T_m=132$ minutos con una masa de 400 gramos y $T_m= 150$ minutos con una masa de 200 gramos en dos tambores (de hierro fundido y de cerámica) diferentes al mismo tiempo hasta cumplir los tiempos establecidos con la ayuda de un cronómetro digital a una velocidad constante de 65.1 rpm y luego se paró la máquina para poder vaciar las muestras de zeolitas en fundas de ziploc hasta cumplir el proceso de molienda trazado para el estudio correspondiente a continuación.
- **Preparación de Activadores Alcalinos.-**

Para optimizar los activadores alcalinos se utilizó silicato de sodio con un grado reactivo de procedencia SIGMA –ALDRICH (1.39 gr/ ml a 25°C, 10.6% Na₂O, 26.6% SiO₂). Hidróxido de Calcio en polvo con grado de pureza de 92.7% de procedencia de J.T: Baker. Se preparó una solución para 10 Molar

constante de hidróxido de sodio a partir de pellets con grado de pureza del 99.0% acorde a la Organización Internacional de Normalización (ISO) de procedencia Merk Millipore. Para la preparación de soluciones se utilizó una balanza analítica digital marca Boeco Germany modelo BBL31 masa máxima de 210 gramos con una precisión de 0,1 mg matraces volumétricos de 100ml y agua destilada.



FIGURA 4.6. ACTIVAORES ALCALINOS Y MATRACES VOLUMÉTRICOS: HIDRÓXIDO DE SODIO, SILICATO DE SODIO E HIDRÓXIDO DE CALCIO.

Cálculo de volumen de los activadores alcalino optimizados, para relación Líquido/ sólido W/B=0.4.- Ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=0,5$

Se peso en la balanza electrónico marca Mettler Toledo modelo PI3001-s con peso máximo de carga de 3100 gramos y una exactitud $d= 0.1$ una masa por cubo de 180 gramos aproximadamente lo que dio por resultado una cantidad de Líquido = 0.4×180 Gramos= 72 ml de cantidad de activadores alcalinos, optimizando sus proporciones quedarían los cálculos de la siguiente manera:

Volumen (ml de Silicato de Sodio)= 24 ml.

Volumen (ml de Hidróxido de Sodio)= 48 ml.

Preparación del hidróxido de sodio.-

Se peso 40 g de hidróxido de sodio (pellets) en la balanza analítica electrónica Marca Boeco Germany peso máximo 210 gramos y con una precisión de $d= 0.1$ mg para diluirlo aproximadamente en 100ml poco a poco luego se completa la cantidad de agua destilada en un matraz de 200 ml, donde los pellets se los diluía ya que calentaba el matraz por la reacción exotérmica, se debe manipular muy cuidadosamente con guantes ya que ocasionaría quemaduras, este procedimiento se debe realizar un día antes de realizar el

experimento y no puede ser usada para la activación de Geopolimerización de las pastas.

Cálculo de la cantidad de hidróxido de calcio para la preparación de pastas.-

Se optimizó la cantidad del 4% del peso de la muestra de zeolita por cubo aproximadamente la cual se estableció de la siguiente manera:

4% de 180 gramos = $0.04 \times 180 = 7.20$ gramos de hidróxido de calcio.

Cálculo de Volumen de los activadores alcalinos optimizados para la relación Líquido / sólido = W/B=0.5. Ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 0,5$

Se procedió a pesar la misma cantidad de zeolita en las balanzas anteriormente citadas es decir 180 gramos de zeolitas, relación Líquido / sólido = 0.5

Donde: Líquidos activadores alcalinos (volumen) = 0.5×180 gramos = 90 ml

Optimizando sus valores quedarían de la siguiente manera:

V (en ml de silicato de sodio) = 30 ml.

V (en ml de hidróxido de sodio) = 60 ml

a) Se procede a realizar de la misma manera citada anteriormente la preparación del hidróxido de sodio.

b) De la misma manera la cantidad de hidróxido de calcio es el 4% de la muestra de zeolita natural es decir 7.20 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Creación de Código para identificar los geopolimeros sintetizados al activar alcalinamente a la zeolita natural (Ze):

Esta parte se realiza con el fin de tener identificadas las muestras al realizar la caracterización de los geopolimeros:

***Mezclas (W/B)=0,4.**

Si por ejemplo se tiene establecida la relación: 0,4 /132' /48 H esta indica que se trata de la relación agua/mezcla (W/B=0,4); 132 minutos de molienda y 48 horas de curados este es el tratamiento que ha recibido la pasta de geopolimeros.

***Mezclas (W/B)=0,5.**

Si por ejemplo se tiene establecidas la relación: 0,5 / 89' /53 H esta indica que se trata de la relación agua/mezcla (W/B= 0,5); 89 minutos de molienda y 53 horas de curado.

De esta forma se va a dar un Geozeo N° a cada uno para su estudio correspondiente:

Para los 7 días: relación agua/ mezcla

TABLA 6
CÓDIGO PARA 7 días W/B=0,4

MEZCLAS	CÓDIGO
0,4/132' /48 H	Geozeo40
0,4 /45' /48	Geozeo41
0,4 / 89 ' /36 H	Geozeo 30
0,4 /132' /24 H	Geozeo2
0,4/45'/24 H	Geozeo1

TABLA 7
CÓDIGO PARA 7 DÍAS (W/B =0,5)

MEZCLAS	CÓDIGO
0,5 /89'/53H	Geozeo21
0,5/ 89 /36 H	Geozeo24
0,5 /89' / 19 H	Geozeo4
0,5 /27' /36 H	Geozeo39
0,5 /150 /36 H	Geozeo 25

Para 14 días relación agua/mezcla

TABLA 8
CÓDIGO PARA 14 DÍAS (W/B=0,4)

MEZCLA	CÓDIGO
0,4 /132 ' / 24 H	Geozeo48
0,4 /45 ' /48 H	Geozeo17
0,4 /45' / 24H	Geozeo19
0,4 /89' /36 H	Geozeo15
0,4 /132' / 48 H	Geozeo 20

TABLA 9**CÓDIGO PARA 14 DÍAS (W/B=0,5)**

MEZCLA	CÓDIGO
0,5/ 89'/ 19 H	Geozeo6
0,5 /89' /36 H	Geozeo7
0,5/27' /36 H	Geozeo10
0,5 /89' /53 H	Geo zeo14
0,5 /150/ 36 H	Geozeo4

Para 28 días relación agua /mezcla (W/B)

TABLA 10**CÓDIGO PARA 28 DÍAS (W/B=0,4)**

MEZCLA	CÓDIGO
0,4 /89' /36 H	Geozeo 46
0,4/132'/48H	Geozeo49
0,4/ 132' /24 H	geozeo54
0,4 /45' /48 H	geozeo52
0,4 /45 ' /24 H	Geozeo47

TABLA11**CÓDIGO PARA 28 DÍAS (W/B=0,5)**

MEZCLA	CÓDIGO
0,5 /150' / 36 H	Geozeo36
0,5/ 89' /19 H	Geozeo42
0,5 /89' /36	Geozeo33
0,5 /27' /36 H	Geozeo 45
0,5 /89' /53 H	Geozeo44

4.2. Caracterización de los materiales

Equipos Utilizados para la Caracterización Geopolímeros activados alcalinamente basados en Zeolitas.

a) DIFRACTOMETRO DE RAYOS X:

Es un equipo que analiza las fases de los componentes de la muestra en polvo la cual se tamizo a 38 μm , y se basa en la Ley de Bragg para determinar cualitativamente y cuantitativamente su estructura cristalina y composiciones químicas del geopolimeros, se muestra en la figura 4.7.



Figura 4.7. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X.

Su marca es de tipo Panalytical cuyo modelo es X'pert PRO y funciona con el software X'Pert High Score Plus. El procedimiento a seguir para realizar la caracterización de la zeolita natural y el geopolimeros sintetizado (mezcla de zeolita natural + 3 activadores alcalinos) fue el siguiente:

1.- La zeolita natural y el geopolímeros sintetizado fueron molidos usando un mortero de porcelana y tamizados a un tamaño de partícula de $38\mu\text{m}$. (Ver Fig.4.8)



FIGURA 4.8. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CUALITATIVO PARA DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X

2.-Se peso en la balanza analítica de precisión Mettler Toledo marca Shimadzu modelo AX200 óxido de Zinc (zincita: ZnO) la cantidad de 60 mg y 600 mg de muestra (zeolita natural o geopolímeros sintetizado) y se mezcló para obtener homogeneidad.



**FIGURA 4.9. BALANZA DE PRECISIÓN METTLER TOLEDO
MARCA SHIMADZU MODELO AX200**

3.-Colocar en la porta muestra cada una de las muestras mezcladas de los geopolímeros sintetizados compactarlos hasta que quede uniforme y de la misma manera la muestra de zeolita natural y realizar los ensayos de difracción de rayos X (XRD) bajo los siguientes parámetros:

4.-Realizar un estudio cualitativo del difractograma de rayos X para determinar las estructuras cristalinas presentes en cada una de las muestras y escoger el criterio de los compuestos con el mayor número de coincidencias de los picos característicos.

5.- Realizar análisis cuantitativo de difractogramas de rayos x a partir del refinamiento Rietveld utilizando función Polinomial de Chevyshev de segundo Orden automático y después aplicar el semiautomático con 5 coeficientes para poder determinar la

cantidad de material amorfo presentes en cada una de las muestras y ajustar el porcentaje estándar de Oxido de Zinc .

Figura.4.10



FIGURA 4.10. PROCEDIMIENTO DE COLOCACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS CUANTITATIVO EN EL DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Identifica las fases químicas en materiales desconocidos y caracterización de defectos internos e impurezas de las estructuras químicas de los geopolímeros, determina la distribución y morfología ya que se puede observar imágenes amplificadas desde 500X hasta 10000X mostrado en la figura 4.11.

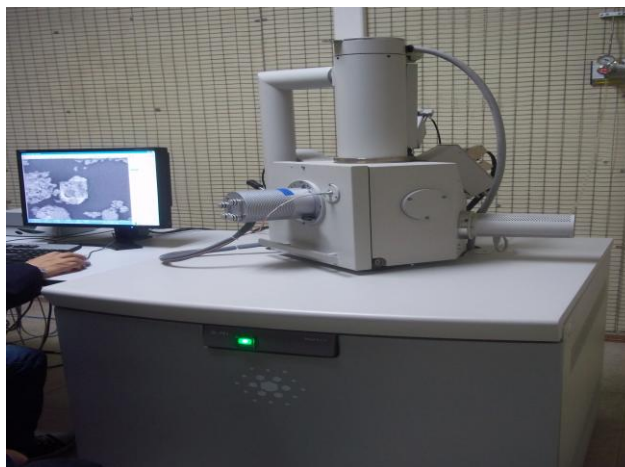


FIGURA 4.11. EQUIPO MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Su marca es FEI y su modelo: Quantum 200. Y se utiliza el software XT microscope server.

La muestra se analiza a través de un barrido de electrones emitido por un filamento de tungsteno.

Se analizó solo los geopolímeros sintetizados que obtuvieron el mayor, el intermedio y el menor esfuerzo de compresión. El procedimiento a seguir fue el siguiente:

1.- Se molió y tamizó a $38\mu\text{m}$ cada una de las muestra de los geopolimeros sintetizados los materiales utilizados para preparación de muestras se presentan en la figura 4.12



a.



b.



c.

FIGURA 4.12. PROCEDIMIENTO PARA PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE GEOPOLIMEROS SINTETIZADOS PARA ENSAYOS DE MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO:

- a.- MOLIDO b.- COLOCACIÓN DE PORTA MUESTRA**
c.- MATERIALES PARA PREPARACIÓN DE MUESTRAS

2.- Se colocó una mínima cantidad de la muestra en el adhesivo del porta muestra y se la ingresó a la cámara interna para proceder a obtener resultados de resolución de fotos de 500x,1000x,2000x,5000x hasta 10000x de cada una de las

muestras de geopolímeros sintetizados a partir de zeolitas activadas alcalinamente por los tres activadores alcalinos.

3.- Guardar en una carpeta cada una de la resolución obtenidas para su posterior estudio

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER:

Es un equipo que caracteriza el tipo de enlaces que posee el geopolímeros a diversas frecuencias de los espectros infrarrojos, su marca es PERKIN ELMER y modelo Spectrum. Utiliza un software llamado SPECTRUM Q100 (ver figura 4.13).



FIGURA 4.13. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

El método para preparar pastillas de Bromuro de Potasio (KBr) de las muestras de geopolímeros sintetizados se detalla a continuación:

- 1.- La zeolita natural y los geopolímeros sintetizados fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula de 38 μm (micras).
- 2.- Preparar una mezcla de Bromuro de Potasio la cantidad exacta de 0.225 gr KBr y 0.004 gr de muestras de geopolímeros sintetizados hasta lograr su homogeneidad.
- 3.- Introducir la mezcla en un accesorio que permita comprimir la pastilla a una presión de 7.5 Mpa por un lapso de un minuto.
- 4.- Realizar un background en la máquina del FT-IR sin la pastilla para obtener la curva estándar del equipo.
- 5.- Abrir la tapa de la máquina FT-IR e introducir la pastilla de la mezcla en la porta muestra para realizar el respectivo ensayo de escaneo de cada geopolímeros sintetizado.
- 6.- Obtener la curva en Transmitancia o Absorbancia y guardarla para su respectivo archivo.

4.2.1 Análisis Químico

Las zeolitas que pertenecen a los yacimientos identificadas como zeo1 para las zeolitas de las provincias de Guayas, son de las faldas de la cordilleras Chongón-Colonche y Zeo2 son de

Manglaralto provincia de Santa Elena fue realizado un análisis químico por Loenco en el año 2009 por Walter Correa González en su Proyecto de Tesis [23] y guarda una relación bastante estrecha con la zeolita natural del proyecto en estudio. Presentando los siguientes resultados en la siguiente tabla de datos (ver figura 4.14).

REPORTE DE ANALISIS QUIMICO		
Muestra	Zeo 1	Zeo 2
Fecha de Ensayo	04/09/08	04/09/08
SiO₂ TOTAL (%)	68,24	65,99
CaO TOTAL (%)	3,71	4,75
Al₂O₃ (%)	11,46	10,98
Fe₂O₃ (%)	4,08	3,90
MgO (%)	0,96	1,48
P.P.C (%)	-----	-----
Residuos Insolubles (%)	13,03	6,31
SiO₂ REACTIVA (%)	57,27	60,97
CaO REACTIVO (%)	3,34	3,33

FIGURA 4.14. ANALISIS QUIMICO PARA ZEO1 Y ZEO2 [23]

Para que sean consideradas estas Zeolitas como puzulanas naturales las sumas de los oxidos deben sumar como mínimo el 70%. Para Zeo1 la suma de los óxidos son: $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 83,78\%$; para Zeo2 la suma de los oxidos son $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 80.87\%$. [23]

Lo que guarda una pequeña diferencia entre los valores del porcentaje de las sumas de los óxidos de apenas 3,78% , lo que indica que la zeolita natural en estudio no difiere mucho de estos valores porque son de características parecidas, por el motivo de que la Zeolita Natural Ecuatoriana en análisis es del Km 20 via a la Costa de procedencia Calmosacorp. Cía .Ltda

4.2.2 Densidades.

Para determinar la densidad de geopolímeros sintetizados (zeolita natural + activadores alcalinos) se utilizó la balanza marca Mettler Toledo, modelo XP05. (Ver figura 4.15).



FIGURA 4.15. BALANZA ANALÍTICA DIGITAL PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DE GEOPOLÍMEROS SÓLIDOS POROSOS.

PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DE GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS: SÓLIDOS POROSOS.

- 1.-Usar los equipos de protección: mandil y guantes quirúrgicos.
- 2.-Conectar el equipo al toma corriente 120 voltios y encenderlo
- 3.-Revisar que el equipo se encuentre completamente nivelado con respecto a la superficie apoyado mediante un medidor de nivel y observar que la burbuja se encuentre en el centro del visor.
- 4.-Colocar el vaso de cristal con la canasta y encerrar el equipo mediante el botón >T< (Tarar) y luego >0< (cero)
- 5.- Esperar un determinado tiempo para que encere el equipo.
- 6.- Escoger el tipo de material: sólido poroso, y el tipo de fluido escoger la opción: agua destilada.
- 7.-Vaciar agua destilada en el vaso de cristal y el termómetro en las paredes del vaso con su respectivo soporte.
- 8.-Tomar la lectura de la temperatura del agua destilada.
- 9.-Ingresar el valor por intermedio del lector táctil del equipo y aplastar OK.
- 10.-Aplastar la opción COMENZAR.
- 11.-Llevar la muestra (geopolimeros sintetizado) al plato de la balanza analítica con la ayuda de una pinza.
- 12.-colocar agua destilada en el vaso de precipitación.
- 13.-Esperar que se estabilice el equipo y aplastar la opción OK.

14.-Retirar la muestra del plato con la ayuda de la pinza y se dirigió al vaso de precipitación.

15.-Sumergir la muestra en el vaso de precipitación con agua destilada.

16.-Esperar cierto tiempo hasta observar que la muestra esté libre de burbujas de aire, de esta manera se asegura una correcta medición de la densidad del material.

17.-Retirar la muestra del vaso de precipitación con la ayuda de la pinza, y dirigirse al plato donde será nuevamente pesada la respectiva muestra.

18.- Retirar cuidadosamente la muestra bañada de metanol del plato con la ayuda de la pinza y se colocó en el interior del vaso de cristal sobre la canastilla.

19.-Se procedió a tomar la lectura del nuevo peso, aplastando OK.

20.-Esperar que se estabilice el lector de la máquina y tomar el valor de la densidad en g/cm^3 . En total se realizará tres ensayos por cada muestra de geopolímeros sintetizados.

4.2.3 Pruebas de resistencias a la compresión

Para la determinación de la resistencia a la compresión de los morteros de los geopolímeros sintetizados (zeolitas mas activadores alcalinos) las muestras deben ser preparadas de acuerdo a la

norma ASTM C109/109M-05 [21], "Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. Or 50mm cube specimen". ASTM International

Esta prueba puede ser realizada a través de los siguientes pasos:

Mezclado, moldeo, curados y ruptura de cubos.

1.- Mezclado.

La Norma **ASTM C109/109M-07** permite para esta prueba proporciones para 6 y 9 cubos por mezcla. Para este propósito en este proyecto se realizaron proporciones de 6 cubos por mezcla, que se repartieron para 3 días específicos 7,14 y 28 días.

De acuerdo al diseño de experimentos de composición central bloqueado en forma de estrellas se realizaron 18 corridas. Es decir se hicieron 18 mezclas de morteros según las proporciones establecidas para el experimento detalladas de la siguiente manera:

Para la proporción líquido/sólido($W/B=0.4$)= 9 mezclas en función del tiempo de curado (HORAS) y tiempo de molienda (MINUTOS) establecidas para desarrollar el experimento. Para la proporción líquido/sólido ($W/B=0.5$)= 9 mezclas .También en función del tiempo de curado (HORAS) y tiempo de molienda (MINUTOS). Dando un total para el experimento $18 \times 3 \text{ días (7,14 y28)} = 54$ mezclas en

total. El procedimiento de mezclado que se realizó se describe a continuación:

1.- Se preparó la solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10 M un día antes de la preparación del geopolímero sintetizado.

2.- Se utilizó la balanza digital electrónica en el laboratorio de Síntesis de Materiales de la FIMCP y se procedió a pesar muestras para cada cubo: 180 gramos para vaciarlos en fundas de polietileno marca Ziploc y se anota en cada funda el tiempo de molienda, tiempo de curado y la proporción líquido/sólido (W/B) para llevar un control de cada geopolímero sintetizado.

3.- Se pesa la cantidad de Hidróxido de calcio en polvo en 4% del peso de la muestra: $0.04 \times 180 \text{ gramos} = 7.20 \text{ gramos de Ca (OH)}_2$
primer activador alcalino

4.- Para medir el volumen de hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (Na_2SiO_3) se utilizó pera y pipeta (10 ml) para la proporción líquido/sólido (W/B)=0.4 se midieron los siguientes Volúmenes: $V = 0.4 \times 180 = 72 \text{ ml}$.

Los volúmenes optimizados se encuentran adjuntos a continuación:

$V (\text{NaOH}) = 48 \text{ ml}$ (segundo activador alcalino) y $V (\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 24 \text{ ml}$ (tercer activador alcalino)

5.- Medir el volumen con pipeta (10 ml) y pera para la proporción líquido/sólido(W/B)=0.5 se midieron los siguientes volúmenes: $V = 0.5 \times 180 \text{ gramos} = 90 \text{ ml}$.

Los volúmenes optimizados se encuentran adjuntos a continuación:
 $V (\text{NaOH}) = 60 \text{ ml}$ y $V (\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 30 \text{ ml}$.

6.- Una vez teniendo preparados los tres activadores alcalinos se empieza a realizar la mezcla en orden de la proporciones primero (W/B)= 0.4 y luego para la proporción (W/B=0.5) utilizando la agitador mecánico Ika Labortechnik modelo Rw20DZMn. (Ver figura 4.16)



**FIGURA 4.16. AGITADOR MECÁNICO IKALABORTECHNIK
MODELO RW20DZMN**

7.- Se vertió 180 gramos de zeolita natural y los tres activadores alcalinos en un recipiente plástico y se realizó una mezcla lenta (200 rpm por 5 minutos) seguida por una mezcla rápida (1200 rpm por 10 minutos). Para la primera proporción $W/B= 0.4$ (9 mezclas) y luego para la proporción $W/B=0.5$ (9 mezclas) para los 28 días primeros en un total de 18 mezclas. Por cada mezcla realizada lavar con agua destilada los recipientes para el uso de la siguiente mezcla

8.-Una vez finalizada las primeras 18 mezclas de los días 28 se continúa de la misma forma las 18 mezclas de los días 14 y se termina finalmente para los días 7 las últimas 18 mezclas siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

2.- Moldeo de cubos.-

Para el moldeo de cubos se realizó el siguiente procedimiento:

- 1.- Primero antes de realizar la mezcla hay que engrasar los moldes a fin de evitar que los morteros se queden fijo al molde.
- 2.-Llenar los moldes hasta la mitad y realizar varias compactaciones con el apisonador por repetidas ocasiones. Luego terminar de llenar la otra mitad y compactar nuevamente y quitar el exceso que quede al final.

3.- Llevar los cubos ya manufacturados hasta la estufa electrónica Memmert a una temperatura constante de 60°C por 24 horas y desmontarlos al día siguiente.

4.- Guardar cada cubo manufacturado con su respectiva identificación en fundas herméticas ziploc. Poner el día que se mezcló y moldeó el cubo para tener en cuenta los días 28, 14 y 7 Horas de curado, tiempos de moliendas y proporción (W/B)=0.4 o (W/B)=0.5. (Ver fig.4.17).



FIGURA 4.17. MOLDES UTILIZADOS DE ACUERDO A LA NORMA ASTM C109/C109 M-07.

3.- Curado.-

1.- El curado de los cubos, luego de ser desmoldados (se deben usar guantes quirúrgicos por la activación de los componentes alcalinos y mascarillas) se los guardó en fundas herméticas ziploc con su respectiva identificación tiempo de curado (horas), tiempo de molienda y proporción (W/B) y fecha de elaboración.

2.- Se llevó cada cubo desmoldado a la estufa electrónica Memmert para que cumpla su tiempo de curado en horas: 24, 36,48, 19, 53 horas y anotar la hora de ingreso del cubo al horno para tener en cuenta la hora de salida del cubo del horno.

3.- Luego de cumplido cada cubo su tiempo de curado de la estufa se procedió a retirar los cubos y dejar que cumplan los días 28,14 y 7 para su posterior ruptura.

4.- Ruptura

La prueba de ruptura del material indica el último esfuerzo que resiste el material antes de romperse, para romper los cubos se utilizó la máquina de ensayos universal marca SHIMADZU modelo UTM600KNI trabajando a una velocidad de desplazamiento de 1mm/min. Y aplicando como máximo una fuerza de 60KN.

Se midieron las tres mediciones (largo, espesor y altura) con un calibrador vernier digital para ser ingresados en el software Trapezium.

Los resultados de la máxima compresión mecánica alcanzada por los geopolimeros determinaron la optimización de los activadores alcalinos utilizados, las temperaturas de curados y tiempos de moliendas. Se hicieron prueba de ruptura para 54 cubos en total,18 morteros por cada período de día 7,14 y 28 días respectivamente

donde se observo el valor de Fuerza máxima de compresión en KN mostrados en los apéndice B donde se muestran las gráficas de esfuerzo máxima vs deformación del geopolimeros sintetizados (zeolita natural +3 activadores alcalinos).



FIGURA 4.18. MÁQUINA DE ENSAYOS UNIVERSALES DE FUERZA DE COMPRESIÓN MODELO SHIMADZU UTM- 600KNI.

4.2.4 Termogravimetría

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA), consiste en registrar el cambio de masa de la muestra con relación al aumento de

temperatura, el cambio de masa puede ser derivado con respecto al tiempo y así obtener la curva que representaría dTG.

Este tipo de ensayo permite conocer el comportamiento térmico en un ambiente inerte y dentro de un rango de temperatura controlado y observar si hay alteraciones como cambios de fases, colapso de estructuras cristalinas o descomposición de ciertos compuestos, como el dióxido de carbono y el agua.

En el equipo se realizan mediciones con una rampa de 10°C/min en un rango de 37-1000°C con una tasa de flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

EQUIPOS Y UTENSILIOS PARA REALIZAR ENSAYOS TGA-DSC

El catálogo del equipo DSC-TGA, ver figura 4.19 fue consultado para poder revisar conexiones y configuraciones. Limpiar los crisoles de alúmina (el de referencia y para la muestra).

Con el mechero Bunsen eliminar las impurezas y humedad de los crisoles y enfriarlos a la temperatura ambiente del cuarto y colocarlos con una pinza dentro del horno por media hora a 70°C para triturarlos luego en el mortero.

Colocar el polvo secado (zeolita natural) en el crisol para muestras hasta completar 8-10 mg. Cerrando el horno girar la válvula de nitrógeno en sentido anti-horario y dar tiempo para que se estabilicen los datos experimentales, ver figura 4.20 [24]

Luego ingresar a software mediante el comando Run al iniciar el ensayo, al terminar el ensayo cerrar el paso de nitrógeno y esperar que la temperatura del horno baje aproximadamente a los 40°C para poder sacar los crisoles.



FIGURA 4.19. UTENSILIOS Y EQUIPO TGA-DSC PARA ANALISIS DE TERMOGRAVIMETRIA

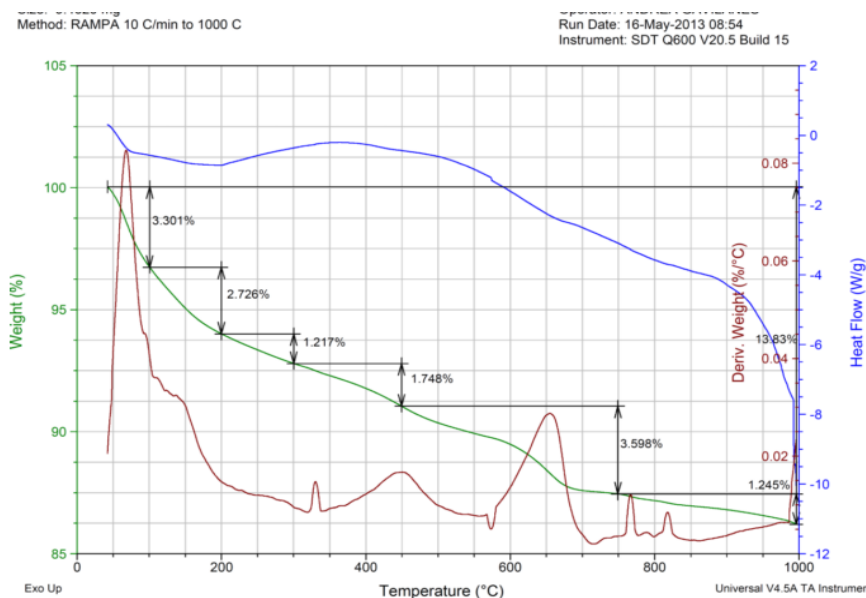


FIGURA 4.20. ANALISIS DSC-TGA DE LA ZEOLITA NATURAL DATOS EXPERIMENTALES DE LA TESIS DE ROBERTO MURILLO A. Y ANDREA GAVILANEZ T. [24]

4.3. Evaluación de Eflorescencias

Para poder evaluar la Eflorescencias (presencia de carbonatos de calcio, sodio o potasio) en geopolímeros se aplicó el método cualitativo es decir se tomó como referencia la parte visual para los días 28 y 56.

La forma como se evaluó fue nada, bajo, medio, alto, dándoles valores numéricos de 1=nada; 2=bajo; 3=medio; 4= alto para de esta forma poder comparar la presencia de eflorescencias para las diferentes mezclas realizadas en laboratorio de síntesis.

El procedimiento que se llevó a cabo fue de la siguiente manera:

- Clasificar las pastas según las mezclas para $W/B=0,4$ y $W/B=0,5$.
- Identificar cada uno de las pastas si tienen presencia de carbonatos según el tipo de mezclas (tomar fotos representativas)
- Calificar y evaluar la presencia de carbonatos para los cubos de las diferentes mezclas como nada, bajo, medio, alto.
- Identificar con codificación representativa las eflorescencias de la siguiente manera:

Eflores28 = representa la eflorescencias a los 28 días

Eflores56 = representa la eflorescencias a los 56 días.

CAPÍTULO 5

5. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

5.1 Tabla de datos y resultados.-

Análisis Estadístico: ANOVA

Los datos de respuesta observada obtenidos de las pruebas realizadas a los geopolímeros sintetizados según el diseño de experimento de composición central bloqueado se muestran datos de dos bloques es decir para dos mezclas que son $(W/B)=0,4$ y $W/B=0,5$, en donde se efectuará un estudio de optimización a través de un software estadístico tomando en cuenta las diferentes esfuerzos de compresión para los periodos de tiempos de 7,14 y 28 días tomando en consideración los tiempos de moliendas y tiempos de curados como también datos para las eflorescencias de 28 y 56 días cuantificadas por valores de: 1=nada; 2=bajo; 3=medio; 4=alto. Y por último los resultados finales del análisis estadístico.

El análisis estadístico Anova o de varianza, determina los efectos e interacciones estadísticamente significativos, en particular las variables independientes o factores (tratamientos termomecánico) sobre las variables dependientes o respuestas (propiedades estructurales de morteros, definidas en el capítulo 3 de diseño de experimentos.

Para iniciar el estudio de análisis de varianza se debe establecer la hipótesis, esperando obtener un modelo matemático de orden cuadrático según el diseño de experimento de Compuesto central de 2 bloques en forma estrella.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_1 X_2 + \beta_5 X_2^2 + \varepsilon \quad (\text{ec .5.1})$$

Donde X_1 y X_2 son cada uno de los factores anteriormente definidos, como tiempo de molienda y tiempo de curado respectivamente.

Con la ecuación anteriormente planteada, se definen las hipótesis como:

$$H_0 = \beta_i = 0$$

$$H_1 = \text{Algún } \beta_i \neq 0$$

$$\text{Para: } i=1, 2, 3 \dots a$$

Donde H_0 es la hipótesis nula, en la que expresa que todos los coeficientes de la ecuación son igual a cero. Si esta se rechaza se concluye que los efectos de los tratamientos de los factores difieren, donde quiere decir que afectan significativamente a la variable de respuesta y H_1 es la hipótesis alterna, en la cual expresa que al menos existe algún coeficiente diferente a cero, por tanto existe una relación entre las variables.

Para probar la hipótesis se supone que los errores del modelo son variables aleatorias independientes, con distribución normal, media cero y varianza σ^2 .

El interés de este proyecto consiste en probar la hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de los tratamientos de los factores X_1 y X_2 .

Para rechazar H_0 se debe observar los marcadores estadísticos P y F_0 , donde P es la probabilidad de obtener un resultado al menos tan extremo como el valor observado, como resultado H_0 se acepta; F_0 es la **variable de Fisher** la cual se emplea para probar si dos muestras provienen de poblaciones que poseen poblaciones iguales que poseen varianzas iguales. Esta prueba determina si una población normal tiene una mayor población que la otra y también

aplica para comparar simultáneamente varias medias poblacionales, en ambas las poblaciones deben ser normales.

Los criterios para rechazar H_0 son:

$$P < \alpha = 0,05 \quad \text{o} \quad F_o > F(\alpha, \text{gl. tratamiento}, \text{gl error}).$$

En donde F está en función de 3 valores. El valor de $\alpha=0,05$ representa 5% de significancia y 95% de probabilidad y el gl., representa los grados de libertad tanto del tratamiento como del error.

La tabla 12 presenta el análisis estadístico de la varianza ANOVA, para diseños aleatorios con bloques.

TABLA 12

ANOVA PARA DISEÑOS ALEATORIOS CON BLOQUES

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F _o
Tratamientos	a - 1	SS _{Tratamiento}	$\frac{SS_{\text{Tratamiento}}}{a - 1}$	$\frac{MS_{\text{Tratamiento}}}{MS_{\text{Error}}}$
Bloques	b - 1	SS _{Bloques}	$\frac{SS_{\text{Bloques}}}{b - 1}$	
Error	(a - 1)(b - 1)	SS _{Error}	$\frac{SS_{\text{Error}}}{(a - 1)(b - 1)}$	
Total	N-1	SS _T		

Utilizando el software STATGRAPHICS, se determinará estos valores y se obtendrá un análisis de las propiedades estructurales de los pastas de geopolimeros durante el desarrollo del proyecto.

DATOS OBTENIDOS CCD (RESPUESTAS OBSERVADA)

Para mostrar una mejor presentación de datos obtenidos, se ordenarán las variables de acuerdo a las diferentes clases de respuestas: resistencia a la compresión para 7,14 y 28 días y las eflorescencias de la misma forma para 28 y 56 días en total se agruparán 5 variables.

TABLA 13
RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (7-14-28 DÍAS)

Orden	Bloques	X1(Tiempo de Molienda) (min)	X2 (Tiempo de curado) (Hr)	fc7 (MPA)	fc14 (MPA)	fc28 (MPA)
1	0,4	89	36	4.86	4.14	7.87
2	0,4	89	36	5.21	3.51	6.17
3	0,4	132	48	5.59	6.60	8.48
4	0,4	132	24	3.18	3.17	5.07
5	0,4	45	24	2.09	2.35	4.92
6	0,4	89	36	1.96	5.99	6.91
7	0,4	89	36	6.13	5.22	5.78
8	0,4	89	36	5.77	5.09	6.06
9	0,4	45	48	4.55	4.04	5.38
10	0,5	89	36	2.56	2.45	4.96
11	0,5	89	36	1.59	3.57	2.22
12	0,5	150	36	1.26	4.06	5.63
13	0,5	89	19.03	1.86	1.81	1.95
14	0,5	89	36	4.18	2.29	5.57
15	0,5	27	36	3.59	3.52	3.1
16	0,5	89	36	2.49	2.59	3.05
17	0,5	89	52.97	6.66	2.72	3.12
18	0,5	89	36	3.45	2.5	2.58

TABLA 14
EFLORESCENCIAS PARA 28 Y 56 DÍAS

Orden	Bloques	X1(Tiempo de Molienda) (min)	X2(Tiempo de Curado)(Horas)	Eflorescencia (28días)	Eflorescencia(56 días)
1	0,4	89	36	1	1
2	0,4	89	36	1	1
3	0,4	132	48	2	2
4	0,4	132	24	1	1
5	0,4	45	24	1	2
6	0,4	89	36	1	1
7	0,4	89	36	2	2
8	0,4	89	36	2	3
9	0,4	45	48	3	3
10	0,5	89	36	1	1
11	0,5	89	36	3	3
12	0,5	150	36	2	2
13	0,5	89	19.03	1	1
14	0,5	89	36	2	2
15	0,5	27	36	2	2
16	0,5	89	36	1	1
17	0,5	89	52.97	3	3
18	0,5	89	36	2	2

RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Una vez de tabulados los datos de respuestas observados se procede a utilizar el software estadísticos **STATGRAPHICS** para realizar el estudio correspondiente al análisis estadístico con estos datos experimentales y obtener las cinco variables de respuestas, como se muestra a continuación:

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A LOS 7 DÍAS

TABLA 15

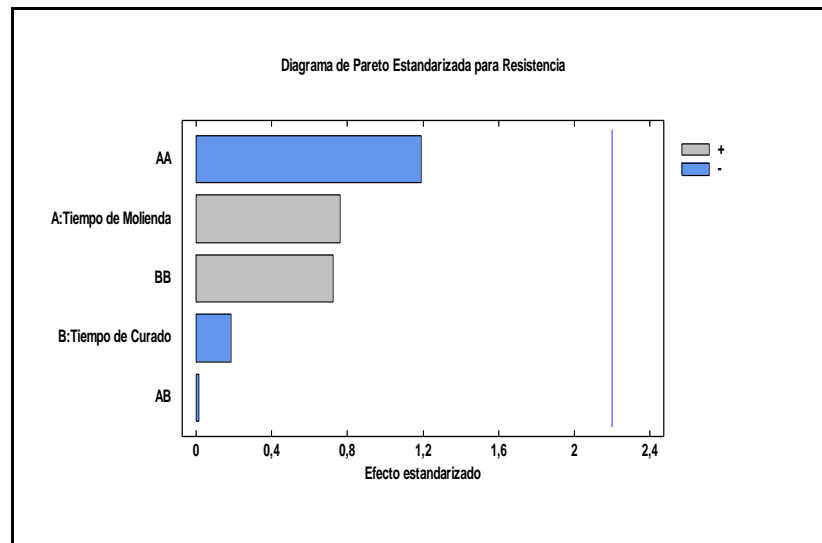
ANÁLISIS DE VARIANZA PARA f_c 7 (TABLA ANOVA)

Efecto	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fo	P
A:Tiempo de Molienda(min)	1,12644	1	1,12644	0,58	0,4613
B:Tiempo de Curado(horas)	0,0677369	1	0,0677369	0,04	0,8549
AA	2,74682	1	2,74682	1,42	0,2583
AB	0,000379733	1	0,000379733	0	0,9891
BB	1,01606	1	1,01606	0,53	0,4836
bloques	7,60211	1	7,60211	3,93	0,0729
Error total	21,2643	11	1,93311		
Total (corr.)	49,6138	17			

TABLA 16
VALORES PREDICHOS-RESIDUOS PARA f_{c7}

Orden	W/B	Tiempo de Curado (Hr)	Tiempo de Molienda(min)	f_{c7} (Mpa) Observada	f_{c7} (Mpa) Predichos	f_{c7} (Mpa) Residuo
1	0,4	36	89	4,86	4,46992	0,39008
2	0,4	36	89	5,21	4,46992	0,74008
3	0,4	48	132	5,59	5,55078	0,03922
4	0,4	24	132	3,18	2,65556	0,52444
5	0,4	24	45	2,09	2,92492	-0,83492
6	0,4	36	89	1,96	4,46992	-2,50992
7	0,4	36	89	6,13	4,46992	1,66008
8	0,4	36	89	5,77	4,46992	1,30008
9	0,4	48	45	4,55	5,85912	-1,30912
10	0,5	36	89	2,56	3,17017	-0,61017
11	0,5	36	89	1,59	3,17017	-1,58017
12	0,5	36	150	1,26	1,82551	-0,56551
13	0,5	19,03	89	1,86	1,8041	0,0559
14	0,5	36	89	4,18	3,17017	1,00983
15	0,5	36	27	3,59	2,23388	1,35612
16	0,5	36	89	2,49	3,17017	-0,68017
17	0,5	52,97	89	6,66	5,92566	0,73434
18	0,5	36	89	3,45	3,17017	0,27983

DIAGRAMA DE PARETO PARA fc7



**FIGURA 5.1. DIAGRAMA DE PARETO PARA fc7
SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc7**

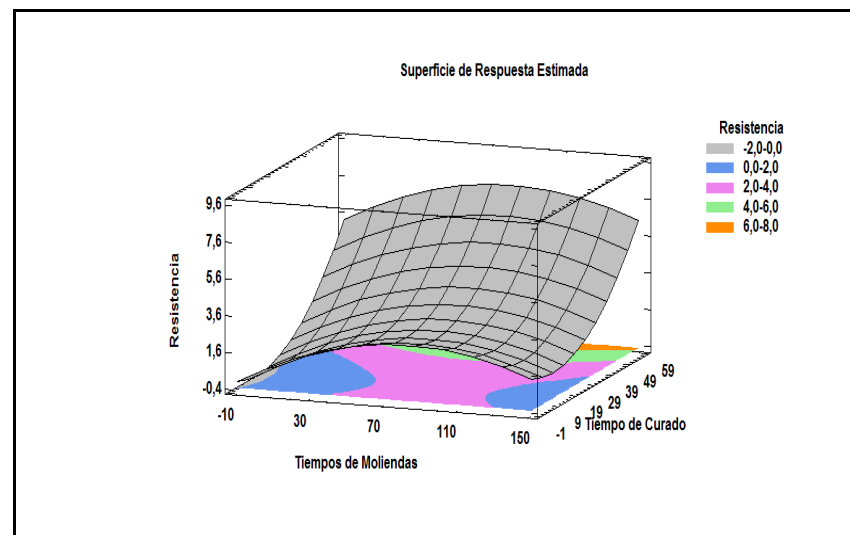


FIGURA 5.2. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc7

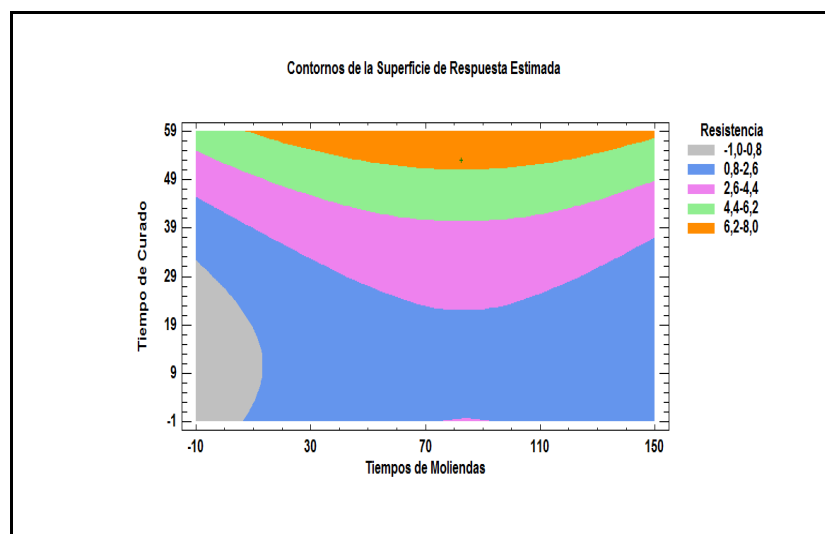


FIGURA 5.3. CONTORNOS-REGIÓN DE INTERÉS PARA fc7

- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN PARA LOS 14 DÍAS.

TABLA 17

ANÁLISIS DE VARIANZA PARA fc14 (TABLA ANOVA)

Efecto	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Fo	P
A:Tiempo de Molienda	0,860071	1	0,860071	1,07	0,3242
B:Tiempo de Curado	1,45006	1	1,45006	1,8	0,2072
AA	0,679798	1	0,679798	0,84	0,3785
AB	0,74502	1	0,74502	0,92	0,3574
BB	1,95083	1	1,95083	2,42	0,1484
bloques	11,8858	1	11,8858	14,72	0,0028
Error total	8,88114	11	0,807376		
Total (corr.)	31,302	17			

TABLA 18

VALORES PREDICHOS-RESIDUOS PARA f_{c14}

Orden	W/B	Tiempo de Curado (Hr)	Tiempo de Molienda (min)	f_{c14} (Mpa) Observada	f_{c} (Mpa) Predichos	f_{c} (Mpa) Residuos
1	0,4	36	89	4.14	4,55	-0,41
2	0,4	36	89	3.51	4,55	-1,04
3	0,4	48	132	6.60	6,1	0,5
4	0,4	24	132	3.17	3,63	-0,46
5	0,4	24	45	2.35	3,46	-1,11
6	0,4	36	89	5.99	4,55	1,44
7	0,4	36	89	5.22	4,55	0,67
8	0,4	36	89	5.09	4,55	0,54
9	0,4	48	45	4.04	4,19	-0,15
10	0,5	36	89	2.45	2,92	-0,47
11	0,5	36	89	3.57	2,92	0,65
12	0,5	36	150	4.06	4,22	-0,16
13	0,5	19.03	89	1.81	0,82	0,99
14	0,5	36	89	2.29	2,92	-0,63
15	0,5	36	27	3.52	2,75	0,77
16	0,5	36	89	2.59	2,92	-0,33
17	0,5	52.97	89	2.72	3,09	-0,37
18	0,5	36	89	2.5	2,92	-0,42

DIAGRAMA DE PARETO PARA fc14

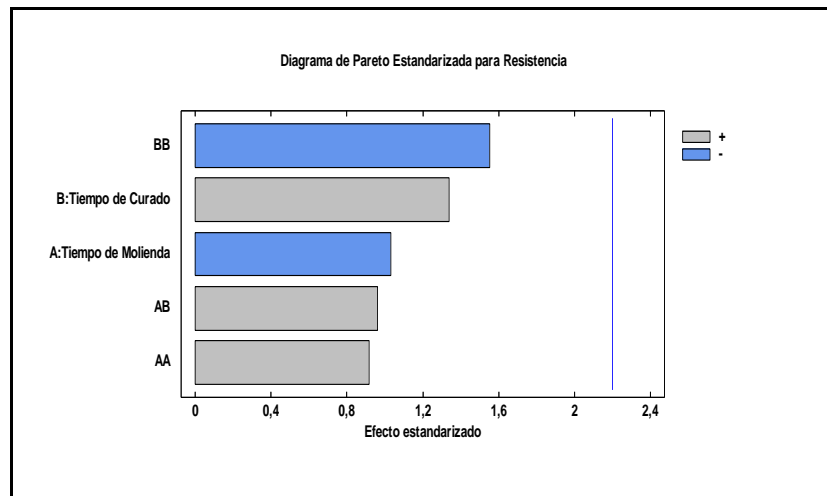


FIGURA 5.4. DIAGRAMA DE PARETO PARA fc14

SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc14

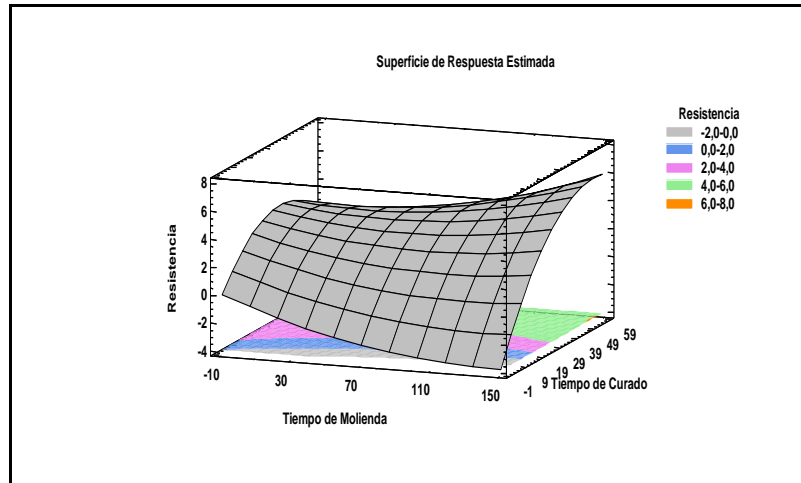


FIGURA 5.5. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc14

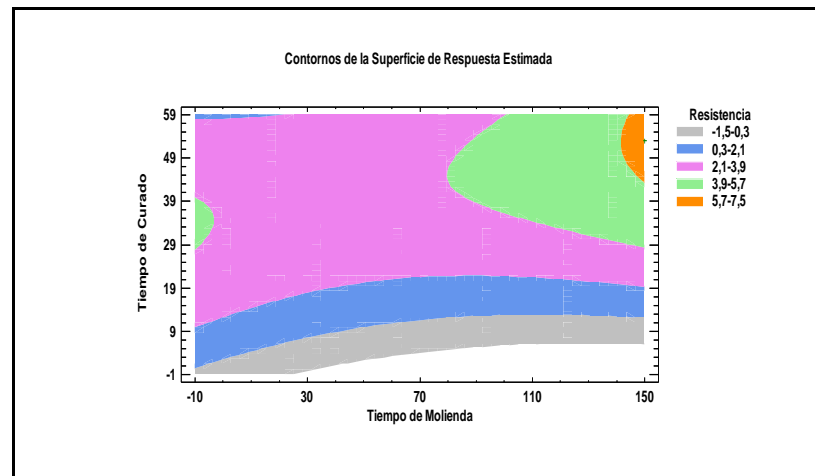


FIGURA 5.6. CONTORNOS REGIÓN DE INTERÉS PARA fc14

- **RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A LOS 28 DÍAS (fc28)**

TABLA 19

ANÁLISIS DE VARIANZA PARA fc28 (TABLA ANOVA)

Efecto	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Razón-Fo	Valor-P
A:Tiempo de Molienda	1,33261	1	1,33261	1,16	0,3038
B:Tiempo de Curado	1,81305	1	1,81305	1,58	0,2343
AA	0,565383	1	0,565383	0,49	0,4969
AB	2,15663	1	2,15663	1,88	0,1973
BB	3,64938	1	3,64938	3,19	0,1018
bloques	33,2907	1	33,2907	29,07	0,0002
Error total	12,5953	11	1,14502		
Total (corr.)	61,6826	17			

TABLA 20
VALORES PREDICHOS –RESIDUOS PARA fc28

Orden	Bloques (W/B)	Tiempo de Curado (Hr)	Tiempo de Molienda (min)	fc28 (Mpa) Observada	fc28 (Mpa) Predichos	fc28 (Mpa) Residuo
1	0,4	36	89	7,87	6,47397	1,39603
2	0,4	36	89	6,16	6,47397	-0,31397
3	0,4	48	132	8,48	8,3378	0,1422
4	0,4	24	132	5,07	5,50009	-0,43009
5	0,4	24	45	4,92	5,26077	-0,34077
6	0,4	36	89	6,91	6,47397	0,43603
7	0,4	36	89	5,78	6,47397	-0,69397
8	0,4	36	89	6,06	6,47397	-0,41397
9	0,4	48	45	5,38	5,16148	0,21852
10	0,5	36	89	4,96	3,75405	1,20595
11	0,5	36	89	2,22	3,75405	-1,53405
12	0,5	36	150	5,63	5,46966	0,16034
13	0,5	19.03	89	1,96	1,45737	0,50263
14	0,5	36	89	5,56	3,75405	1,80595
15	0,5	36	27	3,1	3,05516	0,04484
16	0,5	36	89	3,05	3,75405	-0,70405
17	0,5	52.97	89	3,12	3,41754	-0,29754
18	0,5	36	89	2,57	3,75405	-1,18405

DIAGRAMA DE PARETO PARA fc28

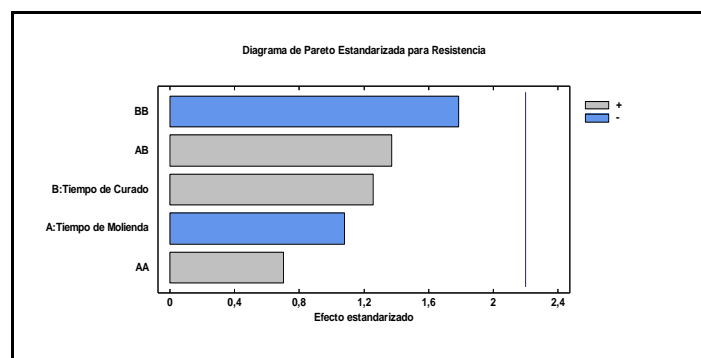


FIGURA 5.7. DIAGRAMA DE PARETO PARA fc28

SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc28

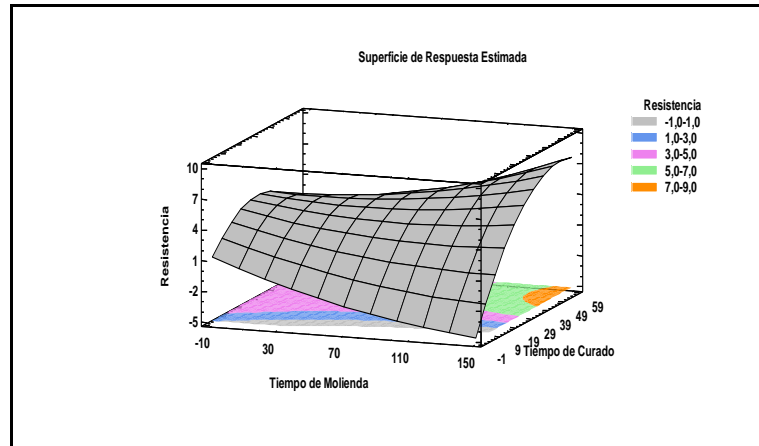


FIGURA 5.8. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA fc_{28} .

CONTORNO -REGIÓN DE INTERÉS PARA fc_{28}

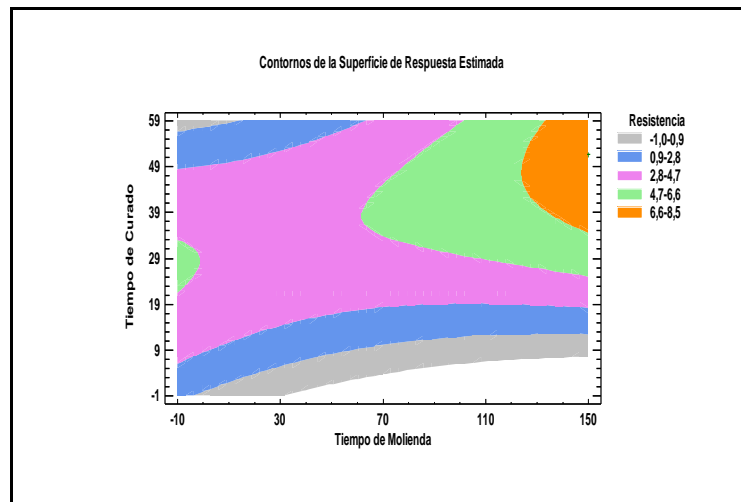


FIGURA 5.9. CONTORNOS REGIÓN DE INTERÉS PARA fc_{28}

EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

TABLA 21

ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

Efecto	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fo	P
A:Tiempo de Molienda	0,00111026	1	0,00111026	0	0,9577
B:Tiempo de Curado	0,0316885	1	0,0316885	0,08	0,7774
AA	0,157145	1	0,157145	0,42	0,532
AB	0,250476	1	0,250476	0,66	0,4326
BB	0,158752	1	0,158752	0,42	0,53
bloques	0,501066	1	0,501066	1,33	0,2737
Error total	4,1529	11	0,377536		
Total (corr.)	9,61111	17			

TABLA 22

VALORES OBSERVADOS- PREDICHOS PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

Orden	Bloques (W/B)	Tiempo de Curado(Hr)	Tiempo de Molienda(Min)	Eflorescencia Observada	Eflorescencia Predicho
1	0,4	36	89	1	1,43
2	0,4	36	89	1	1,43
3	0,4	48	132	2	2,06
4	0,4	24	132	1	1,1
5	0,4	24	45	1	0,85
6	0,4	36	89	1	1,43
7	0,4	36	89	2	1,43
8	0,4	36	89	2	1,43
9	0,4	48	45	3	2,81
10	0,5	36	89	1	1,76
11	0,5	36	89	3	1,76
12	0,5	36	150	2	1,86
13	0,5	19.03	89	1	1,01
14	0,5	36	89	2	1,76
15	0,5	36	27	2	2,21
16	0,5	36	89	1	1,76
17	0,5	52.97	89	3	3,06
18	0,5	36	89	2	1,76

DIAGRAMA DE PARETO PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

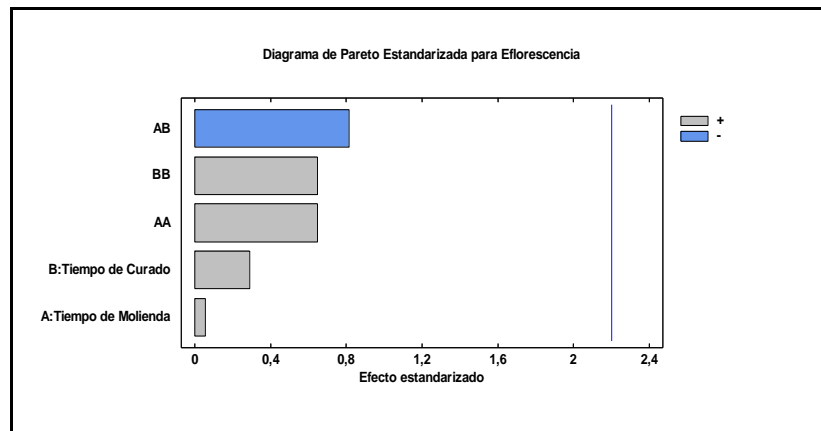


FIGURA 5.10. DIAGRAMA DE PARETO PARA EFLORESCENCIAS A LOS 28 DÍAS

RESPUESTA DE SUPERFICIE PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

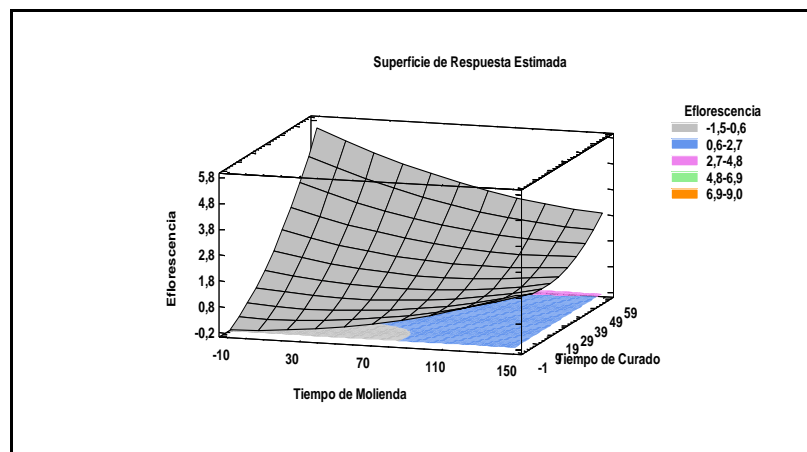


FIGURA 5.11. RESPUESTA DE SUPERFICIE PARA EFLORESCENCIAS A LOS 28 DÍAS

CONTORNO REGIÓN - INTERÉS PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS

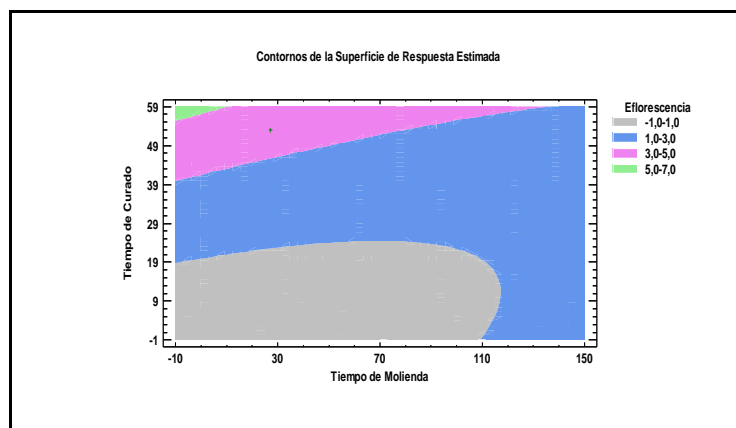


FIGURA 5.12. CONTORNO REGIÓN –INTERÉS PARA EFLORESCENCIA A LOS 28 DÍAS.

TABLA 23

ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EFLORESCENCIA A LOS 56 DÍAS

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	F	P
A:Tiempo de Molienda	0,169469	1	0,169469	0,28	0,6065
B:Tiempo de Curado	0,0161727	1	0,0161727	0,03	0,8728
AA	0,184977	1	0,184977	0,31	0,5907
AB	5,66749E-06	1	5,66749E-06	0	0,9976
BB	0,188517	1	0,188517	0,31	0,5872
bloques	0,0562358	1	0,0562358	0,09	0,7657
Error total	6,62942	11	0,602674		
Total (corr.)	10,5	17			

TABLA 24
VALORES OBSERVADOS –PREDICHOS PARA
EFLORESCENCIA 56 DÍAS

Orden	Bloques W/B	Tiempo de Molienda (min)	Tiempo de Curado (Hr)	Eflorescencia Observada	Eflorescencia Predicho
1	0,4	89	36	1	1,6
2	0,4	89	36	1	1,6
3	0,4	132	48	2	2,3
4	0,4	132	24	1	1,1
5	0,4	45	24	2	1,5
6	0,4	89	36	1	1,6
7	0,4	89	36	2	1,6
8	0,4	89	36	3	1,6
9	0,4	45	48	3	2,8
10	0,5	89	36	1	1,7
11	0,5	89	36	3	1,7
12	0,5	150	36	2	1,7
13	0,5	89	19,03	1	1,2
14	0,5	89	36	2	1,7
15	0,5	27	36	2	2,4
16	0,5	89	36	1	1,7
17	0,5	89	52,97	3	2,9
18	0,5	89	36	2	1,7

DIAGRAMA DE PARETO PARA EFLORESCENCIA A LOS 56 DÍAS

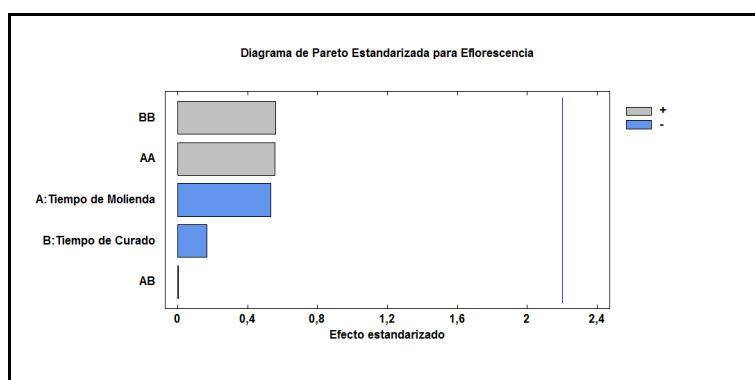


FIGURA 5.13. DIAGRAMA DE PARETO PARA EFLORESCENCIAS
A LOS 56 DÍAS

RESPUESTA DE SUPERFICIE PARA EFLORESCENCIA A LOS 56 DÍAS

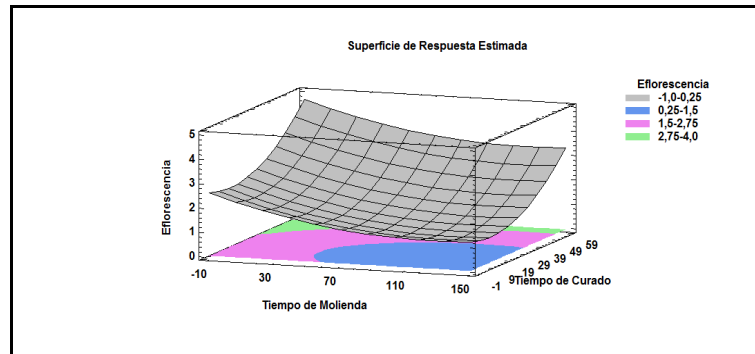


FIGURA 5.14. RESPUESTA DE SUPERFICIE PARA EFLORESCENCIAS A LOS 56 DÍAS

CONTORNO REGIÓN -INTERÉS PARA EFLORESCENCIA A LOS 56 DÍAS

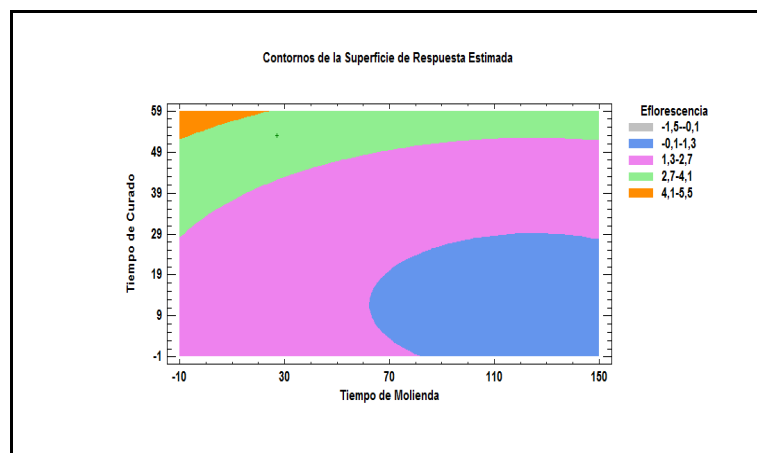


FIGURA 5.15. CONTORNOS REGIÓN-INTERÉS PARA EFLORESCENCIAS A LOS 56 DÍAS

5.2. Interpretación de Resultados

Para el análisis e interpretación de los resultados estadísticos se procedió a analizar cada una de las 5 variables de respuestas agrupando las por las clases general de respuestas, las cuales fueron obtenidas mediante el uso del software STATGRAPHICS y que se detallan a continuación:

Resistencia a la compresión (7,14 y 28 días)

ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA

Las tablas 15,17 y 19 presentan el análisis de varianza **ANOVA**, para $fc7$, $fc14$ y $fc28$ de acuerdo a los valores **P** de los efectos se rechaza la hipótesis nula **H₀**.

La tabla 15 presenta los efectos correspondiente para la variable de respuesta $fc7$, Todos los valores P son mayores a 0,05; lo que indica que la hipótesis nula **H₀** no puede ser rechazada se puede observar que los valores P menores corresponden a los efectos de tiempos de moliendas cuadráticos 0,25 y la temperatura de Curado cuadrático 0,48 entre todos estos valores el el más pequeño es la proporción de los bloques de las mezclas que tiene un valor P de de 0,0729 ,pero como está bloqueado no afecta las variables de respuesta para el análisis para un posible incremento en la resistencia a la compresión a los 7 días ,además no existe interacciones entre los efectos.

La tabla 17 presenta el análisis de varianza para **fc14** de acuerdo a los valores de los efectos de los factores no se rechaza la hipótesis nula **Ho**, es decir todos los valores de las variables son mayores a 0,05. Existe un valor **P** menor a 0,05 este valor corresponde al efecto del bloque de las mezclas siendo el valor igual a 0,00028, pero como está bloqueado no se considera dentro los factores que afecten a la variable de respuesta **fc14**.

Se puede observar que el valor más pequeño es el tiempo de curado cuadrático siendo este 0,1484 comparando con el resto de las variables y no existen interacciones entre los efectos

La tabla 19 presenta el análisis de varianza para **fc28** de acuerdo a los valores de los efectos de los factores no se rechaza la hipótesis nula **Ho**, es decir todos los valores de las variables son mayores a 0,05

Existe un valor **P** menor a 0,05 este valor corresponde al efecto del bloque de las mezclas siendo el valor igual a 0,0002, pero como está bloqueado no se considera dentro los factores que afecten a la variable **fc28**.

Se puede observar que el valor **P** más pequeño es el efecto es el tiempo de curado cuadrático siendo este valor 0,1018 comparando con el resto de las variables y no existen interacciones entre los efectos.

Con estos datos se puede interpretar que el efecto más significativo para la variable de respuesta (resistencia a la compresión) en los casos **fc7, fc14, fc28** es en tiempo de curado cuadrático. Lo que se interpreta como que el tratamiento de curado representa a un mayor incremento en la resistencia a la compresión que el tratamiento de molienda.

Los diagramas de Pareto de las Figuras 5.1, 5.4, 5.7 determinan si difieren los efectos de las variables X_1 y X_2 dentro de la experimentación de las muestras, se observa que tanto el tiempo de molienda como el tiempo de curado no afectan en grandes medidas a los bloques de las mezclas y por lo tanto la resistencia a la compresión no se va a ver afectada para fc7, fc14, fc28.

FUNCIÓN DE RESPUESTA ESPERADA

En la tabla 18, 19, 20 se presentan los parámetros estimados del modelo matemático de orden cuadrático, es decir los coeficientes β_i . Los coeficientes serán reemplazados en el modelo matemático de orden cuadrático y se obtendrá la función de orden cuadrático para fc7, fc14, fc28.

TABLA 25
COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA RESISTENCIA fc7

Coeficiente	Estimado
constante	0,445212
A:Tiempo de Molienda	0,0508043
B:Tiempo de Curado	-0,050591
AA	-0,000301992
AB	-1,86649E-05
BB	0,00241235

TABLA 26
COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA RESISTENCIA fc14

Coeficiente	Estimado
constante	-0,246247
A:Tiempo de Molienda	-0,044393
B:Tiempo de Curado	0,234064
AA	0,000150234
AB	0,00082674
BB	-0,00334246

TABLA 27
COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA RESISTENCIA fc28

Coeficiente	Estimado
constante	0,942539
A:Tiempo de Molienda	-0,0552584
B:Tiempo de Curado	0,261737
AA	0,00013701
AB	0,00140661
BB	-0,00457182

TABLA 28
FUNCIÓN DE RESPUESTA ESPERADA DE LA RESISTENCIA A LA
COMPRESIÓN (7-14-28 DÍAS)

$fc7 = -0,445 + 0,0508X_1 - 0,0505X_2 - 0,000301992X_1^2 - 0,0000186649X_1X_2 + 0,00241235X_2^2.$
$fc\ 14 = -0,246247 - 0,044393X_1 + 0,23406X_2 + 0,0001502X_1^2 + 0,000826X_1X_2 - 0,000334X_2^2$
$fc\ 28 = 0,94253 - 0,055258X_1 + 0,261737X_2 + 0,000137X_1^2 + 0,001406X_1X_2 - 0,004571X_2^2$

SUPERFICIE DE RESPUESTA

Las figuras 5.1, 5.5, 5.10 presentan las superficies de respuestas para fc_7 , fc_{14} , fc_{28} obtenidas de una función cuadrática en base a los datos observados de cada una de las variables las funciones se ajustan a la función de respuesta esperada para fc_7 , fc_{14} , fc_{28} . Las figuras 5.3, 5.6, 5.9 presentan los contornos de superficie obtenidas en las regiones de interés definidas por los niveles del diseño de experimento, donde se analizará los dos factores X_1 =tiempos de molienda, X_2 =tiempos de curado.

Para fc 7 se observa una superficie en forma de superficie creciente suave, lo que posiblemente indica que a los 7 días la reacción cementante era más fácil de producirse y la tendencia a crecer se origina, mientras mayores sean los niveles de tiempo de molienda ha influido, como también las proporciones de las mezclas lo que se ha identificado en el análisis estadístico por los valores P obtenidos. Para rangos de tiempos de moliendas entre 80 a 150 minutos se aprecian los máximos valores de resistencia para los 7 días, con valores que van desde 4,4 a 6,2 MPa.

Para fc 14 se observa una superficie en forma de montura de caballo y sus contornos indican que el tiempo de curado es más influyente que el tiempo de molienda. Para rangos de tiempo de curado de 49 a 59 horas se tiene valores de resistencia de 5,7 a 7,5 MPa.

Para fc 28 se observa una superficie parecida a la de fc14, es porque la muestra sus mayores valores de resistencia, ya que a los 28 días la resistencia alcanza el 80% de su valor final la tendencia a crecer sigue dándose mientras mayores son los tiempos de molienda como de tiempos de curado en función de temperatura de curado constante de 60°C, es decir las muestras se han convertido en amorfos. En rangos de tiempo de curado entre 45 -59 H se

observan los mayores de valores de resistencias a la compresión para los 28 días en rangos de 5,7 a 8,48 MPa.

COMPARACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

En la figura 5.15 y figura 5.16 Se muestran los datos obtenidos de la resistencia a la compresión para diferentes mezclas según las proporciones establecidas en el experimento para $W/B=0,4$ y $W/B=0,5$ son 9 mezclas para cada bloque o proporción, en total 18 mezclas para 7,14,28 días donde se puede observar que las muestras para el bloque $W/B= 0,4$ y tiempo de molienda 132 minutos y tiempo de curado de 48 horas tiene un valor máximo de 8,48 MPa (0,4/132/48) para 28 días codificado como geozeo49, pero este geopolímero presenta ya concentradores de esfuerzos internos por lo que va a fallar ,presentados en los apéndice B figura B.1 Curvas de compresión mecánica para los geopolímeros sintetizados obtenidos experimentalmente.

Se escoge el mejor material de los **28 días** que no presenta concentradores de esfuerzos internos que es el material codificado Geozeo46 la que pertenece a las mezclas bloque $W/B=0,4$; 89 min de molienda y 36 horas de curado (0,4/89/36) tiene un **valor máximo de resistencia a la compresión de 7,87 MPa**, con buena

trabajabilidad y moldeabilidad en la manufactura del mortero por lo que se lo escoge como el mejor entre todos los comparados

Se observa que para **14 días** la mezcla del bloque W/B=0,4 tiempo de molienda 132 minutos y tiempo de curado 48 horas tiene un valor máximo de **6,60 MPa** de resistencia a la compresión.

Y para **7 días** la mezcla del bloque W/B=0,5 tiempo de molienda 89 minutos y tiempo de curado 53 horas tiene un valor máximo de **6,66MPa**.

Donde existe una diferencia de resistencia de 1,27 Mpa entre fc28 y fc14, y una diferencia de 1,21 entre fc28 y fc7, es decir que las fuerzas de compresión entre fc7 y fc14 no difieren mucho sus valores.

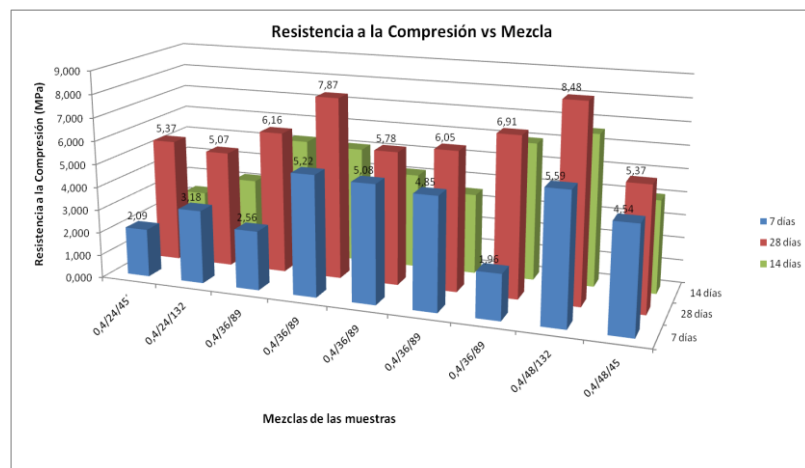


FIGURA 5.16. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN MEZCLA W/B=0,4

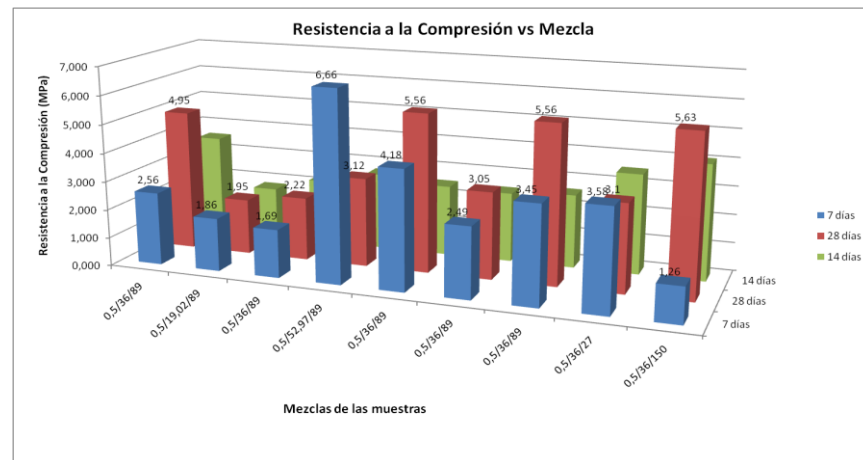


FIGURA 5.17. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN MEZCLA W/B=0,5

Eflorescencias para 28 y 56 días.

ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA

Las tablas 21 y 23 presentan el análisis de varianza (ANOVA), para eflorescencia 28 y 56 días, de acuerdo a los valores P de los efectos no se rechaza la hipótesis nula H_0 .

La tabla 21 presenta los efectos correspondiente para la variable de respuesta para eflorescencia 28 días. Todos los valores P son mayores a 0,05 lo que indica que la hipótesis nula H_0 no puede ser rechazada. Se puede observar que los valores P más pequeño es el de los bloques de las mezclas W/B con un valor de 0,2737 y el de los productos de tiempo de molienda por el tiempo de curado es de 0,4326 y además no existen interacciones entre los efectos.

La tabla 23 presenta los efectos correspondientes para la variable de respuesta para eflorescencia 56 (eflorescencias a los 56 días). Todos los valores P son mayores a 0,05, lo que indica que la hipótesis nula H_0 no puede ser rechazada. Se puede observar que el valor más pequeño es el efecto de tiempo de curado cuadrático con un valor de 0,5872 en comparación con el resto y no existen interacciones de los efectos.

Con estos datos se puede interpretar que el efecto más significativo para la variable de respuesta para la eflorescencia para 28,56 días es el producto de tiempo de molienda por el tiempo de curado.

En las figuras 5.9, 5.12 representan los diagramas de Pareto para eflorescencias de 28 y 56 días, estableciendo que las variables X_1 y X_2 no difieren de alguna manera dentro de los efectos estandarizados y no influyen en las eflorescencias que no hay efecto alguno, es decir no están relacionados directamente con el tiempo de molienda ni el tiempo de curados del experimento realizados a dichas muestras.

FUNCIÓN DE RESPUESTA ESPERADA

En la tabla 22 se presentan los parámetros estimados del modelo matemático de orden cuadrático, es decir los β_i . Los coeficientes serán reemplazados en el modelo matemático de orden cuadrático

y se obtendrá la función de orden cuadrático para eflorescencia 28 y 56 días.

TABLA 29

COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA EFLORESCENCIA

28 días

Coeficiente	Estimado
constante	-0,0597056
A:Tiempo de Molienda	0,00159499
B:Tiempo de Curado	0,0346028
AA	7,22321E-05
AB	-0,000479368
BB	0,00095354

TABLA 30

COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA EFLORESCENCIA 56 DÍAS

Coeficiente	Estimado
constante	2,36901
A:Tiempo de Molienda	-0,0197057
B:Tiempo de Curado	-0,0247202
AA	7,8368E-05
AB	2,2802E-06
BB	0,00103909

TABLA 31
FUNCIÓN DE RESPUESTA ESPERADA PARA EFLORESCENCIA
PARA 28 Y 56 DÍAS

$\text{EFLORES28} = -0,005 + 0,0015X_1 + 0,03X_2 + 0,00007X_1^2 - 0,000047X_1X_2 + 0,000953X_2^2$
$\text{EFLORES56} = 2,369 - 0,0197X_1 - 0,0247X_2 + 0,000078X_1^2 + 0,00002X_1X_2 + 0,00139X_2^2$

Las figuras 5.10, 5.13 presentan las superficies de respuesta para EFLORES28, EFLORES 56 (representan las eflorescencias para los 28 y 56 días observadas en las superficies de los cubos, presencias de manchas blancas) obtenidas para una función cuadrática en base a la base de datos observados de cada una de estas variables, además se nota que estas funciones determinadas se ajustan bien a la función de respuesta esperada para EFLORES28, EFLORES56. Las figuras 5.11, 5.14 presentan los contornos de superficie, en la región de interés definidas por los niveles de diseño de experimento, donde se puede analizar los dos factores seleccionados.

Para EFLORES28 se observa una superficie ligeramente suave con tendencia a crecer en los extremos. En rangos de 39-69 H en tiempos de curado, se aprecian los valores de eflorescencias a los

28 días estando estos en un rango de 1-3 de valores de eflorescencias, evaluándolas como 1=nada y 3= medio.

Para EFLORES56 se observa una superficie ligeramente suave con tendencia a decrecer en los extremos en rangos de 29-49 horas de tiempos de curado, se aprecian los valores de eflorescencias a los 56 días estando estos en un rango de 1 - 2 de valores de eflorescencias ,evaluándolas como 1= nada y 2= bajo.

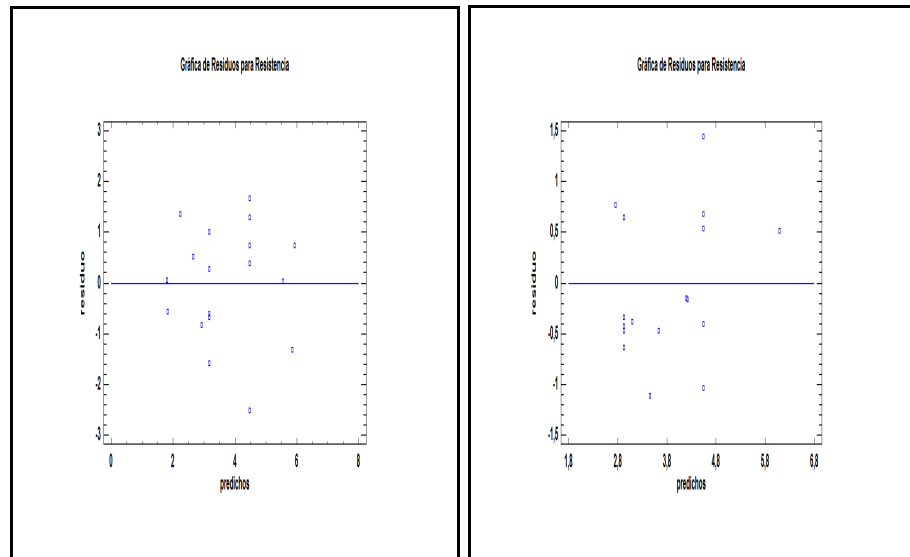
5.3 Análisis Estadísticos: Software Statgraphics

*** Comprobación de bondad de ajuste del modelo**

Antes de concluir sobre el análisis de varianza (ANOVA) de cada una de las variables de respuestas debe ajustarse el modelo cuadrático .Por medio de las gráficas de Residuos vs Valores esperados (predichos) se comprueba el ajuste para cada variable. Si los valores graficados no muestran alguna distribución lineal, el modelo se ajusta bien.

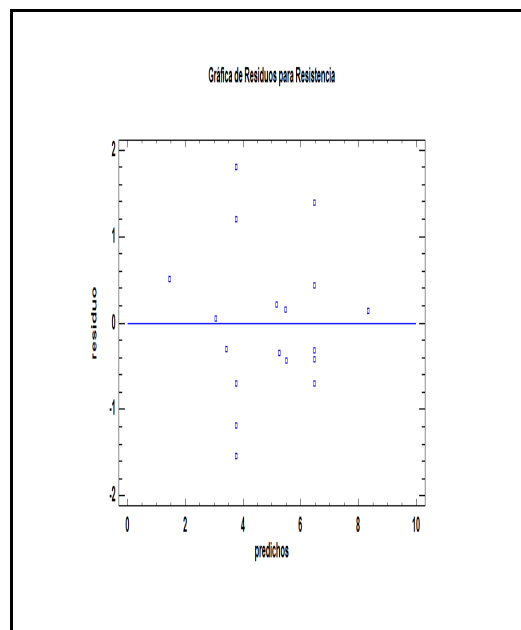
En las tablas 16, 18, 20 se observan los valores esperados, residuos y predichos para fc7, fc14, fc28 respectivamente.

Graficando estos valores se comprueba la bondad de ajuste del modelo para la resistencia a la compresión para los días 7,14 ,28.



fc7

fc14



fc28

FIGURA 5.18. GRÁFICAS DE BONDAD DE AJUSTE PARA

fc7, fc14, fc28

La figura 5.18 presenta las gráficas de bondad de ajuste para fc7, fc14, fc28 en donde los datos graficados se encuentran dispersos y no muestran un patrón lineal, lo cual demuestra que el modelo se ajusta bien para cada una de las variables de respuestas.

***Bondad de ajuste para eflorescencia 28, 56 días**

En las tablas 22, 24 se observan los valores esperados y predichos para EFLORES28, EFLORES56.

Graficando estos valores se comprueba la bondad de ajuste del modelo para la eflorescencia para los días 28,56.

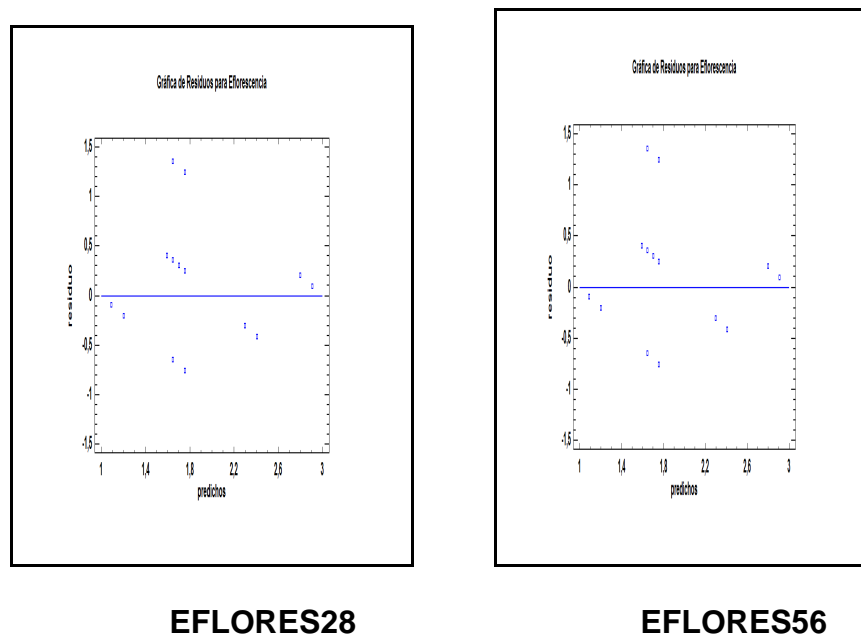


FIGURA 5.19. GRÁFICA DE BONDAD DE AJUSTE PARA EFLORES28 - EFLORES56

La gráfica de la figura 5.19 presenta las gráficas de bondad de ajuste para Eflores28 y Eflores56 (eflorescencias a los 28 y 56 días) en donde los datos graficados se encuentran dispersos y no muestran un patrón lineal, lo cual demuestra que el modelo se ajusta bien para cada una de las variables de respuesta

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS

La caracterización de las muestras de geopolímeros sintetizados se realiza a través de diferentes ensayos como XRD, FT-IR, SEM y DENSIDADES .En cada análisis se estudia el efecto que tuvieron las mezclas $W/B=0,5$; $W/B=0,4$. Con sus correspondientes tiempos de curados y tiempos de moliendas al reaccionar con las soluciones alcalinas: hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y silicato de sodio.

DIFRACTOGRAMA DE RAYO X

En la tabla 32 se muestran los resultados correspondientes al análisis cuantitativo de difracción de rayos x al que fue sometida la zeolita natural. El difractograma correspondiente a este resultado se encuentra adjunto en el apéndice A (ver figura A.9)

TABLA 32

RESULTADOS CUANTITATIVOS DRX DE LA ZEOLITA NATURAL

Compuesto	Porcentaje (%)
Mordenita	22,3
Cuarzo	19
Albita,ordered	7,4
Amorfo	51,3

Al analizar los resultados obtenidos en el difractograma de la zeolita natural son observables picos que demuestran la presencia de dos tipos de zeolitas mordenita con sus picos característicos ubicados en: 9,789; 22,996; 22,249; 25,610 (2° Th) y la albita con sus picos característicos en 25,38 (2° Th). El segundo componente mayoritario en la zeolita natural es el cuarzo encontrado junto a la mayoría de los aluminosilicatos naturales encontrados junto a la mayoría de los aluminosilicatos naturales utilizados para la preparación de los geopolímeros.

Esta estructura tiene sus picos característicos en 20,854 y 26,150 (2° Th), mostrado el de mayor intensidad en 26,650(2° Th). Fue cuantificada una cantidad amorfa de 51,3%, que corresponden a todas las estructuras que no son detectables por el método de difracción de rayos X.

En las tablas 33, 34, 35 se muestran los resultados de los análisis cuantitativos de difracción de rayos X, correspondientes a los geopolímeros sintetizados de las mezclas de las proporciones $W/B=0,5$ y $W/B=0,4$, para el estudio del efecto al mezclarlos con las soluciones alcalinas como son el hidróxido de sodio, silicato de sodio e hidróxido de calcio.

LOS DATOS OBTENIDOS DE LAS TABLAS SE MUESTRAN EN EL APÉNDICE A SOBRE LOS DIFRACTOGRAMAS DE GEOPOLÍMEROS Y ZEOLITA NATURAL.(Ver codificación de las muestras capítulo 4 páginas: 68 -69)

TABLA 33
RESULTADO CUANTITATIVO DRX DE LA COMPOSICIÓN N DE
LOS GEOPOLÍMERO SINTETIZADO (7 DÍAS)

Mezcla	Modernita (%)	Cuarzo (%)	Albita (%)	Amorfo (%)
Geozeo1	21,2	15,8	7	56
Geozeo30	18,8	15,8	6,1	59,4
Geozeo40	21,5	3,7	15,5	59,3
Geozeo41	23	15,8	5	56,2
Geozeo2	19,5	16,9	7,9	55,7
Geozeo4	21,3	17,2	7,1	54,4
Geozeo21	42,9	30	20,9	62,1

Geozeo24	26,8	14,8	3,1	55,3
Geozeo25	16,9	16,3	6,3	60,5

TABLA 34
RESULTADOS CUANTITATIVO DRX DE LA COMPOSICIÓN DE LOS
GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS (14 DÍAS)

Mezcla	Modernita (%)	Cuarzo (%)	Albita (%)	Amorfo (%)
Geozeo19	23,2	15,7	5,4	56,4
Geozeo15	18,7	17,6	5,8	57,9
Geozeo20	23	16,6	6,6	53,8
Geozeo17	19,8	14,9	5,8	59,5
Geozeo48	20	15,9	6,3	57,8
Geozeo6	18,1	16,3	5,3	60,4
Geozeo14	19	17,1	6,5	57,4
Geozeo7	9,3	7,7	3,6	70
Geozeo4	24,2	15,2	5,2	55,4
Geozeo10	15,2	15,6	5,4	63,8

TABLA 35
RESULTADOS CUANTITATIVO DRX DE LA COMPOSICIÓN DE
LOS GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS (28 DÍAS)

Mezcla	Mordenita (%)	Cuarzo (%)	Albita (%)	Amorfo (%)
Geozeo47	23,7	14,8	----	61,6
Geozeo46	22,7	16,4	-----	61
Geozeo49	19,9	15,1	5	60
Geozeo52	17,4	14,7	6,1	61,7
Geozeo54	21,9	16,6	----	61,5
Geozeo42	19,6	14,8		65,6
Geozeo44	15,7	15,4	4,9	64
Geozeo33	17,2	15,5	6	61,3
Geozeo36	18,1	15,2	5,8	60,9
Geozeo45	23,7	14,8	-----	61,4

Analizando las tablas se puede observar al comparar como los elementos de las zeolitas se van reduciendo los elementos que las constituyen una vez que reaccionaron con las soluciones alcalinas y el material amorfo crece paulatinamente es decir que cuando aumenta los días la reacción geopolimérica va reduciendo hasta desaparecer la albita como se observa en la tabla 28, como la mezcla 0,4/45`/24 la albita decrece 7 a 5,4% hasta llegar a 0%, se

mantienen la mordenita y el cuarzo en cada una de las tablas reduciéndose su composición química en menor proporción.

En la mezcla 0,5/27/36, que corresponde a la relación agua/ sólido ($W/B=0,5$); 27 minutos de molienda y 36 horas de curado a 60°C y se la codifico como Geozeo 39 (ver capítulo 4 codificación) la mordenita sufrió una disminución de porcentaje de 18, % (7 días) a 15,2% (14días) y crece a los 28 días de reacción a 23,7%.

Del análisis cualitativo de estos difractograma se constató la presencia de dos compuestos encontrados en la zeolita natural mordenita y cuarzo y la presencia de compuestos amorfos.

Tomando en consideración el modelo de mecanismo de reacción de geopolimerización presentado por Duxson et al., se presenta una disminución de los porcentajes de mordenita y albita.

Esto se debe a que estas estructuras cristalinas rompieron sus enlaces para formar silicatos y aluminatos las cuales son monómeros que pasan a formar dímeros, trímeros y así las estructuras de los geopolímeros **[19]**.

Los geopolímeros son descritos como estructuras de aluminosilicatos en fase amorfa **[20,21]** donde se evidencia la formación de geopolímeros a partir de la mordenita y albita, observándose un aumento de la fase amorfa al comparar con la ya cuantificada zeolita natural.

Las muestras que presentan una mayor formación de las fases amorfas fueron las mezclas nombradas a continuación:

La mezcla 7 días 0,5/89/53 con 62,1%; la mezcla 14 días 0,5/89/36 con 70%;

La mezcla 28 días 0,5/89/19 , que corresponde a la relación agua/sólido ($W/B= 0,5$) ; 89 minutos de molienda y 19 horas de curado a 60°C con 65,6% codificado como Geozeo 4, estos geopolímeros presentaron la mayor cantidad de fase amorfa, y fueron los geopolímeros de las mezclas 7 días 0,5/89/53 codificado como Geozeo21; 14 días 0,4/89/36 codificado como Geozeo26; 28 días 0,4/132/48 codificado como Geozeo 52 las que presentaron mejores propiedades mecánicas.

Esto probablemente indica que en el proceso de molienda, realizado para preparar los geopolímeros para realizar el ensayo de difracción de rayos x partes de las estructuras cristalinas que no reaccionaron en el proceso de geopolimerización se amorfizaron .Según estudios realizados por Arellano Aguilar et.al, la fase amorfa es observable en los difractogramas a través de la joroba formada entre 19 y 37 ($^{\circ}2\theta$) que representa los aluminosilicatos en fase amorfa que es el indicio de la formación de la estructuras de geopolímeros[17]. En todos los geopolímeros sintetizados se observa la presencia de mordenita que no ha

reaccionado, esto establece que es un reactivo en exceso en la reacción de geopolimerización. En el caso de la albita y la analcima, se observa que ha reaccionado totalmente en los geopolímeros.

Las figuras A.7- A.12 adjuntas en el apéndice A, se presentan los difractogramas de comparar la zeolita natural y las diferentes mezclas para la razón $W/B=0,5$ y $W/B=0,4$ para 7,14 ,28 días

El pico característico del Cuarzo se ubica entre 26 y 27 ($^{\circ}2\text{ Th}$), a pesar que su intensidad disminuye sigue siendo el mayor de los elementos mostrados. Según Silva de Vargas et, al, la reducción en su intensidad sugiere que la reacción de formación de geopolímeros desorganiza las estructuras de las estructuras cristalinas a medida en que se incrementa la edad de la muestra [13].

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ZEOLITA NATURAL Y GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR LA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTI-IR).

En la tabla 36 se presenta la interpretación de los espectros infrarrojos de la zeolita natural. En el apéndice C se encuentra el espectro infrarrojo de la zeolita natural (Ver figura C.5.).

TABLA 36
INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS
INFRARROJOS DE LA ZEOLITA NATURAL [13].

Número de Onda (cm^{-1}) ν	Vibración
536,21	Estiramiento simétrico (Si-O-Si y Al-O-Si)
693,29	Estiramiento simétrico (Si-O-Si y Al-O-Si)
797,33	Estiramiento simétrico (Si-O-Si)
1033,7	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
1636,46	Flexión (H-O-H, agua libre)
3436,05	Estiramiento (O-H)

En las tablas 37, 38, 39 se presenta la interpretación de los espectros infrarrojos de los efectos de los geopolímeros sintetizados para los 7, 14, 28 días respectivamente. En el apéndice C se encuentran los infrarrojos de estos efectos estudiados (Ver las figuras C.1 –C.2 para las mezclas 7 días, figuras C.3 para la mezcla 14 días, figuras C.4 – C.6 para las mezclas 28 días).

TABLA 37

INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS GEOPOLÍMEROS

SINTETIZADOS (7 DÍAS)

Número de onda cm^{-1} (ν)

mezcla	0,4/45/24	0,4/89/36	0,4/132/48	0,4/45/48	0,4/132/24	0,5/89/19	0,5/89/53	0,5/89/36	0,5/150/36	0,5/27/36	Vibración
1	555,7	532	549,8	518,4	547,4	542,6	532,4	534,4	536,7	538,9	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) y Al-O-Si
2	695,1	692,4	693,6	696,1	694,7	691,9	620,7	696,2	690,9	695,5	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) y Al-O-Si
3	798	797,8	798,2	798,4	797,7	798,1	779,1	797,9	798,8	797,9	Simétrico (Si-O-Si)
4	912,4	978,3	972,6	991,7	973	956,1	979,9	978,2	994,9	996	Tensión asimétrica (Si-O-Si) y Al-O-Si
5	1005,4	1089,7	1039,9	1074,3	1055,3	1071,1	1006,8	1064,7	1016,	1113,4	Estiramiento asimétrico(Al/Si-O-Si)
6	1481,1	1417,5	1417,4	1415,4	1431,2	1471,	1418,1	1474,6	1414,1	1418,0	Estiramientos de Carbonatos (O-C-O)
7	1637,2	1638,03	1640,7	1637,5	1636,3	1638,	1640,2	1637,3	1639,9	1638,3	flexión (H-O-H, agua libre)
8	3448,1	3446,7	3464,2	3447,4	3441,3	3436,9	3468,2	3435,9	3448,5	3433,6	Estiramiento (O-H)

TABLA 38
INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS GEOPOLÍMEROS
SINTETIZADOS (14 DÍAS)
Número de Onda cm^{-1} (ν)

mezcla	0,4/45/24	0,4/89/36	0,4/132/48	0,4/45/48	0,4/132/24	0,5/89/19	0,5/89/53	0,5/89/36	0,5/150/36	0,5/27/36	Vibración
1	536,2	525,36	539,89	541,84	549,49	529,3	549,2	535,8	533,3	536,1	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) and Al-O-Si
2	695,4	694,89		692,64	695,45	697,2		696,1	694,26	695,9	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) and Al-O-Si
3	798,3	797,92	797,7	797,79	796,65	798,1	800	798,3	798,2	798,8	Simétrico (Si-O-Si)
4	979,8	993,67	977,6	-----		993,7	993,23	989,2	993,7	--	Tensión asimétrica (Si-O-Si) y Al-O-Si
5	1086,1	1085,08	1089,2	1084,48	1010,15	1030,9	1087,46	1103,5	1063,1	1025,1	Estiramiento asimétrico(Al/Si-O-Si)
6	1472,2	1429,19	1477,4	1473,62	1478,51	1416,2	1473,08	1473,6	1416,2	1416,8	Estiramientos de Carbonatos (O-C-O)
7	1638,6	1637,73	1638,1	1635,92	1638,6	1639	1640,15	1640,4	1639	1642,2	flexión (H-O-H, agua libre)
8	3432,49	3447,4	3439,5	3458,32	3445,35	3448,1	3463,29	3458,3	3448,1	3432,2	Estiramiento O-H

TABLA39
INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS GEOPOLÍMEROS
SINTETIZADOS (28 DÍAS)
Número de Onda cm^{-1} (ν)

mezcla	0,4/45/24	0,4/89/36	0,4/132/48	0,4/45/48	0,4/132/24	0,5/89/19	0,5/89/53	0,5/89/36	0,5/150/36	0,5/27/36	Vibración
1	530,2	526,8	523,2	517,4	539,1	537,5	534,6	547,8	513,8	501,05	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) and Al-O-Si
2	693,8	696,1	693,1	692,4	694,5	694,3	694,4	637,3	694,6	694,7	Estiramiento simétrico(Si-O-Si) and Al-O-Si
3	778,8	797,2	798,2	798,2	799,1	798,7	798,3	799,6	779	797,1	Simétrico (Si-O-Si)
4	986,4	914,8	972,39	990	998		992	996,4	920,8	987,5	Tensión asimétrica (Si-O-Si) y Al-O-Si
5	1028,3	1013,2	1045,6	1028,3	1026,8	1004,9	1066,6	1118,5	1107,6	1030,76	Estiramiento asimétrico(Al/Si-O-Si)
6	1480,3	1481,1	1413,9	1417,8	1415,6	1412,3	1480,45	1424,5	1413,86	1414,7	Estiramientos de Carbonatos (O-C-O)
7	1639,4	1639,5	1638,1	1635,8	1638,1	1642,26	1637,7	1639	1640	1641	flexión (H-O-H, agua libre)
8	3447,5	3441,1	3458	3458,8	3454,1	3455,2	3448,2	3457	3447,7	3451,1	Estiramiento O-H

Tanto en los espectros infrarrojos de la zeolita natural y los geopolímeros de los efectos estudiados, existe una similitud en las zonas bajas de la transmitancia que según el estudio realizado por Panias D. podrían corresponder a la flexión en las moléculas de Cuarzo (SiO_2) y de zeolitas con estructura molecular Silicio-Oxígeno-Silicio. En todos los geopolímeros sintetizados este pico ha reducido su transmitancia desde su línea base en comparación con la zeolita natural **[23]**.

Según estudios realizados por Panias D. y Criado M en la transmitancia podrían representar estiramientos simétricos de las zonas que contienen los arreglos Silicio-Oxígeno-Silicio del Cuarzo. Estos coinciden con los picos característicos del estiramiento simétrico de los enlaces Aluminio-Oxígeno-Silicio de aluminosilicatos cristalinos y amorfos: Modernita analcima y geopolímeros sintetizado. Según el estudio realizado por Criado M. la banda doble que se encuentra en todos los espectros infrarrojos alrededor de $780-800 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a estructura de Cuarzo **[18]**.

En el rango comprendido entre 990 y 1090 cm^{-1} existe una banda de absorvancia representativa del estiramiento asimétrico en el arreglo Aluminio/Silicio-Oxígeno-Silicio **[12,18]**.

En los espectros infrarrojos obtenidos es posible identificarla la vibración del estiramiento entre el Oxígeno-Carbono-Oxígeno que

corresponde a la carbonatación de los geopolímeros esto es debido a una banda de transmitancia alrededor de 1410 y 1460 cm^{-1} [11]. Esta carbonatación se debe a la concentración superficial de compuesto de calcio, que al estar expuesto al dióxido de carbono del medio ambiente forma carbonatos de calcio, este proceso químico es conocido como eflorescencia [14].

Las bandas de Absorvancia observadas alrededor de 1630-1650 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión de las moléculas de agua que se encuentran en la superficie de las muestras, luego de los 3000 cm^{-1} existen bandas anchas de observancia de los estiramiento del grupo hidroxilo que podrían corresponder a las moléculas de los hidróxidos que son utilizado como activadores de los geopolímeros.

Los resultados obtenidos están en concordancia con el estudio realizada por otros autores, en donde se asignan grupos funcionales a cada una de las vibraciones detectadas por FT-IR [11, 12, 15,18].

***ANÁLISIS DE RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)**

De las 30 mezclas estudiadas para la optimización de Tiempos de Curados y tiempo de Molienda, se tomaron los 3 geopolímeros mas significativos, los que presentan una compresión mecánica baja, intermedia y alta. Los geopolímeros fueron analizados en el

microscopio 2 meses y medio después de su preparación, la primera muestra el geopolímeros Geozeolita5, que corresponde a la mezcla 0,5/89/36 (relación mezcla W/B=0,5, 89 min de molienda y 36 H de curado) para 7 días a una magnificación de 5000X y 10000X como se muestra en la figura (Ver Apéndice D figura de D.1 a D.2), se indicaron la presencia de algunos cristales de Cuarzo, aluminosilicatos hidratados de Sodio y un porcentaje de amorficidad como se puede corroborar en la información en las tablas 33, 34 , 35 de difractogramas de rayos x. Para la muestra Geozeolita20 que corresponde a la mezcla 0,4/132/48 (relación mezcla W/B=0,4;(132 min de molienda y 48 H de curado) para 14 días a una magnificación de 5000X- 10000X como se muestra en las figuras (Ver apéndice D figura de C.2 a D.4) se observa la presencia que disminuyo de los cristales de cuarzo y aluminosilicatos hidratados de sodio pero la parte amorfa aumento.

Para la muestra Geozeolita49 que corresponde a la mezcla 0,4/132/48 (relación mezcla W/B=0,4 132min de molienda y 48 H de curado), para 28 días a una magnificación de 5000X- 10000X como se muestra en las figura (Ver apéndice D figura D.5 a D.6) los cristales de Cuarzo y aluminosilicatos hidratados de sodio aumentaron pero la parte amorfa aumento en porcentaje, se observo una fisura debido a condiciones de Curado o debido al ensayo de esfuerzo de compresión.

DENSIDADES

TABLA 40

DENSIDAD DE GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS EN g/cm³

TABLA DE DENSIDADES					
No de Cubo	Mezcla(W/B)	Densidad 1	Densidad 2	Densidad 3	Densidad promedio (gr/cm ³)
4	19,02/89/0,5	1,5181	1,5385	1,5785	1,5454
41	48/132/0,4	1,4913	1,4564	1,4882	1,4786
30	36/v89/ 0,4	1,4339	1,4296	1,3444	1,4026
39	36/27/ 0,5	1,3775	1,3523	1,3521	1,3606
21	53/89 /0,5	1,3471	1,2813	1,3219	1,3167
40	48/132/0,4	1,3219	1,3471	1,2813	1,3167
2	24/132/0,4	1,3834	1,3705	1,4632	1,4057
22	36/89/0,5	1,3612	1,3624	1,2559	1,3265
1	24/45/0,4	1,2423	1,285	1,3774	1,3016
25	36/150/0,5	1,3294	1,3147	1,3193	1,3211
6	19,02/89/0,4	1,4278	1,3806	1,4283	1,4122
19	24/45/0,4	1,4095	1,4437	1,5541	1,4691
20	48/132/0,4	1,3879	1,3395	1,3141	1,3471
11	36/89/0,5	1,4884	1,4439	1,3383	1,4235
26	36/89/0,4	1,4317	1,4609	1,4147	1,4358
17	48/45/0,4	1,417	1,4542	1,4218	1,431
14	53/89/0,5	1,3313	1,3902	1,3752	1,3656
18	24/132//0,4	1,4529	1,5165	1,3795	1,4496
6	19,02/89/0,5	1,4188	1,4203	1,317	1,3853
10	36/27/0,5	1,3986	1,3731	1,2806	1,3507
52	48/45/0,5	1,3739	1,3405	1,387	1,3671
47	24/45/0,4	1,3443	1,3836	1,3353	1,3544
45	36/27/0,4	1,4127	1,3788	1,4341	1,4085
54	24/132/0,4	1,3928	1,4973	1,4414	1,4438
49	48/132/0,4	1,599	1,4536	1,4665	1,5064
46	36/89/0,4	1,5208	1,3569	1,4423	1,44
44	53/89/0,5	1,3974	1,3576	1,3619	1,3723
33	36/89/0,5	1,4158	1,4098	1,4419	1,42
42	19/89/0,5	1,4492	1,5165	1,335	1,4336
36	36/150/0,5	1,4237	1,3712	1,4262	1,407

Los ensayos de Densidad fueron realizados a los dos meses después de la síntesis de los geopolímeros, para 7,14 y 28 días esto responde a que el agua que se encontraba almacenadas en la estructuras de las

muestras se evaporó al transcurrir el tiempo lo que incide directamente sobre los valores de densidad obtenidas que por el proceso de evaporación del agua y contracciones de las muestras, la densidad de los geopolímeros aumenta y los valores de densidad son casi similares. **La densidad de la zeolita natural es de aproximadamente 2,1 gr/cm³** y se observa que la densidad de los geopolímeros son menores, debido a que se caracterizan por tener poros que ocupan un mayor volumen, por lo tanto sus densidades disminuyen.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron geopolímeros analizando los tres activadores alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y silicato de de sodio) al mezclarlos en forma conjunta según la proporción $W/B=0,4$ o $W/B=0,5$. Determinándose la composición óptima que fue Geozeo46 relación agua/ sólido $W/B= 0,4$; 89 minutos de tiempos de molienda y 36 Horas de curado. Mostrando compresión mecánica de 7,87Mpa y además buena moldeabilidad y trabajabilidad en la manufactura de pastas.
- La máxima compresión mecánica alcanzada fue para Geozeo49 que corresponde a la muestra relación de proporción $W/B=0,4$,132 min de tiempos de moliendas y 48 horas de tiempos de curado que presentó concentración de esfuerzos internos debidos a las porosidades internas. El valor máximo de compresión mecánica fue de 8,48 Mpa.

- Todos los geopolímeros de las muestras para las proporciones $W/B=0,4$ y $W/B=0,5$ presentaron una menor densidad que la zeolita ya que la característica principal de los geopolímeros son porosos y ocupan más volumen, la densidad para los **7 días** máxima fue de **1,54 g/cm³** y la mínima densidad fue de **1,30 g/cm³**.

Las densidades para **14 días**, máxima fue de **1,46g/cm³** y la mínima densidad fue de **1,34 gr/cm³**.

Las densidades para **28 días**, máxima fue **1,50 g/cm³** y la mínima densidad fue **de 1,35 g/cm³**. La mínima densidad fue para geozeo1 que corresponde a la mezcla $W/B=0,4$, tiempo de molienda =45 min y tiempo de curado 24 horas (0,4/ 45' /24h) a los 7 días.

La densidad máxima fue para geozeo4 que corresponde a la mezcla $W/B=0,5$, tiempo de molienda = 89 min y tiempo de curado 19 horas (0,5/ 89'/36h) a los 7 días.

- El análisis de de Difractometría de Rayos X se observa que hubo una disminución en las intensidades de los picos característicos de las fases cristalinas iniciales debido a que van disminuyendo las concentraciones a medida que pasa el tiempo ya que van

reaccionando las etapas de geopolimerización, las reducciones de las intensidades están asociadas con la composición en porcentaje (%).

- Al activarse la zeolita natural con los activadores alcalinos las fases cristalinas puras que se identifican con los picos más angostos van disminuyendo paulatinamente debido a que se incrementó la fase amorfa que se los identifican por los picos más anchos, por lo que se concluye que la mordenita, la analcima y la albita, son estructuras cristalinas que pasan a descomponerse en aluminatos y silicatos que forman las fases amorfas que corresponde a las cadenas de geopolímeros sintetizados para las diferentes mezclas.
- Se observó cambios entre los picos de la zeolita: cuarzo, y comparando con los geopolímeros sintetizados: cuarzo, aluminosilicatos hidratado de sodio entre otros en menor proporción, esto se debe a la geopolimerización desaparecieron ciertos elementos o componentes químicos lo que dio como resultados la formación de nuevas estructuras cristalinas y se incrementó la parte amorfa en un 70% la cual no tiene definida su microestructura.
- En las vibraciones principales en el ensayo Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier se encuentran estiramientos flexiones, simétricos y asimétricos de grupos que pertenecen a las fases funcionales cristalinas y amorfas Si-O-Si; O-Si-O; Al-O-Si.

- Después de 56 días se presentó indicios de carbonatación en el grupo funcional O-C-O en el ensayo FT IR por el pico característico en 1431cm^{-1} .
- Las imágenes del SEM tomadas muestran detalles de las fases amorfas en un 70% para los 28 días, 60% para los 14 días y 50% para los 7 días y el resto de porcentaje corresponden a cristales de cuarzo, aluminosilicatos hidratados de sodio debido a las condiciones de tiempo de curado , temperatura y humedad.
- Relacionando los tiempos de moliendas entre 80 a 150 minutos se observa valores máximos de 4,4 a 6,2 Mpa lo que indica que el tamaño de partículas no todas fueron amorfizadas en el momento de mantener contacto con la molienda para los 7 días.
- Relacionando con el tiempo de curado entre 49 – 59 H alcanza una resistencia de compresión entre 5,7 - 7,5 Mpa para los 14 días.
- Para la resistencia de compresión a los 28 días relacionando el tiempo de curado entre 45-59 H presenta valores de fuerza de compresión de 5,7 - 8,48 Mpa lo que indica que el tiempo de curado aumenta, también aumenta la resistencia de compresión en los rangos establecidos.

- Disminuyendo los tiempos de molienda la resistencia a la compresión va a disminuir debido a que el tamaño de partícula no está totalmente amorfizado lo que no va a permitir que reaccionen totalmente las fases de los componentes químicos dentro el fenómeno de geopolimerización.
- Relacionando la proporción de mezcla $W/B=0,5$ se observó más eflorescencias (manchas blancas, presencias de carbonatos) que en la proporción de mezcla $W/B=0,4$ para los 28 días, fue una observación visual para comparar.
- Para tiempos de curados largos se acelera la reacción de geopolimerización y se acelera la presencia de carbonatos a la superficie si la proporción de la mezcla W/B es mayor a 0,5.

RECOMENDACIONES

- Realizar mantenimiento y buena limpieza de los equipos, así como los accesorios para evitar a futuro que se averíen y nos presenten datos experimentales erróneos.
- Para realizar ensayos en el Equipo de Compresión mecánica las caras de los cubos deben estar completamente planos para que no existan errores al realizar el ensayo.
- Al realizar el ensayo de densidades para cuerpos porosos tratar de obtener pedazos de muestras del mismo tamaño para evitar el baño excesivo del material poroso en el líquido orgánico para no tener errores en la lectura de las densidades.
- Para el ensayo XRD cuantitativo pesar la cantidad correcta de óxido de Zinc (zincita), debido a la corrección que realiza el software en el cálculo de la fase amorfa presente en la muestra (10%).
- En el ensayo de FT-IR evitar que los discos preparados no estén expuestos a un ambiente húmedo, utilizar un desecador si se requiere.

- En el ensayo de SEM proveer de una capa de espesor uniforme en los porta muestra para su correcto estudio en el microscopio electrónico de barrido.
- Utilizar equipos de protección para poder manipular en forma correcta y proteger la integridad personal al realizar los ensayos con todos los equipos de caracterización.

APÉNDICES

A DIFACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS.

B RESISTENCIA MECÁNICA PARA GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS.

C ESPECTROSCOPIA INFRARROJOS DE LA ZEOLITA Y GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS.

D GRÁFICAS OBTENIDAS A TRAVES DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

E IMÁGENES DE EFLORESCENCIAS A LOS 28 Y 56 DÍAS

F PLANIFICACIÓN DE TRATAMIENTO TERMOMECAÑICOS: TIEMPOS DE MOLIENDAS Y TIEMPOS DE CURADO.

G PLANIFICACIÓN DEL PROCESO DE MEZCLADO, MOLDEO Y RUPTURA DE GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS.

APÉNDICE A

DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS

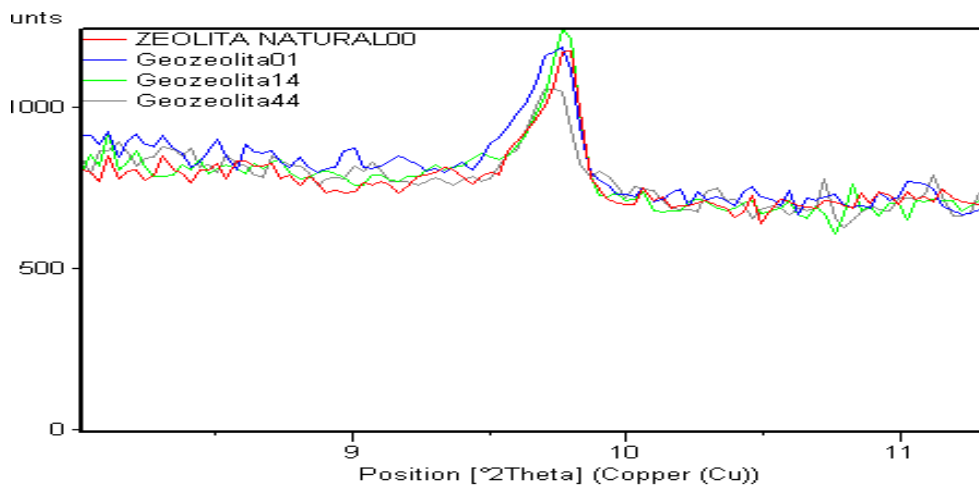


FIGURA A.1 SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE ZEOLITA NATURAL Y GEOPOLÍMEROS Geozeo01 (7 DÍAS), Geozeo14 (14 DÍAS) Geozeo44 (28 DÍAS)

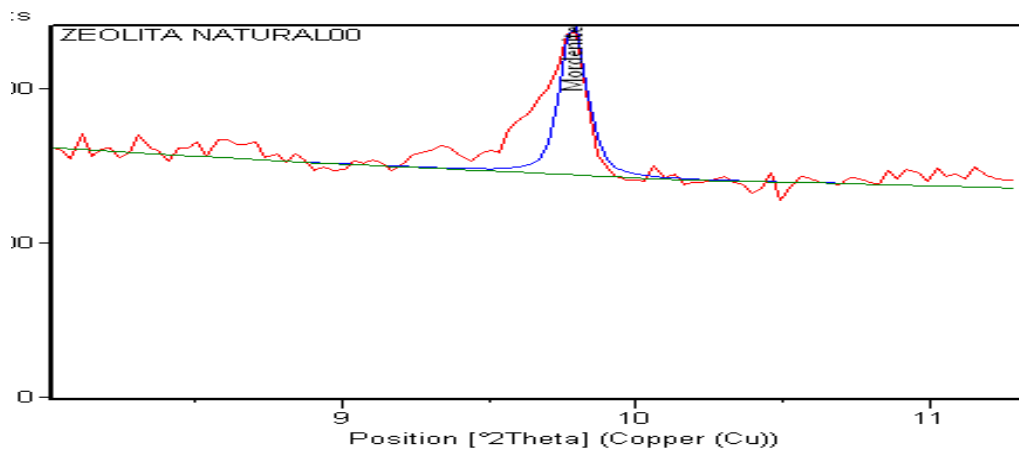


FIGURA A.2. SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS 7, 14, 28 DÍAS

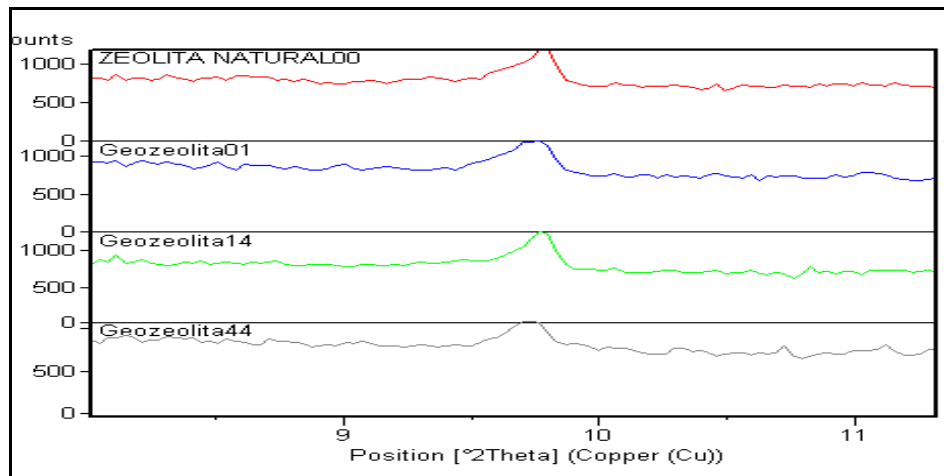


FIGURA A.3. SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMA ZEOLITA NATURAL VS GEOPOLÍMEROS (7, 14,28 DÍAS)

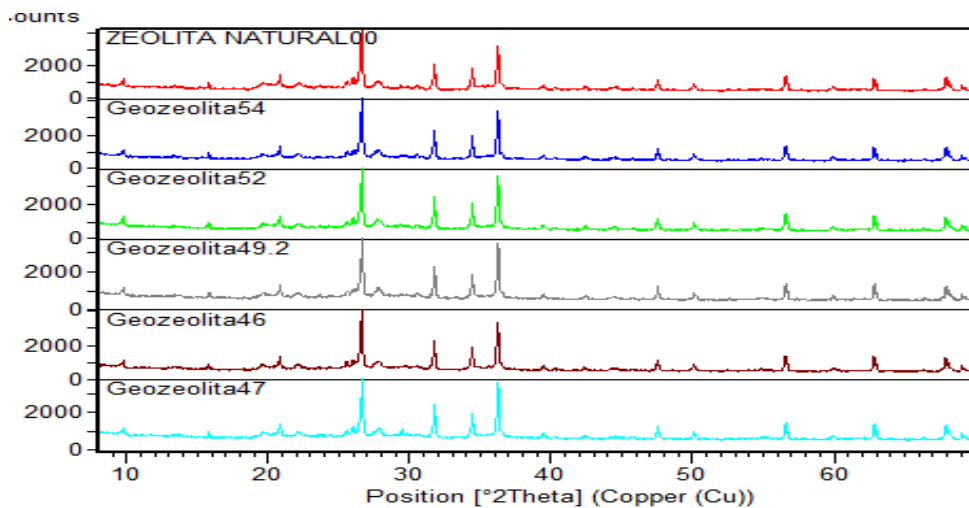


FIGURA A.4. PATRONES XRD DE LA ZEOLITA Y GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS (28 DÍAS) ,MEZCLA (W/B=0,5)

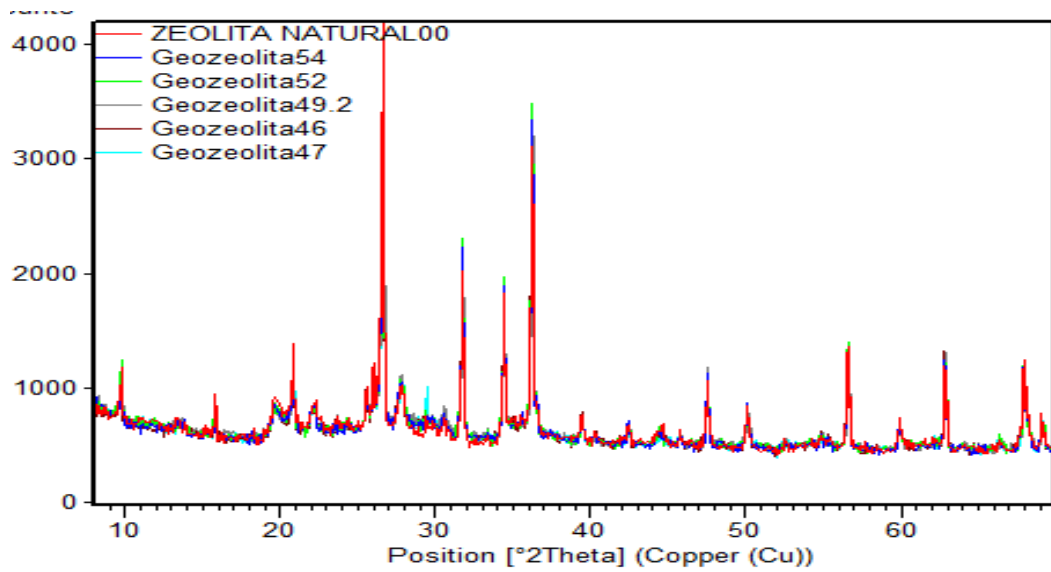


FIGURA A.5. SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE ZEOLITA NATURAL VS GEOPOLÍMEROS (28 DÍAS) RAZON DE MEZCLAW/B=0,5

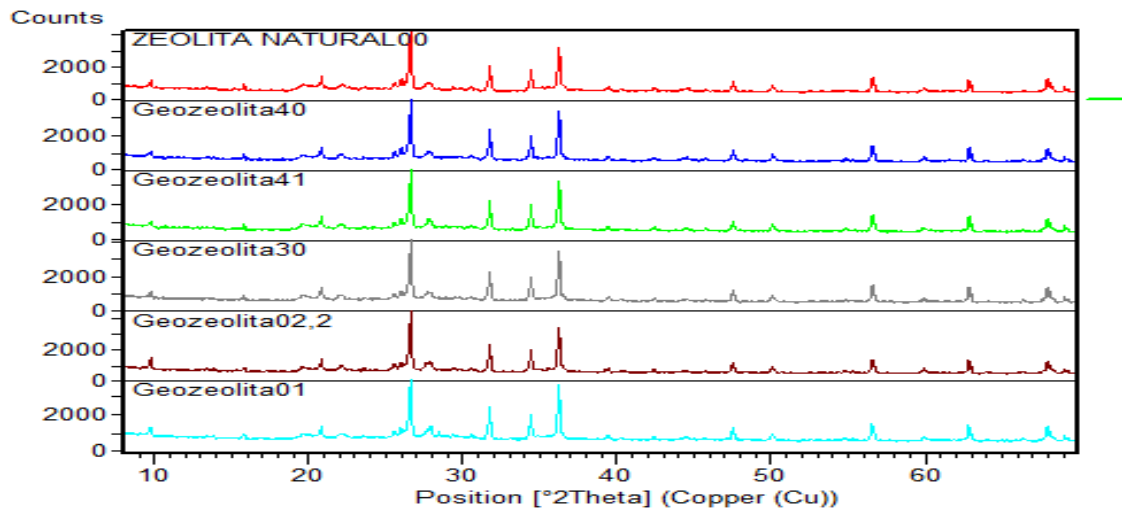


FIGURA A.6. PATRONES XRD DE LA ZEOLITA NATURAL Y GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS (7 DÍAS) ,MEZCLA (W/B=0,4)

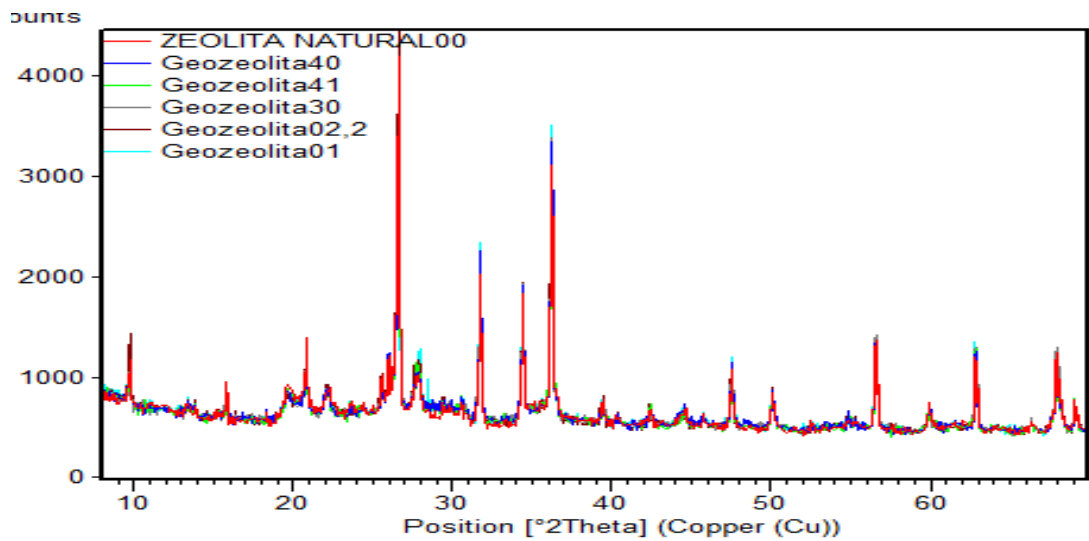


FIGURA A.7. SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE ZEOLITA NATURAL VS GEOPOLÍMEROS (7 DÍAS) RAZON DE MEZCLA W/B=0,4

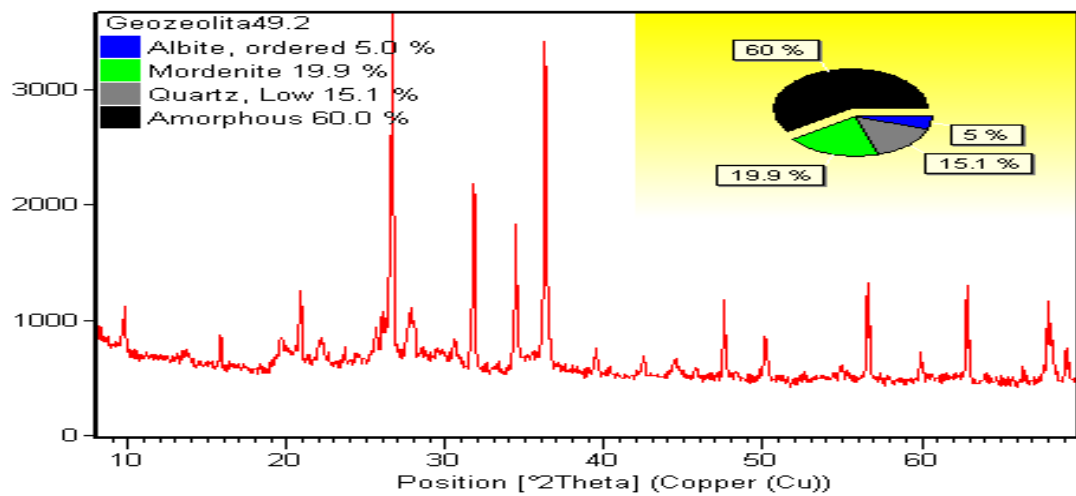


FIGURA A.8. ANÁLISIS DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X CANTITATIVO DE GEOZEO54 (28 DÍAS)

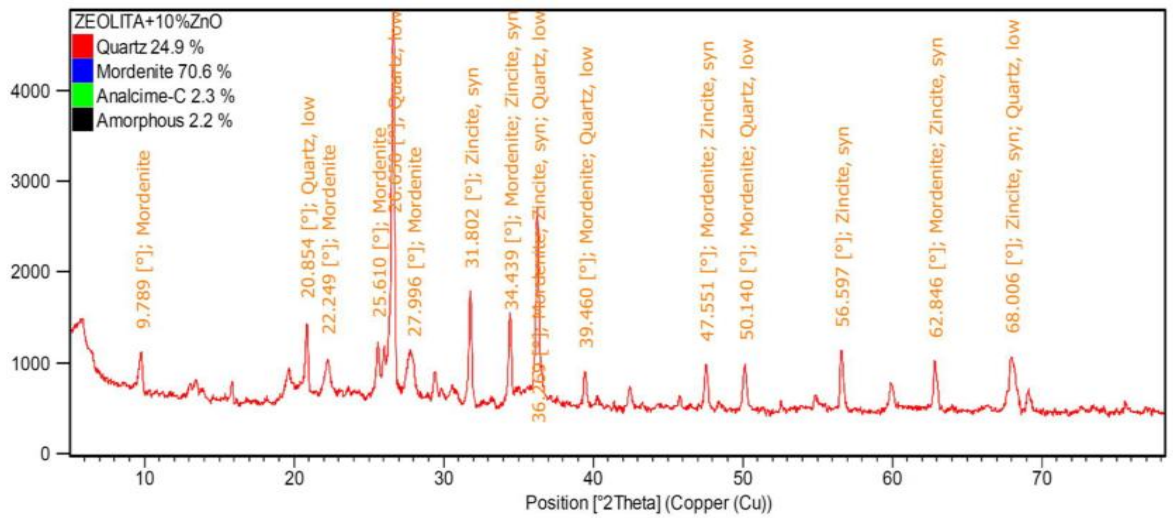


FIGURA A.9. ANÁLISIS CUALITATIVO DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE LA ZEOLITA NATURAL

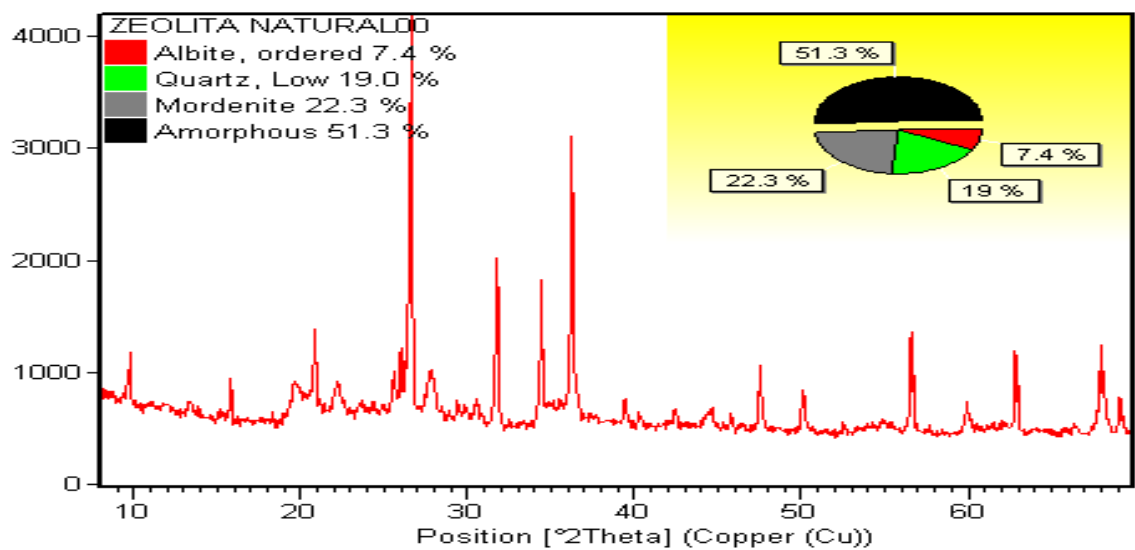


FIGURA A.10. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE LA ZEOLITA NATURAL

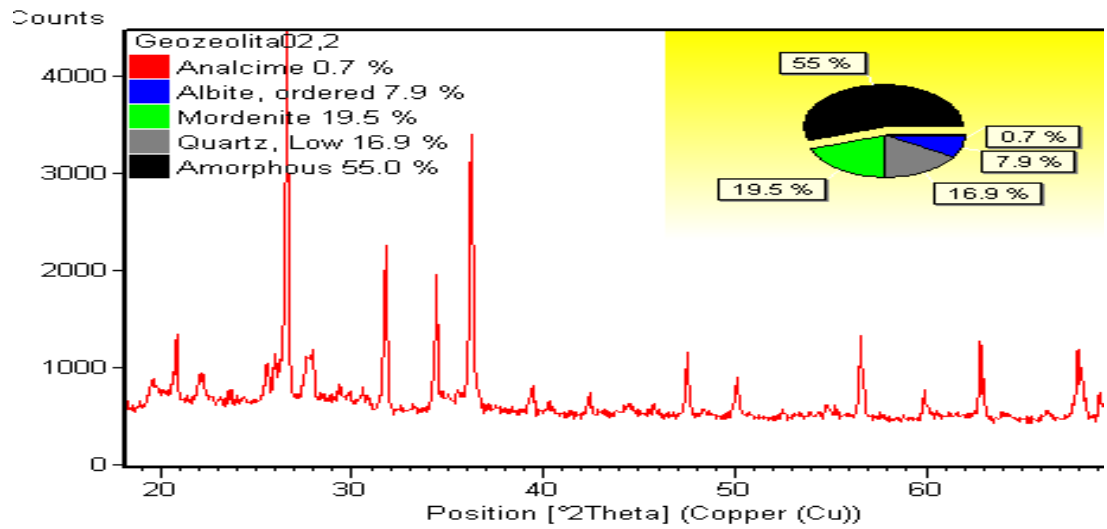
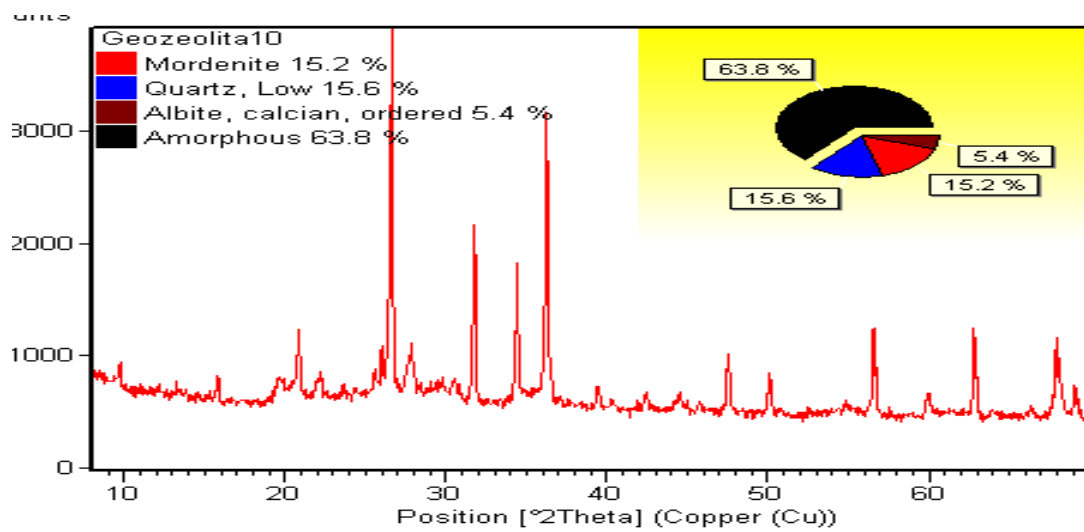


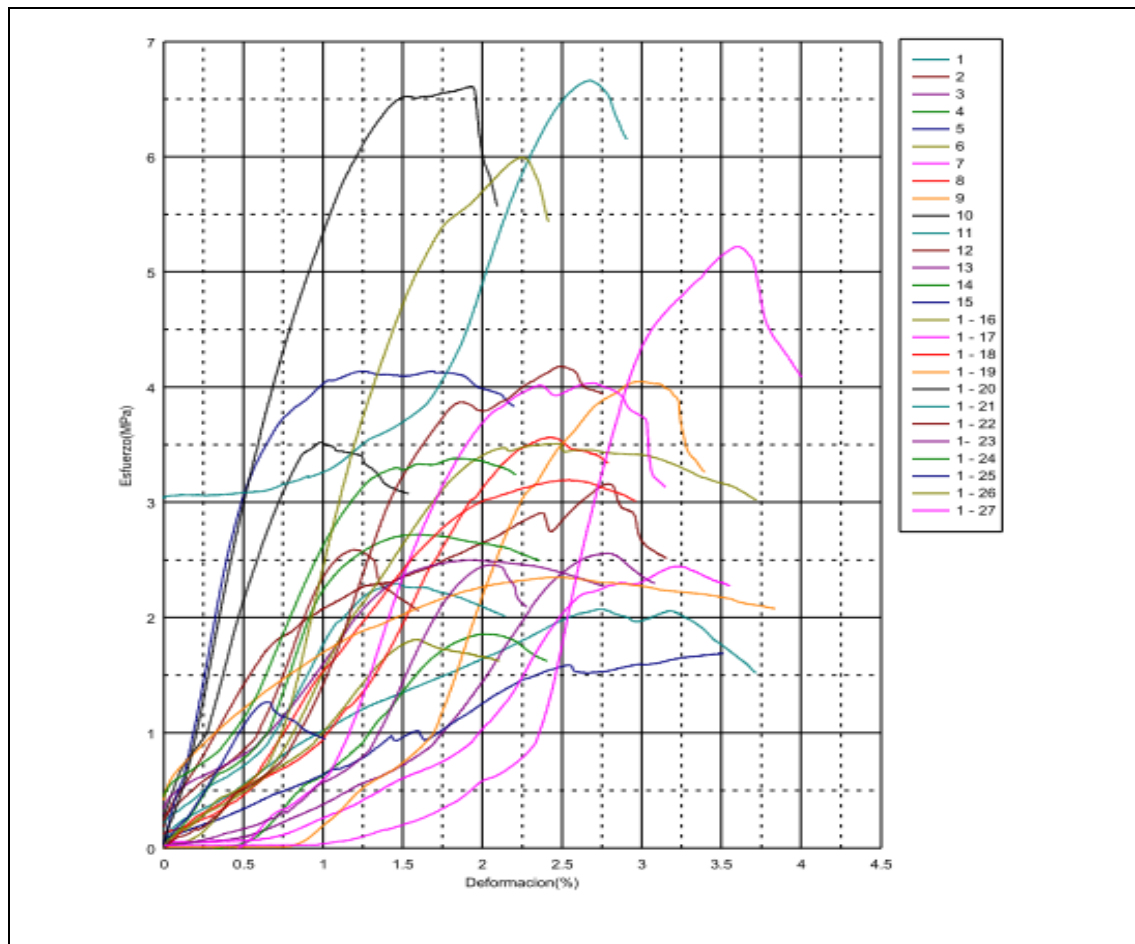
FIGURA A.11. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DEL GEOZEO 2 (7DIAS)



FIGURAA.12 ANÁLISIS DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X CUANTITATIVO PARA GEOZEO10 (14 DIAS)

APÉNDICE B

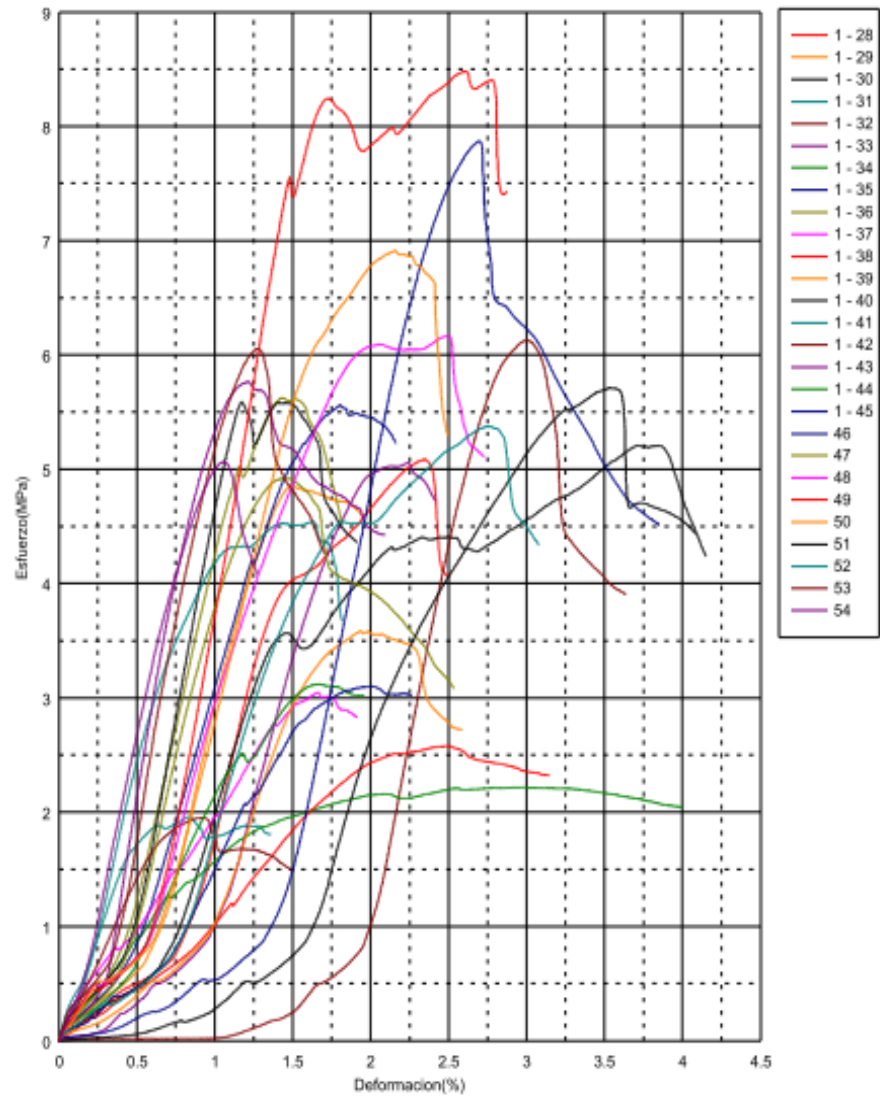
CURVAS DE RESISTENCIA MECANICA PARA GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS



**FIGURA B.1 CURVAS DE COMPRESIÓN MECÁNICA DE
GEOPOLÍMEROS**

SINTETIZADOS PARA MEZCLAS $W/B=0,4$ y $W/B=0,5$, CLASIFICADOS

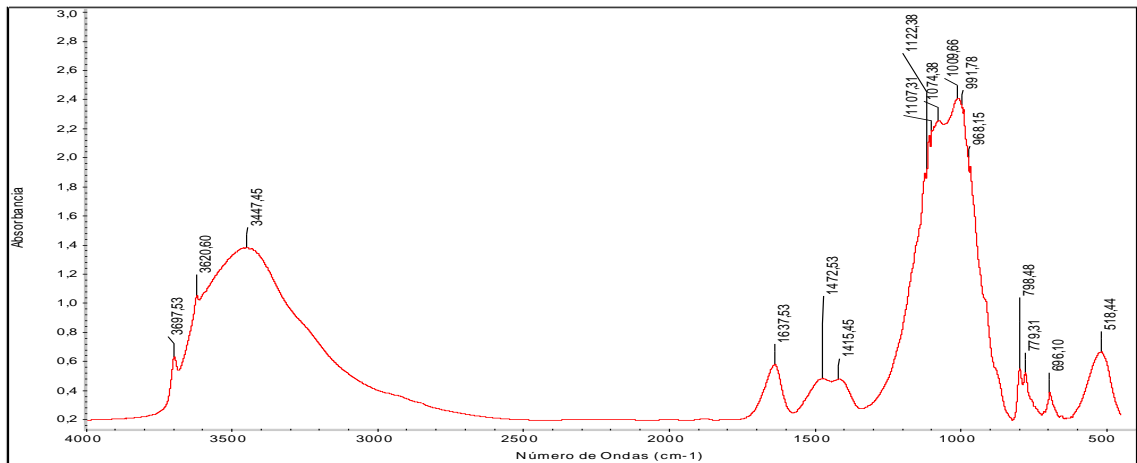
del 1 a 27



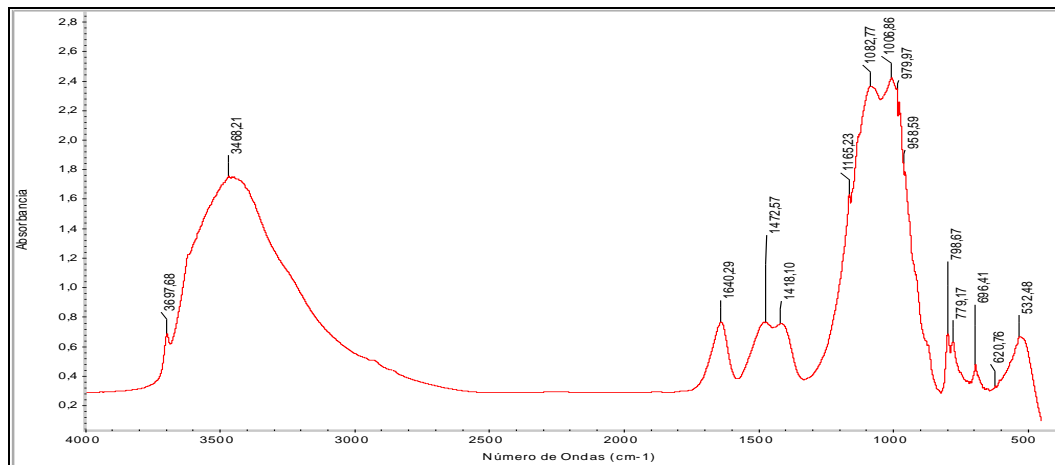
**FIGURA B.2. CURVAS DE COMPRESIÓN MECÁNICA DE
 GEOPOLÍMERO SINTETIZADO PARA MEZCLAS W/B=0,4 y W/B=0, 5,
 CLASIFICADOS DEL 28 a 54.**

APÉNDICE C

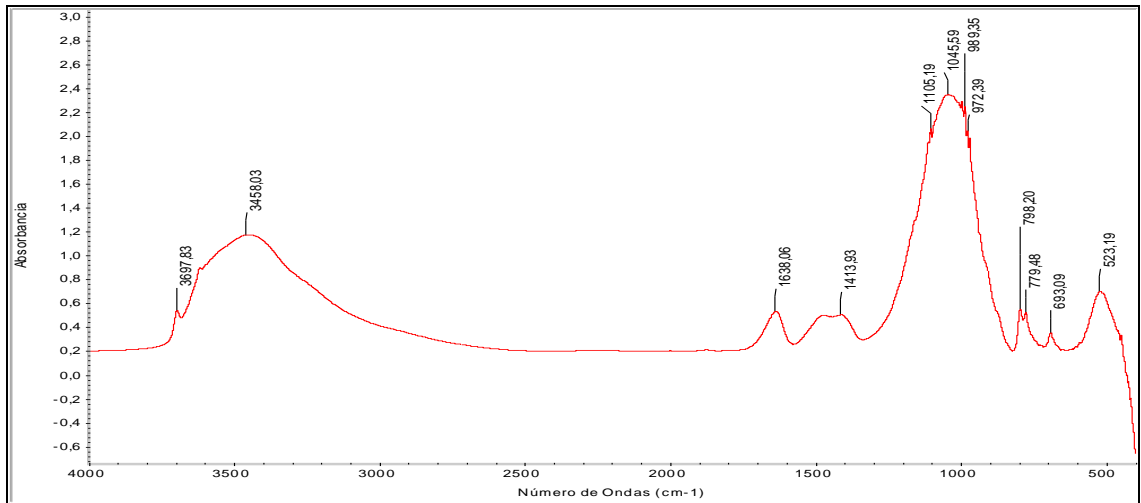
ESPECTROSCOPIA INFRARROJO DE LA ZEOLITA NATURAL Y GEPOLÍMEROS SINTETIZADOS



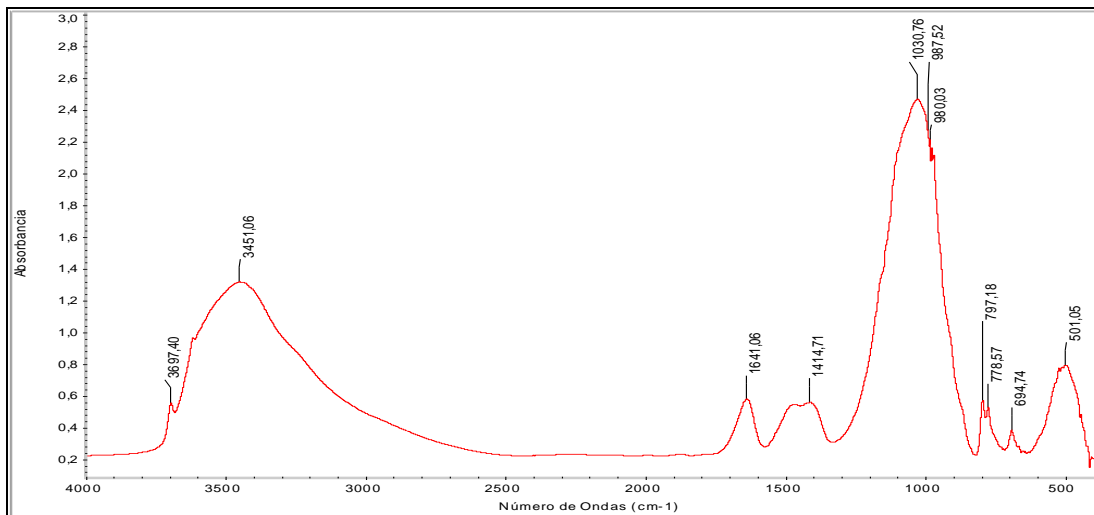
**FIGURA C.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL DEL
GEOZEO 41 (7 DÍAS)**



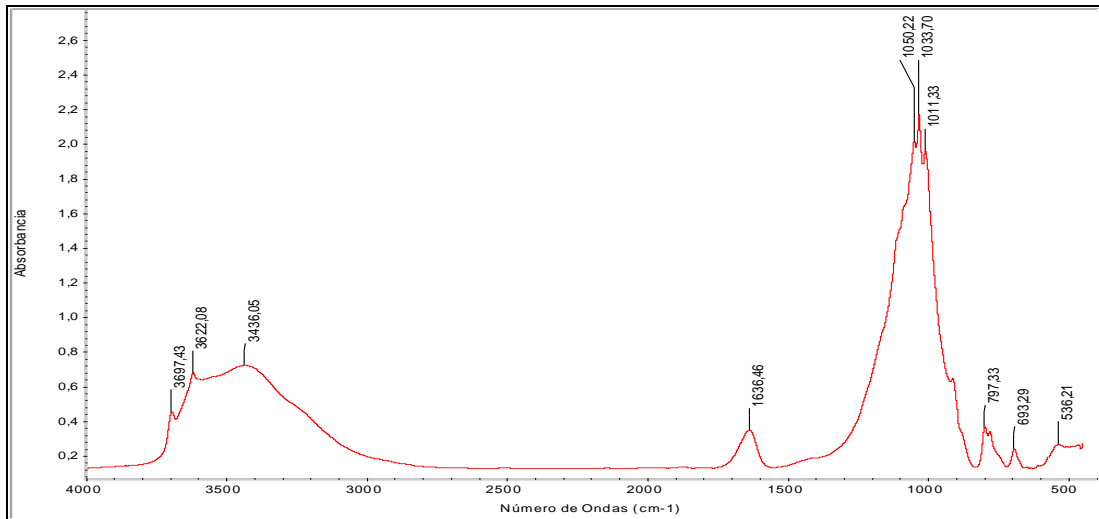
**FIGURA C.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL
GEOZEO21 (7 DÍAS)**



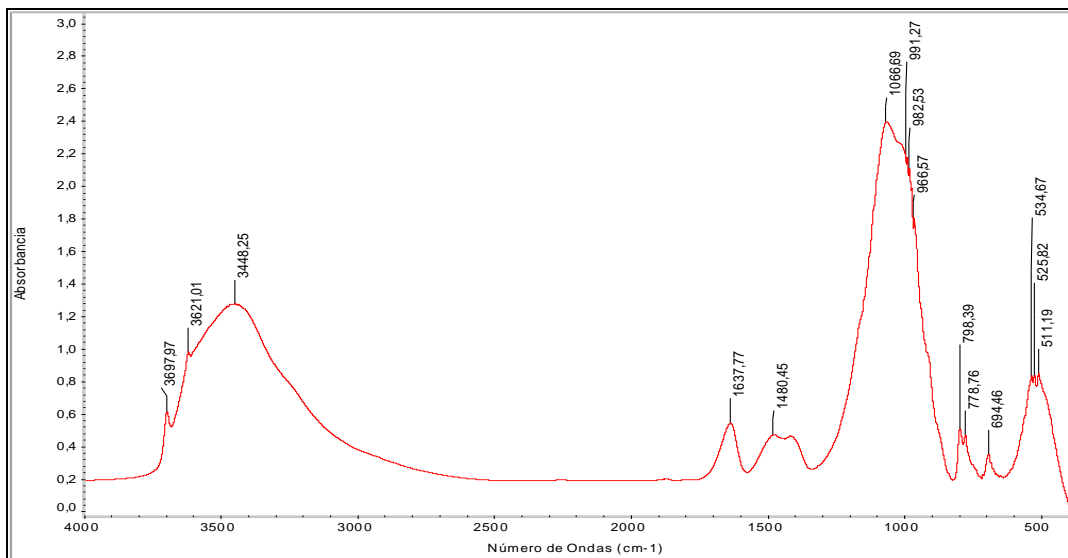
**FIGURA C.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL
GEOZEO49 (14 DÍAS).**



**FIGURA C.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL
GEOZEO45 (28 DÍAS).**



**FIGURA C.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL
ZEOLITA NATURAL**



**FIGURA C.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL
GEOZEO44 (28 DÍAS).**

APÉNDICE D

GRÁFICAS OBTENIDAS A TRAVES DE MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

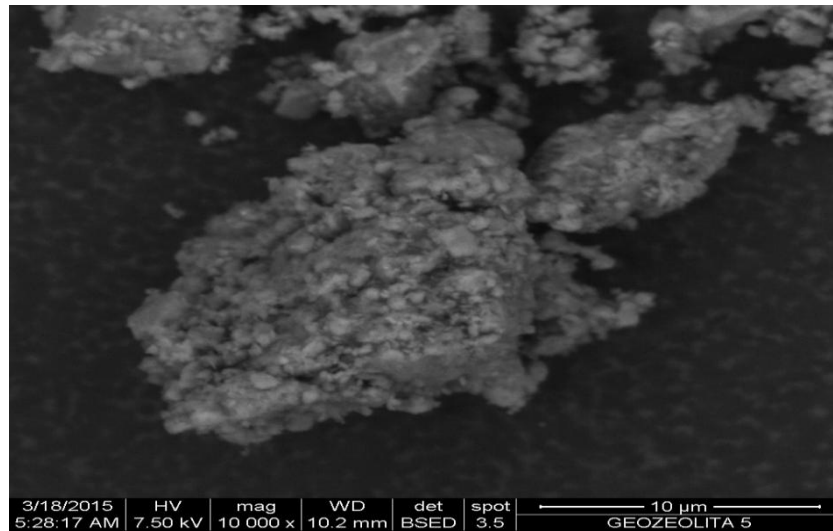


FIGURA D.1 IMAGEN MEB DE LA MUESTRA GEOZEO5 5000 X

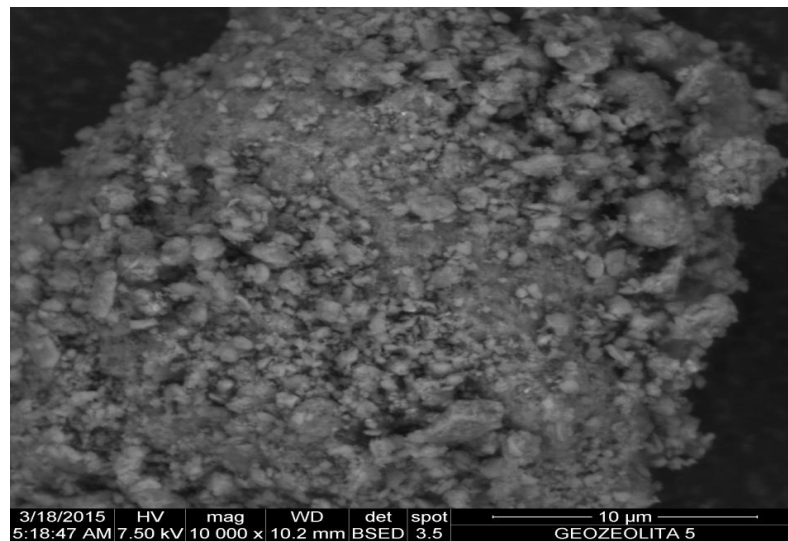


FIGURA D.2 IMAGEN MEB DE LA MUESTRA GEOZEO5 10000 X

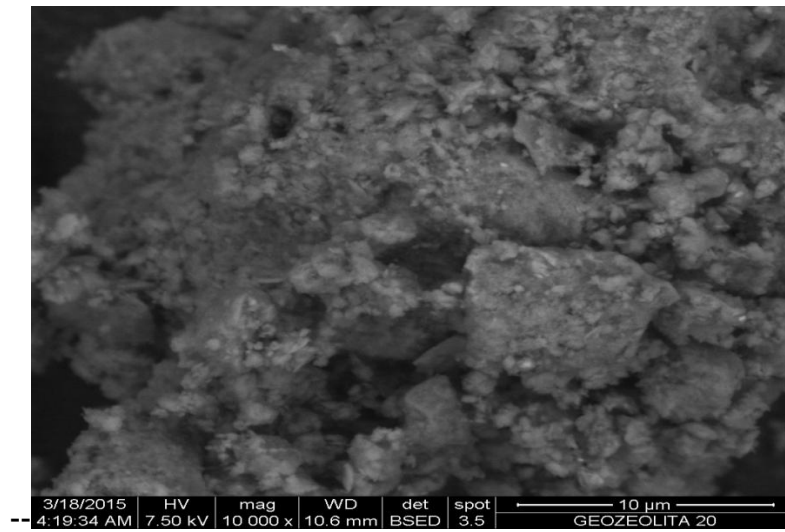


FIGURA D.3 MEB DE LA MUESTRA GEOZEO 20 AMPLIFICACIÓN 5000 X

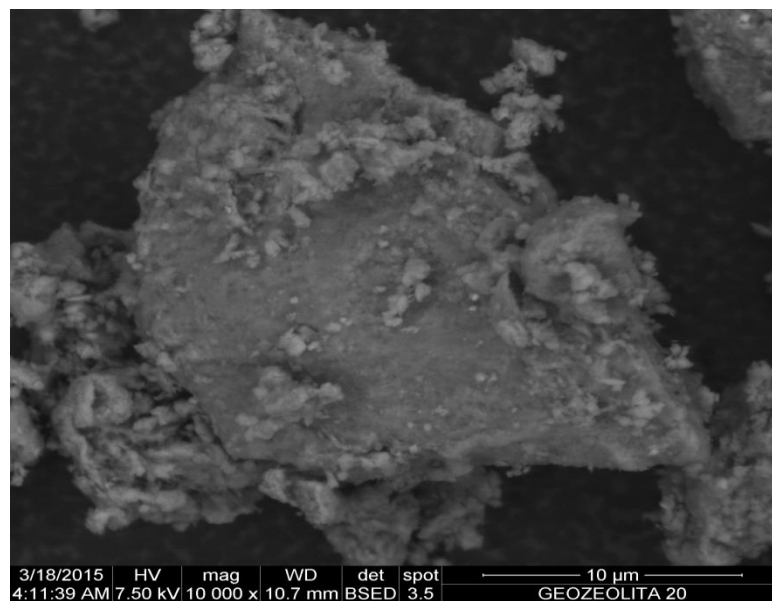


FIGURA D.4 MEB DE LA MUESTRA GEOZEO 20 AMPLIFICACIÓN 10000 X

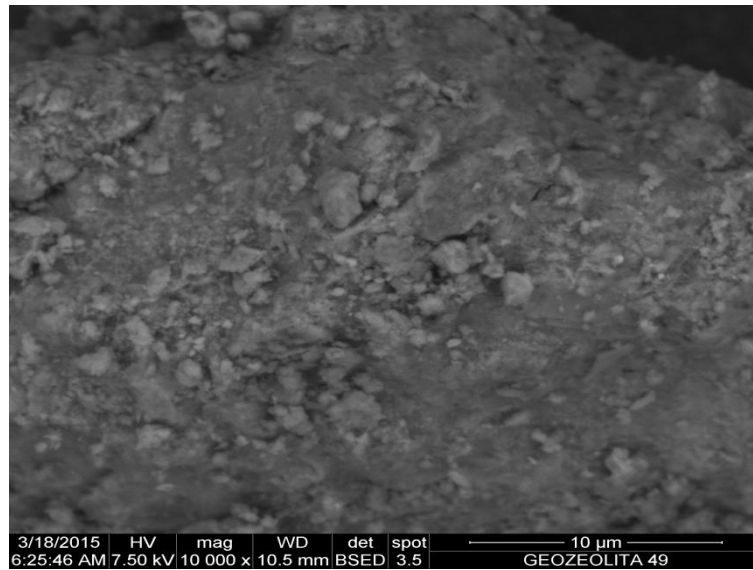


FIGURA D.5 MEB DE LA MUESTRA GEOZEO 49 AMPLIFICACIÓN 5000X

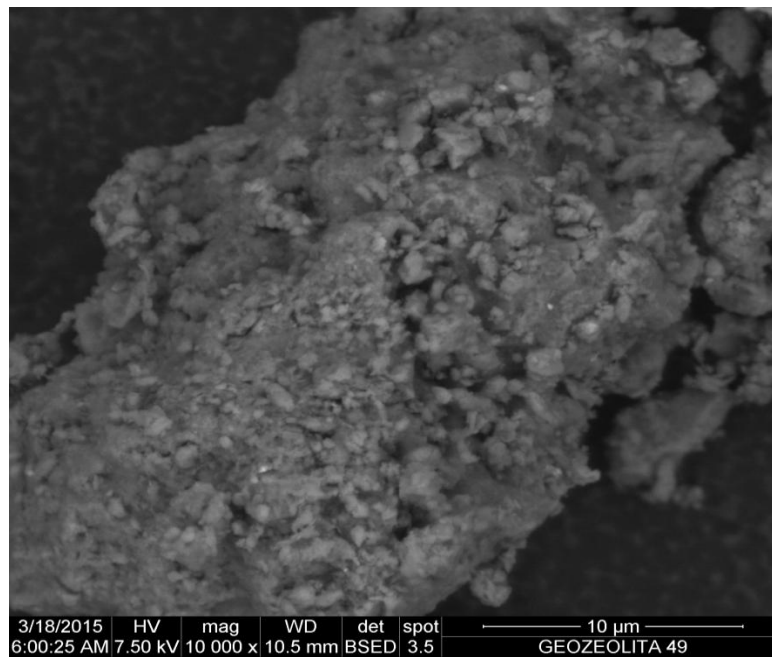


FIGURA D.6 MEB DE LA MUESTRA GEOZEO 49 AMPLIFICACIÓN 10000X

APÉNDICE E

EVALUACIÓN DE EFLORESCENCIAS A LOS 28 DÍAS: CALIFICACIÓN VISUAL

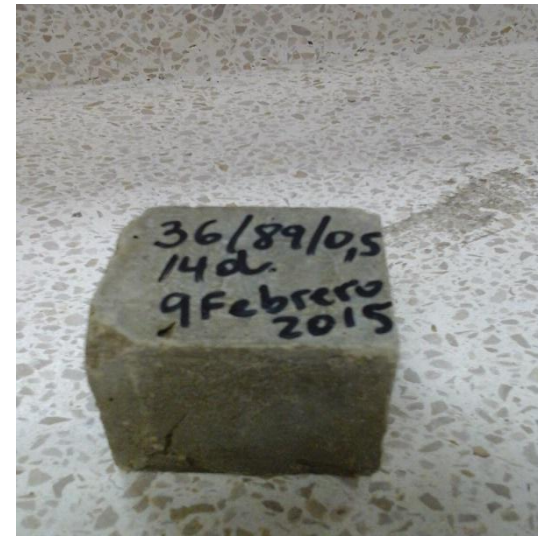
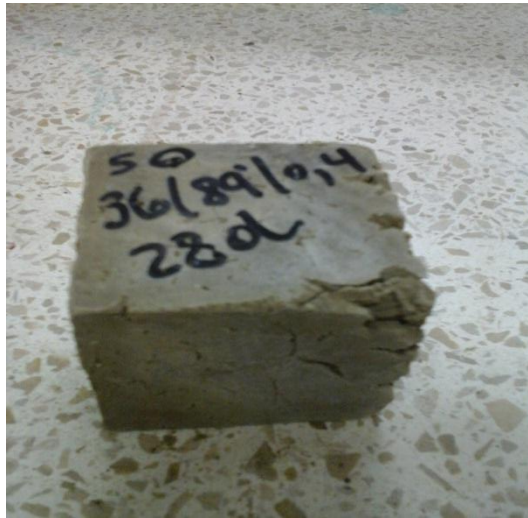


FIGURA E.1 EFLORESCENCIA EVALUADA CON 1 = NADA

EVALUACIÓN DE EFLORESCENCIAS A LOS 56 DÍAS



FIGURA E.2 EFLORESCENCIA EVALUADA COMO 3 = POCA EFLORESCENCIA.

APÉNDICE F

PLANIFICACIÓN DE TRATAMIENTO TERMOMECANICO: TIEMPO DE MOLIENDAS Y TIEMPO DE CURADO

Tratamiento por molienda			
Días	Mezcla(W/B)	Orden de Tratamiento(min)	Hora
Martes 20/01/2015	0,4	89	11:30-13:10
	0,4	89	11:30-12:59
	0,4	89	11:30-12:59
	0,4	89	11:30-12:59
	0,4	89	11:30-12:59
	0,4	132	14:00-16:12
	0,4	132	14:00-16:12
Miércoles 21/01/2015	0,4	45	10:00-10:45
	0,4	45	10:00-10:45
Jueves 22/01/2015	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	89	09:00-10:39
	0,5	150	11:00-13:30
	0,5	27	13:45-14:12

PLANIFICACIÓN TIEMPO DE MOLIENDAS

Tratamiento de Tiempo de Curado a Temperatura Constante 60°C					
Días	Mezcla(W/B)	Tiempo de Curado(HR)	Día de Retiro del Horno	Hora de Ingreso al horno	Hora de Retiro del horno
28/01/2015	0,4	36	30/01/2015	17:30	7:30 AM
	0,4	36	30/01/2015	17:30	7:30 AM
	0,4	48	30/01/2015	17:30	17:30
	0,4	24	29/01/2015	17:30	17:30
29/01/2015	0,4	24	30/01/2015	10:00	10:00
	0,4	36	31/01/2015	17:30	7:30
	0,4	36	31/01/2015	17:30	7:30
	0,4	36	31/01/2015	17:30	7:30
	0,4	48	31/01/2015	10:30	10:30
02/02/2015	0,5	36	04/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	36	04/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	36	04/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	19,0294	03/02/2015	14:00	9:00 AM
03/02/2015	0,5	36	05/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	36	05/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	36	05/02/2015	17:30	8:00 AM
	0,5	52,9706	05/02/2015	10:30	15:30
	0,5	36	05/02/2015	17:30	8:00 AM

PLANIFICACIÓN DEL PROCESO DE MEZCLADO, MOLDEO Y RUPTURA DE GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS

Variables Independientes				Variables dependientes				
Codificación	bloque	X1 (tiempo de molienda)	X2 (tiempo de curado)	Día de Mezcla	Desmolde	fc 7 días	fc 14días	fc 28 días
1	0,4	89	36	28/01/2015	29/01/2015	05/02/2015	19/02/2015	19/03/2015
2	0,4	89	36	28/01/2015	29/01/2015	05/02/2015	19/02/2015	19/03/2015
3	0,4	132	48	28/01/2015	29/01/2015	05/02/2015	19/02/2015	19/03/2015
4	0,4	132	24	28/01/2015	29/01/2015	05/02/2015	19/02/2015	19/03/2015
5	0,4	45	24	29/01/2015	30/01/2015	06/02/2015	20/02/2015	20/03/2015
6	0,4	89	36	29/01/2015	30/01/2015	06/02/2015	20/02/2015	20/03/2015
7	0,4	89	36	29/01/2015	30/01/2015	06/02/2015	20/02/2015	20/03/2015
8	0,4	89	36	29/01/2015	30/01/2015	06/02/2015	20/02/2015	20/03/2015
9	0,4	45	48	29/01/2015	30/01/2015	06/02/2015	20/02/2015	20/03/2015
10	0,5	89	36	02/02/2015	03/02/2015	10/02/2015	24/02/2015	24/03/2015
11	0,5	89	36	02/02/2015	03/02/2015	10/02/2015	24/02/2015	24/03/2015
12	0,5	150	36	02/02/2015	03/02/2015	10/02/2015	24/02/2015	24/03/2015
13	0,5	89	19,0294	02/02/2015	03/02/2015	10/02/2015	24/02/2015	24/03/2015
14	0,5	89	36	03/02/2015	04/02/2015	11/02/2015	25/02/2015	25/03/2015
15	0,5	27	36	03/02/2015	04/02/2015	11/02/2015	25/02/2015	25/03/2015
16	0,5	89	36	03/02/2015	04/02/2015	11/02/2015	25/02/2015	25/03/2015
17	0,5	89	2,9706	03/02/2015	04/02/2015	11/02/2015	25/02/2015	25/03/2015
18	0,5	89	36	03/02/2015	04/02/2015	11/02/2015	25/03/2015	25/03/2015

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Thashima M.M, Akasaki, J.L.Castaldelli,V.N.,SorianoL,Monzo J.Payá J. Borrachero M.V., “New geopolimer binder based onfluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)”, Materials Letters ,80 ,2012 , 50-52
- [2] Divya Khale ,Rubina Chaudhary, ”Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development:a review “. 42, 2007, 729-746.
- [3] C.Villa., E.T. Pecina,R. Torres , L. Gómez “Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite.24 ,2010,2084-2090
- [4] P.Duxson, A.Fernández-Jiménez,J.L. Provist,G.C. Lukey,A. Palomo,J.S.J. van Deventer, “Geopolymer technology:the current state of the art”.42:2007,2917-2933.
- [5] A. Palomo,A. Fernández- Jimenez, M Criado. “Geopolymers:same basic chemistry, different microstructures” vol 54,No 275,2004:78-92 España
- [6] Della M.Roy.”Alkali-activated cements Opportunities and challenges” 29,1999, 249-254.
- [7] Dali Bondar, Cyril J.Lynsdale,Neil B.Milestone,Nemat Hassani, and Ali Akbar Ramezaniapour. “Engineering Properties of Alkali-Activated Natural Pozzolan Concrete, ACI Materials Journal V.108;2011;64-72.

- [8] Ana María Fernández Jimenez- A. Palomo- Erick E. Lacchowski- Donald E Macphee. Cement & Concrete composites “Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation.” 26 (2004) ,1001-1006.
- [9] Montgomery D., Design and Analysis of Experiments, 5th edition Chapter7, 11.
- [10] C.Freidin. “Alkali-activated cement based on natural SiO₂-containing material part1. Strength hydration microstructure and durability pagina 1420,
- [11] Worril Businees Council for Sustainable Development.About the cement industry http://www.wbcdcement.org/index.php/about_cement
- [12] Panias D.,Giannoupolou P.,Perrak,T., “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash based geopolimers”. Colloids and surfaces A: Physicochem . Eng Aspects,30 :2007: 246-254
- [13] Silva de Vargas, Dal Molin , DC.C Vilela ,ACF Da Silva ;FJ Pavao ,B Veit H, “The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio Curing temperature and age on compressive strength morphology and microstructure of alkali-activated fly ash based geopolimers” Cement&concrete Composites,332011, 653-660.

- [14] Provis L., Van Deventer J.S.J “Geopolymers structure processing properties and industrial applications” Norte America: wood head publishing limited and CRC Pressllc ,2009 ,454 p. ISBN 978-184569-638-2
- [15] Temnujn, J Rickard W., Van Riessen ,A, Van Riessen, A,”characterization of various fly ashes for preparation of geopolimers with advances applications” Advances applications “ Advances powder technology, 24,2013 495-498.
- [16] Komnitsas K. Zaharaki D. Geopolimerisation :A review and prospects for the mineral industry , Minerals Enginnering 20 , 2007, 1261-1277.
- [17] Yip .C , “ The Role of calcium in Geopolymerisation , 2004. Submitted to the Departament of Chemical and Biomolecular engieneering of the university of melbourne to obtain the degree of Doctor of Philosophy
- [18] M. Criado . A. Fernández , A Palomo . “Alkali activation of fly ash Effect of the SiO₂/ Na₂O ratio part I : FTIR; study”, Microporous and mesoporous materials, 106,2007, 180-191.
- [19] Duxson P.,Fernandez –Jimenez A.,Provist J.L, Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J “ technology the current state of the art” Advances in Geopolymer Science & technology,42, 2006, 2917-2933
- [20] Davidovits J., “Geopolymer Chemistry and Applications 3ra edition. Francia:Ediciones Joseph Davidovits 2011,608p .ISBN9782951482050

- [21] ASTM C109/ C109 M “Test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in [50mm] cube specimens)”, 2002.
- [22] Xu,H., Van Deventer,J.S.J.,”Geopolymerization of multiple Minerals Engineering” 15,2002,1331-1139.
- [23] Walter Correa Gonzalez .Tesis de Grado previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico, “Analizar el efecto del grado de amorfización de dos diferentes zeolitas naturales por medio de tratamientos termomecánicos sobre la Resistencia a la compresión de morteros y su aplicación como puzulanas” 93,2009, 93-94
- [24] Roberto Murillo Alarcón y Andrea Gavilanez Triviño, Tesis de Grado previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. “Síntesis y Caracterización de la Cinética de la Reacción, propiedades de Resistencia mecánica y conductividad térmica de un geopolímeros formado por activación alcalina de zeolita natural ecuatoriana como un material aislante térmico” 102 ,2014,102-103