



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HORMIGONES DE
GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE ZEOLITAS NATURALES”**

PROYECTO DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN MINAS

Presentado por:

ROBERTO JAVIER CHANG SILVA

GUAYAQUIL – ECUADOR
2017

DEDICATORIA

A mi núcleo familiar, Pompilio y Paola;
coprotagonistas de esta etapa.

Roberto Javier Chang Silva

AGRADECIMIENTO

Mis más sinceros agradecimientos a LEMAT, Haci, Mauricio, Samantha, Esmilka, Erwin, Michelle y a todos aquellos que indirectamente participaron y extendieron su mano para lograr esta meta.

Roberto Javier Chang Silva

TRIBUNAL DEL PROYECTO

PhD. Eduardo Luis Recalde Chiluza
DIRECTOR DE MATERIA INTEGRADORA

Ing. Juan Carlos Pindo Macas
MIEMBRO EVALUADOR

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma, a la Escuela Superior Politécnica del Litoral”

(Reglamento de Exámenes y Títulos profesionales de la ESPOL)

Roberto Javier Chang Silva

RESUMEN

El presente documento describe un escenario de la actual situación una de las materias primas para la elaboración del cemento tipo Portland, su necesidad en el mercado de la construcción en la ciudad de Guayaquil y sus alternativas ante el agotamiento de las materias primas.

Durante la era de las tecnologías, se llevan a cabo investigaciones para hallar alternativas al cemento tipo Portland en respuesta a un posible agotamiento de las reservas económicamente explotables de caliza en la Formación San Eduardo. Entre estas, están los materiales activados alcalinamente o geopolímeros con evidencias a semejarse o mejorar las prestaciones que el cemento tipo Portland ofrece.

La elaboración de cementos de geopolímeros no se encuentra aún al alcance del usuario común por tener una trabajabilidad que requiera mano de obra especializada a diferencia del cemento tipo Portland la que su elaboración fundamental incluye únicamente la adición de agua. Resultados de experimentación de prueba y error evidencian que es posible llevar a los geopolímeros al siguiente nivel, sintetizarlos para añadir solo agua o los llamados “de una parte”.

El objetivo final es demostrar el alcance de los cementos de geopolímero al cemento tipo Portland a través de un modelo matemático de superficie de respuesta que represente el comportamiento de los geopolímeros ante el contenido de sus activadores, el tiempo y la temperatura de activación térmica.

PALABRAS CLAVE: Materias primas – Portland – San Eduardo – Geopolímeros – Modelo matemático.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA _____	II
AGRADECIMIENTO _____	III
TRIBUNAL DEL PROYECTO _____	IV
DECLARACIÓN EXPRESA _____	V
RESUMEN _____	VI
ÍNDICE GENERAL _____	VIII
ABREVIATURAS _____	XII
SIMBOLOGÍA _____	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS _____	XV
ÍNDICE DE TABLAS _____	XIX
CAPÍTULO 1 _____	22
INTRODUCCIÓN _____	22
1.1. Antecedentes _____	23
1.2. Justificación _____	28
1.3. Planteamiento del problema de investigación _____	28
1.3.1. Pregunta Investigativa _____	29
1.4. Hipótesis _____	30

1.5.	Marco teórico	30
1.6.	Objetivos	40
1.6.1.	Objetivo Principal	40
1.6.2.	Objetivos Secundarios	41
1.7.	Limitaciones de la investigación	42
1.7.1.	Variables	42
1.8.	Diseño metodológico	43
1.9.	Cronograma de Actividades	44
1.9.1.	Recursos	45
1.10.	Conclusiones	46
CAPÍTULO 2		47
DISEÑO DE EXPERIMENTOS		47
2.1.	Introducción	48
2.2.	Metodología	50
2.3.	Experimentación preliminar	51
2.3.1.	Reconocimiento y declaración del problema	51
2.3.2.	Selección de la variable de respuesta	53
2.3.3.	Elección de los factores, niveles y rangos	54
2.3.4.	Superficie de respuesta	58
2.3.5.	Resumen de datos.	65
2.4.	Ejecución e implementación	66
2.4.1.	Metodología experimental	66

2.4.2.	Caracterización de insumos _____	67
2.4.3.	Preparación de materia prima _____	68
2.4.4.	Elaboración de muestras de geopolímero _____	69
2.4.5.	Ensayo de resistencia a la compresión simple _____	73
CAPÍTULO 3	_____	74
ANÁLISIS DE RESULTADOS	_____	74
3.1.	Resultados _____	75
3.2.	Optimización de parámetros _____	76
3.2.1.	Estadística básica _____	76
3.2.2.	Modelo matemático _____	77
3.2.3.	Aprovechamiento del modelo _____	88
3.2.4.	Optimización de respuesta _____	91
3.2.5.	Interacción de los factores _____	92
3.2.6.	Contraste con reglamentos vigentes. _____	93
3.3.	Caracterización de geopolímeros _____	94
3.3.1.	Análisis termogravimétrico _____	94
3.3.2.	Espectrofotometría de infrarrojos por la transformada de Fourier 100	
3.3.3.	Microscopía electrónica de barrido _____	103
3.3.4.	Comportamiento de la carbonatación _____	106
CAPÍTULO 4	_____	107
CONCLUSIONES	_____	107

CONCLUSIONES	_____	108
RECOMENDACIONES	_____	111

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

CPO	Cemento Portland Ordinario
Fm	Formación geológica
Km	Kilómetros
NTE	Norma Técnica Ecuatoriana
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
UPE	Unidad Primaria Estructural
Si/Al	Relación Silicio/Aluminio
CLI	Clinoptilolita
HEU	Heulandita
MOR	Mordenita
NE	Dirección noreste
MPa	Megapascales
MK	Metakaolín

LEMAT

Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales

min

Minutos

SIMBOLOGÍA

°C	Grados centígrados
Ca	Calcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
NaOH	Hidróxido de sodio
Si	Silicio
Na ⁻	Sodio
%wt	Del inglés "weight" porcentaje en peso
K ⁺	Ion potasio
Km	Kilómetros

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Combinado de emisiones de CO ₂ y la demanda de CPO del año 2000 al 2013 en Ecuador.....	23
Figura 1.2 Mapa Geológico con concesiones mineras de explotación de caliza en el sur oeste este de la costa ecuatoriana	25
Figura 1.3 Muestra los tres vértices de composición de zeolitas (Sistema catiónico, sistema aluminosilicatado y fase hidratada	31
Figura 1.4 Geología local, Fm. Cayo, Universidad ESPOL. Modificado del mapa geológico de Pascuales. Escala 1:500000	34
Figura 1.5 Mapa geológico de la Fm Cayo junto con las áreas concesionadas para explotaciones mineras del Ecuador	35
Figura 1.6 Diagrama conceptual, modelo matemático de activación alcalina de un aluminosilicato bajo en calcio.....	38
Figura 1.7 Metodología de la investigación en 5 etapas.....	44
Figura 1.8 Carta de Gantt del proyecto	45
Figura 2.1 Modelo general de un proceso o sistema.....	49
Figura 2.2 Metodología de diseño de experimentos.....	51
Figura 2.3 Muestras iniciales de geopolímero en diferentes condiciones exploratorias	55

Figura 2.4 Diseño de tres factores de Box-Behnken (izquierda) y un compuesto central centrado en las caras de factorial de tercer nivel (derecha).	62
Figura 2.5 Gráfico de disposición de las corridas experimentales de las tres variables dependientes.	64
Figura 2.6 Metodología experimental en 3 etapas	66
Figura 2.7 Metodología de laboratorio.....	69
Figura 2.8 Curva granulométrica de las zeolitas	71
Figura 2.9 Orden de pisonadas a muestras de cemento. Ronda 1 y 3 (izq). Ronda 2 y 4.	72
Figura 3.1 Grafica de probabilidad normal de intervalo de confianza del 95% de resultados de resistencia a la compresión simple de los geopolímeros ...	76
Figura 3.2 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados de los coeficientes del diseño	79
Figura 3.3 normal de efectos estandarizados de los coeficientes del diseño	80
Figura 3.4 Gráfica de los efectos estandarizados absolutos de los coeficientes del diseño	81
Figura 3.5 Diagrama de Pareto de los coeficientes del modelo óptimo seleccionado.....	85
Figura 3.6 Gráfica de probabilidad de normalidad de los residuos del modelo planteado.....	87
Figura 3.7 Gráfica de residuos vs ajustes del modelo	87

Figura 3.8 Superficies de respuesta temperatura vs hidróxido de calcio vs resistencia a la compresión para 30, 75 y 120 minutos.....	90
Figura 3.9 Gráfico de interacción entre factores.....	92
Figura 3.10 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 700 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.....	95
Figura 3.11 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 800 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.....	95
Figura 3.12 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 900 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.....	96
Figura 3.13 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 700 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio	98
Figura 3.14 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 800 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio	98
Figura 3.15 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 900 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio	99

Figura 3.16 Espectro FTIR de materia prima, cemento y concreto de geopolímero en todas sus condiciones.	101
Figura 3.17 SEM de zeolita	103
Figura 3.18 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 700°C, 27.5% de Ca(OH) ₂ en 120 min.....	104
Figura 3.19 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 900°C, 15% de Ca(OH) ₂ en 75 min.....	104
Figura 3.20 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 700°C, 27.5% de Ca(OH) ₂ en 30 min.....	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Propiedades de las zeolitas.....	32
Tabla II. Recursos a emplear en la investigación.	46
Tabla III. Variables de respuesta.	54
Tabla IV. Variables de control	55
Tabla V. Factores constantes.....	56
Tabla VI. Factores de molestia.....	57
Tabla VII. Diseño experimental Box-Behnken aleatorio sin réplicas y de 3 puntos centrales de las variables independientes.....	63
Tabla VIII. Resumen del plan experimental.....	65
Tabla IX. Equipos utilizados para caracterización.....	67
Tabla X. Materiales y reactivos.....	68
Tabla XI. Características del material.....	69
Tabla XII. Estimación de insumos.....	70
Tabla XIII. Resultados totales de insumos.....	70
Tabla XIV. Resultados de resistencia a la compresión a los 7 días de curado.	75
Tabla XV. Datos estadísticos básicos.....	77
Tabla XVI. Análisis de los coeficientes del diseño.....	78

Tabla XVII. Comparación de diferentes modelos de acuerdo con la eliminación de variables de bajo efecto.	83
Tabla XVIII. Resultado de valores p para los términos del modelo.	86
Tabla XIX. Predicción de la respuesta máxima.	91
Tabla XX. Configuración optimizada de parámetros.	91
Tabla XXI. Cuadro comparativo de resistencia a la compresión especificado por la norma INEN 2380 y el resultado pronosticado para geopolímeros.	94

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El cemento Portland ordinario (CPO) surge a partir de la calcinación de caliza, data desde el siglo XX con la invención del horno giratorio de sinterización. En el siglo XIX se publicaron las primeras patentes del cemento que se conoce hasta el día de hoy (Hewlett et al., 2004). El posicionamiento en el mercado de la construcción, se atribuye a su bajo costo en contraste con otros materiales y sus altas prestaciones como un material estructural (Villa, Pecina, Torres, & Gómez, 2010).

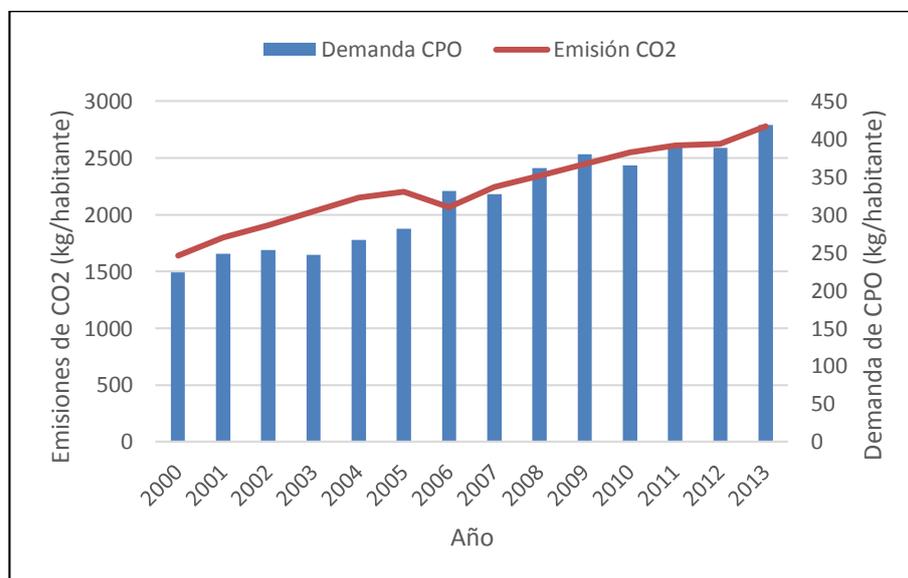


Figura 1.1 Combinado de emisiones de CO₂ y la demanda de CPO del año 2000 al 2013 en Ecuador.

Fuente: Banco Mundial, 2017; INECYC, 2016.

Por un período de 13 años se registra que, como algo evidente, que el incremento de emisión de gases está dado por el incremento en la demanda de CPO; se proyecta que seguirá en constante incremento. En

respuesta a este crecimiento, las nuevas tecnologías y metodologías de construcción requieren que, siendo este uno de los elementos críticos en obra, esté apto para cumplir con las exigencias por venir siendo más versátil, ligero y resistente a la hora de edificar.

En la ciudad de Guayaquil, provincia del Guayas el material estructural mayormente utilizado por todas las obras de ingeniería es el CPO. La materia prima utilizada para la elaboración del CPO es la caliza; la misma que es posible encontrar en algunas unidades geológicas de la región, entre estas la Formación San Eduardo (Fm San Eduardo).

La Fm San Eduardo se la describió como “Calizas San Eduardo”, posteriormente fue definida como una formación. Esta se encuentra constituida de calcarenitas y calcilutitas, que se depositaron en aguas profundas sobre el flanco sur de la cordillera Chongón-Colonche y el flanco norte de Horst Azúcar Playas. Se encuentra en contacto discordante con la Formación Cayo subyacente.

Por su edad, se limitan dos miembros: Miembro San Eduardo y Miembro Javita. El primero aflora en las afueras de Guayaquil en dirección al perfil costanero y en San Antonio, próximo a Playas (hojas geológicas de Guayaquil, Chongón y San Antonio, respectivamente). El segundo aflora en los flancos sur y norte de la cordillera. Se estima que la potencia de la

Formación San Eduardo es de 250 m aproximadamente (Nuñez del Arco & Dugas, 1986).

Actualmente, muchas son las concesiones que se dedican a la explotación de caliza en la Fm San Eduardo como materia prima para la construcción. Entre estas están las grandes cementeras Holcim y Calizas Huayco.

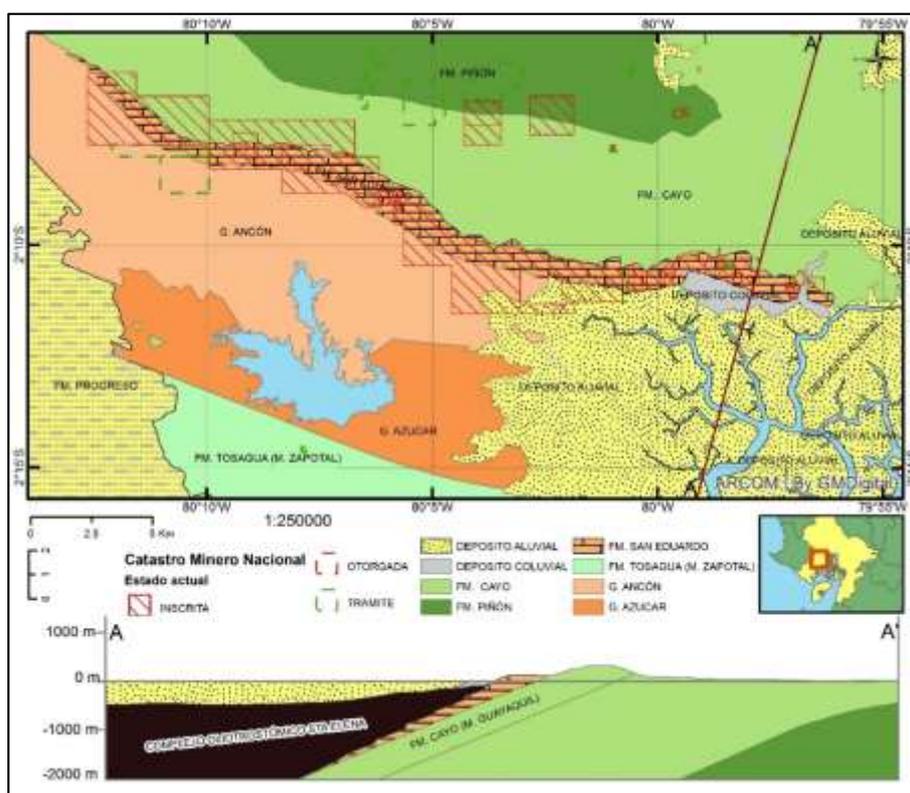


Figura 1.2 Mapa Geológico con concesiones mineras de explotación de caliza en el sur oeste este de la costa ecuatoriana.

Fuente: Chang, R., 2017.

El mapa geológico muestra la Fm San Eduardo junto con las concesiones a la actualidad que se encuentran explotando calizas. Las concesiones

ocupan casi en su totalidad el área en donde aflora la Formación. Además, el corte A-A' tomada de la hoja geológica Guayas confirma que la potencia es solamente de 230 m tomando en consideración que la misma no será 100% explotable a causa de sus elementos de yacencia. Consecuentemente, las operaciones encarecen a medida que el nivel explotación desciende principalmente a causa del transporte.

Entonces, ¿qué sucedería si las reservas explotables de la Formación San Eduardo se agotan?

En el afán de lograr un material a partir de recursos minerales de gran abundancia que posea o mejore las bondades del CPO en su reemplazo, nacen los materiales activados alcalinamente por presentar hasta la actualidad elevada resistencia a la compresión, ataque químico, contacto al fuego y baja permeabilidad (Singh, Ishwarya, Gupta, & Bhattacharyya, 2015). Estos materiales llamados también “Geopolímeros” se caracterizan por ser una alternativa al cemento a partir de un aluminosilicato alcalino que forma un sólido amorfo.

Posible de lograr estos Geopolímeros con materia prima obligada a ser rica en aluminio y silicio. En la sociedad se levantó el interés y se llevan a cabo investigaciones utilizando las cenizas volantes o puzolanas (en inglés “Fly ash”, residuos sólidos o polvo adjunto a gases de combustión de las centrales termoeléctricas) llegando a obtener excelentes

resultados de desempeño mecánico y químico (Ana Fernández-Jiménez, Palomo, Pastor, & Martín, 2008; Rickard, Borstel, & van Riessen, 2013; Rickard & van Riessen, 2014; Vickers, Rickard, & van Riessen, 2014).

En Latinoamérica se desarrollan investigaciones sobre la reutilización de residuos de construcción tales como concreto, vidrio y ladrillo rojo para elaborar geopolímeros activados alcalinamente con el propósito de actuar sobre zonas donde existan desastres naturales y conflictos militares. México y Brasil son pioneros de Latinoamérica en implementar procesos para la producción de agregados reciclados (Robayo-Salazar, Rivera, & Mejía de Gutiérrez, 2017; Vásquez, Cárdenas, Robayo, & de Gutiérrez, 2016)

Existe una gran ventaja en que las zeolitas, siendo un mineral aluminosilicatado, como su nombre lo indica poseen en su estructura aluminio y silicio. En Ecuador es posible encontrar zeolitas naturales en la zona oeste en la formación Cayo (Lieven Machiels, Snellings, Morante, Elsen, & Paredes, 2006). Muchos estudios se encuentran en búsqueda del uso de zeolitas para la elaboración de geopolímeros (Feng, Provis, & Van Deventer, 2012; Nikolov, Rostovsky, & Nugteren, 2017; Villa et al., 2010). Encontrar la posibilidad de sintetizar geopolímeros a partir de zeolitas encontradas en la zona oeste del Ecuador es uno de los objetivos de este estudio.

1.2. Justificación

Con la visión de aportar a la ciencia, dar un nuevo eje al campo de trabajo con los conglomerantes y proporcionar a la sociedad un material que cumpla con las exigencias del mercado por venir, se plantea extender el campo de la investigación de los materiales alcalinamente activos. Las teorías probadas hasta ahora aplican a recursos enriquecidos mayoritariamente de aluminio y sílice para lo cual se explora la posibilidad de realizar un material alcalinamente activo de “una parte” (similar al CPO) o “solo añada agua” (del inglés “Just add water”) utilizando zeolitas naturales encontradas en las provincias costeras del Ecuador y poder suplir la demanda que algún día no pueda hacerlo el CPO por el agotamiento de la Fm San Eduardo.

1.3. Planteamiento del problema de investigación

La ciencia de materiales, en contexto científico, ha intentado mejorar los índices de calidad poniendo el entorno y la tecnología al servicio de la construcción. No obstante, el aumento de concesiones explotando calizas de la Fm. San Eduardo abre la interrogante de cuál sería el siguiente paso una vez que las reservas de caliza cercanas a la ciudad de Guayaquil se agoten o no sean económicamente explotables

considerando el crecimiento poblacional conocido y la necesidad de la misma de incrementar la infraestructura.

Actualmente existen investigaciones en todo su apogeo que desarrollan geopolímeros, como alternativa al cemento Portland, a partir de materiales ricos en aluminosilicatos, pero no en la síntesis de una parte a partir de zeolitas naturales encontradas de forma abundante en las costas ecuatorianas mediante una activación térmica en medio alcalino. Es por este motivo que resulta relevante el estudio de esta práctica, evaluar los parámetros y dejar una metodología que plantee un abanico de oportunidades a la investigación de materiales estructurales.

1.3.1. Pregunta Investigativa

¿Es posible que al sintetizar geopolímeros de una parte mediante activación térmica utilizando zeolitas naturales de la costa ecuatoriana se pueda obtener una alternativa al cemento Portland ordinario que cumpla con las exigencias de las nuevas tendencias constructivas?

1.4. Hipótesis

Activar térmicamente zeolitas naturales con moderado contenido de mordenita en medio alcalino para la síntesis de un geopolímero de una parte que cumpla con la resistencia a la compresión encontrada en la norma ecuatoriana NTE INEN 2380.

1.5. Marco teórico

Características de la zeolita

El término zeolita se acuña en los 1700 por el científico Crönsted para clasificar a un conjunto de minerales que intercambian iones y ser capaces de permitir la desorción reversible del agua.

Las zeolitas son minerales micro porosos aluminosilicatados de sistema tetrahedral con un sistema extra de cationes ya sea orgánico o inorgánico a causa de la carga negativa libre que deja el aluminio. Este sistema extra de cationes da lugar a un enriquecimiento en la química del intercambio de iones con elementos del grupo alcalino y alcalino térreos (Na, K, Ca, Mg). La unidad primaria estructural (UPE) tiene una red tetrahedral TO_4 donde T principalmente es Si y se conectan entre si compartiendo un átomo de oxígeno. Esta estructura que forman permiten la retención y

liberación selectiva de moléculas por adsorción de acuerdo al tamaño y forma (Poole & Priyatama, 2001).

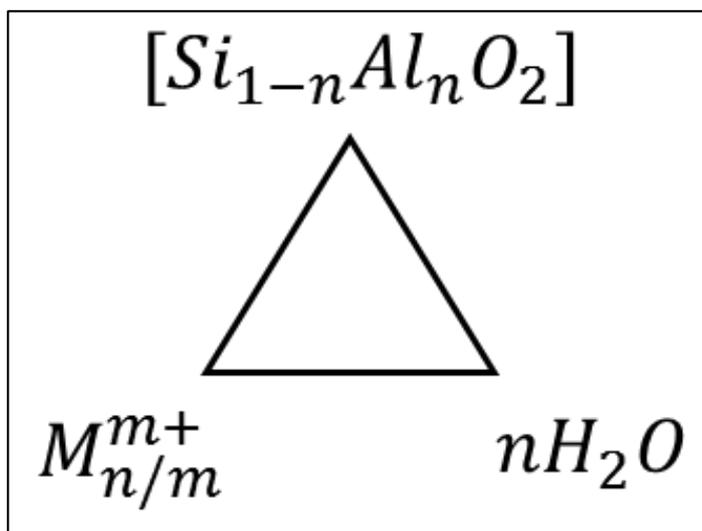


Figura 1.3 Muestra los tres vértices de composición de zeolitas (Sistema catiónico, sistema aluminosilicatado y fase hidratada).

Fuente: Chang, R., 2017.

De manera general la fórmula de una zeolita se presenta de la siguiente forma:



Se clasifican de acuerdo con la relación en contenido de Si/Al siendo la unidad el menor valor posible extendiéndose hasta el infinito dando a lugar una proporción directa con el incremento de la hidrofobicidad y la estabilidad hidrotérmica. Es posible retirar el sistema catiónico y la fase hidratada mediante tratamiento térmico sin que se pierda la integridad del

sistema estructural, hecho que marca gran diferencia de otros hidratos porosos (Auerbach, 2003).

Las zeolitas se encuentran ampliamente en la naturaleza y se conocen 40 especies naturales. Actualmente tres tipos de zeolitas naturales tienen una amplia aplicación en la industria (agrícola, salud, química, minera, acuícola, ambiental) que son la Clinoptilolita (CLI), Heulandita (HEU) y Mordenita (MOR).

Las zeolitas presentan diversas propiedades de acuerdo también al contenido de sílice y se presentan algunas a continuación:

Tabla I. Propiedades de las zeolitas.

Propiedad	Bajo contenido de Si	Alto contenido de Si
Estabilidad térmica	Hasta 700 °C	Hasta 1300 °C
Ataque químico	Inestable ante medio ácido	Inestable a medio básico.
Mojabilidad ante el agua	Hidrofílico	Hidrofóbico

Fuente: Chang, R., 2017.

La novedad de las zeolitas se encuentra en la micro porosidad que adquiere gracias a la disposición del sistema cristalino, su capacidad de intercambio de iones es posible a bajas temperaturas (100 °C en la mayoría de casos) y puede perder el contenido de agua a aproximadamente 250 °C para reabsorberla a temperatura ambiente. Esta reabsorción no solamente incluye agua sino también gases y otros

fluidos, especialmente si las moléculas son polares (Gottardi & Galli, 1985).

Entre las aplicaciones pueden encontrarse que:

- Captación de metales pesados producidos por los efluentes mineros por su alta remoción de metales pesados.
- Trata desechos residuales tales como aguas servidas; aguas agrícolas, gases y vapores.
- Fertiliza cultivos de banano, café, remediación de suelos afectados por monocultivo, captación de pesticidas y demás sustancias para fumigación.

Actualmente en investigaciones para su uso en la construcción.

En los años 50 las zeolitas naturales han sido el foco investigativo en el mundo gracias a su amplio abanico de aplicaciones con sendas cantidades de publicaciones y patentes en referencia a sus aplicaciones.

En el Ecuador es posible encontrar abundante zeolita. Tal es el caso que estudios recientes indican la presencia de un gran depósito de zeolitas a lo largo de la zona oeste del Ecuador, próximo a la ciudad de Guayaquil.

A lo largo de la formación Cayo es posible encontrar las zeolitas junto con

rocas vulcanoclásticas y rocas sedimentarias inter-estratificadas. (Lieven Machiels et al., 2006).

La Fm Cayo es una unidad heterogénea de roca identificados localmente como aglomerados, lutitas y lutitas tobáceas para referirse a rocas a gravas y rocas de grano fino con una extensión superficial de aproximadamente 10,000 km² en dirección noroeste. Se estima también que la potencia de esta formación podría estar por los 2 km (L. Machiels et al., 2014). Actualmente no existe un estudio a detalle acerca de las reservas de la formación.

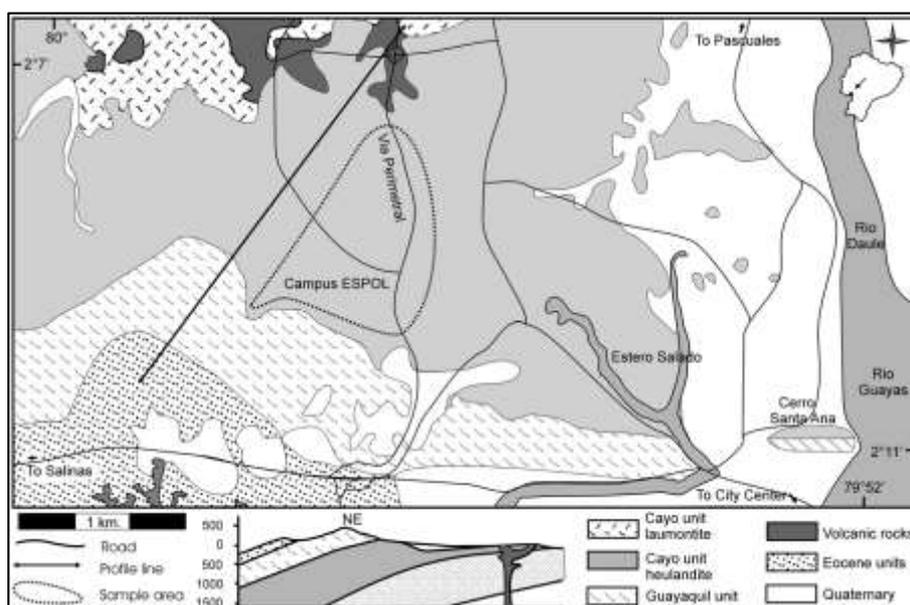


Figura 1.4 Geología local, Fm. Cayo, Universidad ESPOL. Modificado del mapa geológico de Pascuales. Escala 1:500000. **Fuente:** Machiels, L. et al., 2008.

El mapa muestra un corte en dirección NE del cual se observa la gran potencia de la formación F. Cayo con respecto a la Guayaquil. Muestra

también que es posible encontrar HEU, quien tiene asociación de CLI y MOR a los alrededores del campus Gustavo Galindo Velasco, ESPOL.

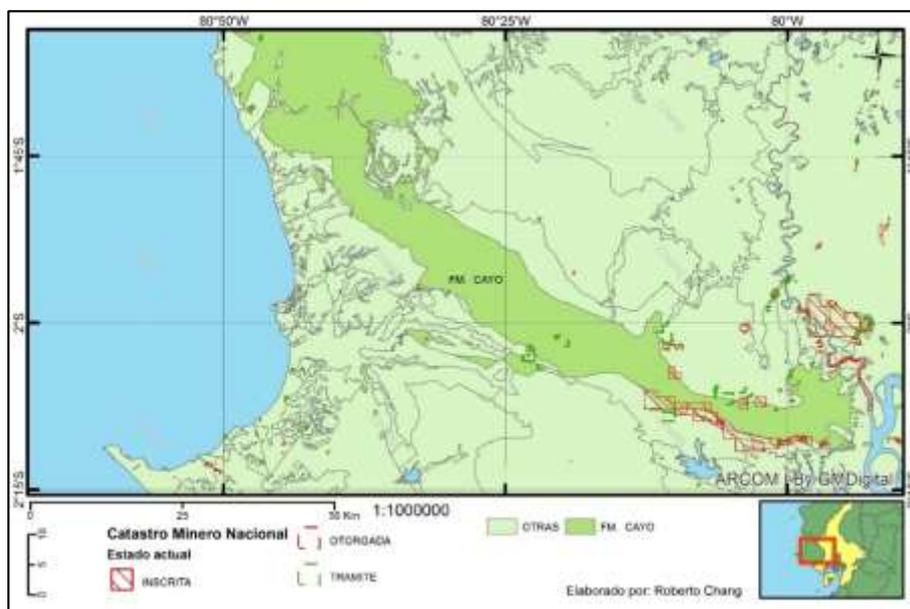


Figura 1.5 Mapa geológico de la Fm Cayo junto con las áreas concesionadas para explotaciones mineras del Ecuador.
Fuente: Chang, R., 2017.

En el año 2014, Michaels, determina ocurrencia de los minerales de interés dentro de tobas en la zona sur de la Fm Cayo en las cercanías del río Guaraguaro. Además, la geología de la formación no es atractiva para el mercado de la elaboración de CPO. Esto supone una gran ventaja para el estudio de materiales alternos que cuenten con las zeolitas como base en la cadena productiva. Es estudio investiga la viabilidad del uso de la toba con contenido de MOR como precursor sólido en la síntesis de alternativas al CPO debido a su disponibilidad y su cercanía a la ciudad de Guayaquil.

Actualmente el mineral es explotado en algunas zonas de la Fm Cayo, unidad Guayaquil, con el propósito de usarlo como fertilizante en los cultivos y en las proximidades de la ciudad de Guayaquil la industria del cemento lo emplea para el uso como puzolanas de rendimiento medio para la producción del precursor del hormigón.

Nikolov, este año determina y abre la oportunidad investigativa del desarrollo de materiales alternativos al CPO denominados “Geopolímeros” utilizando zeolitas naturales con contenido de clinoptilolita para la elaboración de mortero obteniendo resistencias de hasta casi 4 MPa (Nikolov et al., 2017).

Un geopolímero se define como una sólida y estable pero amorfa masa de material aluminosilicatado formado por la activación alcalina del precursor. También se utiliza para describir polímeros orgánicos formados bajo condiciones geológicas naturales como el caso del carbón (J.L. Provis & Van Deventer, 2009). Pero, este estudio utiliza la definición de acuerdo con la primera mención.

Otras veces se puede referir a estos geopolímeros como “polímeros minerales”, “vitropolímeros inorgánicos”, entre otros, pero a manera general mantiene el mismo concepto básico, pero en esencia es un tipo de material complejo.

El principio básico de la síntesis consiste en la mezcla de una solución altamente alcalina con un reactivo aluminosilicatado. Esto desencadena en la formación de una fase desordenada de aluminosilicato desordenado. Ciertamente esto tiene los inconvenientes que se encuentran partículas sólidas del precursor sin reaccionar y que ciertos poros contienen agua utilizada en el proceso tal es el caso que se usa como solvente del activador.

Entre las menas preferidas están las cenizas volantes o el metakaolin (zeolita sintetizada) pero las zeolitas naturales presentan un contenido de Si, Al, y Fe, aproximadamente del 71,3% el cual resulta similar al de los precursores preferidos. Dichas zeolitas estudiadas presentan un difractograma con la presencia de fases cristalinas de CLI y HEU finalmente obteniendo excelentes resultados en contraste con el CPO de hasta 33 vs 30 MPa a temperatura de curado de 40 °C (Villa et al., 2010).

El mecanismo o modelo reactivo involucrado en la activación alcalina de la mena de aluminosilicato se define como una disolución, reordenamiento, condensación y una resolidificación; esto es posible determinar mediante difracción de rayos X de energía dispersa y una espectroscopia de impedancia de corriente alterna de las etapas. Este modelo permite tener una mejor perspectiva de la interacción de los parámetros entre sí (John L. Provis, 2014).

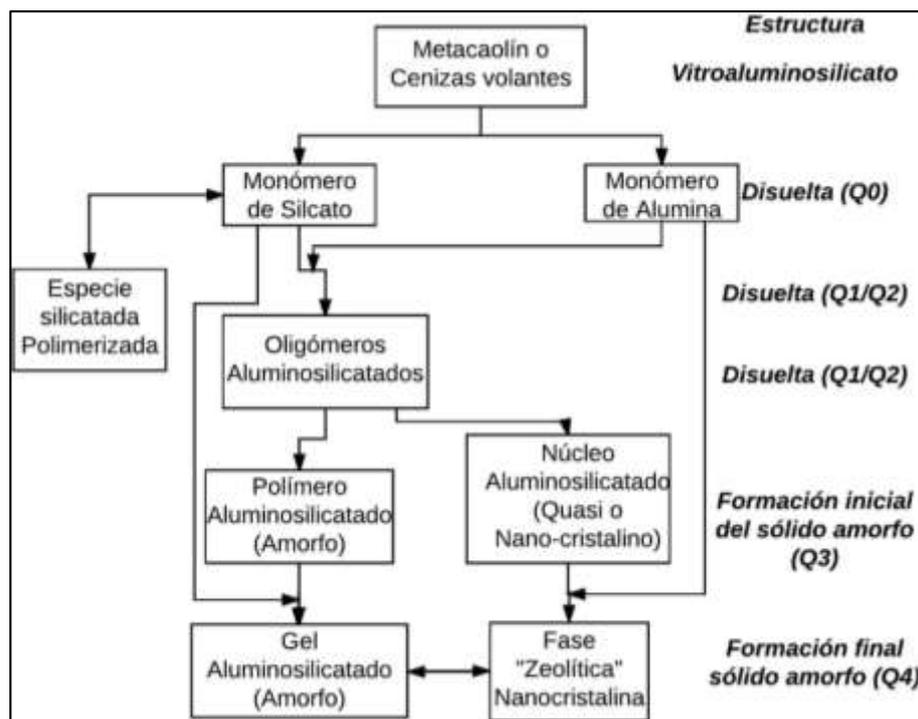


Figura 1.6 Diagrama conceptual, modelo matemático de activación alcalina de un aluminosilicato bajo en calcio.

Fuente: Provis, J., 2014.

La primera etapa consiste en la degradación de los enlaces para formar monómeros, lo mismo que sucede en un medio alcalino (en especial con alcalinos y alcalinos térreos) partiendo por la ruptura de los enlaces covalentes Si-O-Si. En esta etapa de degradación comienza destruir todos los enlaces y se forman monómeros.

La siguiente etapa continúa en una organización y agrupación en dímeros, trímeros y así, en aumento, para pasar a la siguiente etapa de formación de la fase sólida amorfa. Esta fase sucede gracias al empleo de activador alcalino muy concentrado, pero de igual manera existe agua retenida en los poros del sólido amorfo.

La siguiente es una etapa para reorganizar y finalmente endurecer y formar polímeros (A. Fernández-Jiménez & Palomo, 2009a).

Esta nueva tecnología presenta excelentísimas prestaciones al contrastar con CPO. Tal es el caso de obtener resistencias a la compresión de 30 MPa a los 14 días (Villa et al., 2010), resistencia a altas temperaturas, contacto con el fuego y ataque ácido (A. Fernández-Jiménez & Palomo, 2009b) y muy buena adherencia al cemento para ser utilizado para enlucir (Nikolov et al., 2017).

En Latinoamérica existen investigaciones en la formulación de geopolímeros a partir de residuos tales como concreto, ladrillo rojo y vidrio con el propósito de aplicar la metodología en zonas de conflicto militar y desastres naturales. Estas han obtenido excelentes resultados en cuanto a resistencia a la compresión contrastables con las encontradas con las del CPO utilizando metakaolín (MK) (Robayo-Salazar et al., 2017; Vásquez et al., 2016).

En Ecuador, el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la ESPOL, se encuentra desarrollando investigación en geopolímeros en diversas formas utilizando tobas ricas en MOR para la elaboración del cemento de dos partes obteniendo resistencias aproximadamente de 10 MPa. Esto supone un gran avance por la poca

cantidad de estudios relacionados a la utilización de estas tobas (Baykara et al., 2017).

Comprobada la efectividad de la activación alcalina de la zeolita para sintetizar una alternativa al cemento surgen ahora los retos para la síntesis de un cemento por activación térmica para obtener un precursor de una parte o en mejores términos que su trabajabilidad en obra sea de añadir solamente agua (Feng et al., 2012; Hajimohammadi & van Deventer, 2017; Nematollahi, Sanjayan, & Shaikh, 2015; Peng, Wang, Shen, & Xiao, 2015) manteniendo todas las características que los geopolímeros de dos partes puede ofrecer.

Esta activación térmica se ha logrado alcanzar a temperaturas que rondan los 900°C en laboratorio en comparación con los 1450°C a los que se somete el Clinker para realizar cemento obteniendo muy buenos resultados de resistencias mecánicas tanto como cemento como mortero.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo Principal

Sintetizar, caracterizar y evaluar muestras de Geopolímeros de una parte activados térmicamente para como alternativa al

cemento utilizando zeolitas naturales encontradas en las costas ecuatorianas

1.6.2. Objetivos Secundarios

Evaluar las propiedades mecánicas, físicas y químicas del hormigón de geopolímero a través de ensayos de laboratorio y contrastar los resultados con la norma técnica ecuatoriana INEN 2380:2011.

Diseñar una superficie modelo de respuesta a partir del ajuste de un diseño experimental Box Behnken de tres dimensiones para evaluar el comportamiento de los niveles y respuestas.

Caracterizar muestras de geopolímero por espectrofotometría de transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar su microestructura y evolución a los 7 días de curado.

Estimar los parámetros de elaboración óptimos a través de un modelo matemático de superficie de respuesta que dé como resultado la mejor resistencia a la compresión.

1.7. Limitaciones de la investigación

La relación Si/Al, el contenido de agua y la granulometría pueden alterar los resultados esperados. Para evitar la variación de resultados se utiliza un precursor de relación Si/Al y granulometría constante.

1.7.1. Variables

1.7.1.1. De respuesta

- Resistencia a la compresión.
- Dilatación.
- Resistencia al contacto con el fuego.

1.7.1.2. De control

- Contenido de Ca(OH)_2 .
- Tiempo de activación.
- Temperatura de activación

1.7.1.3. Factores constantes

- Agua por utilizar
- Relación líquida/sólida
- Contenido de NaOH

1.8. Diseño metodológico

El diseño de esta investigación consta de 5 etapas donde se definen las metas a lograr, detección de los factores involucrados o que se quieren estudiar, planeación de la experimentación, trabajo de laboratorio y finalmente la evaluación de los resultados obtenidos.



Figura 1.7 Metodología de la investigación en 5 etapas.

Fuente: Leardi, R, 2009.

1.9. Cronograma de Actividades

Se presenta un diagrama de Gantt de 15 periodos de duración, cada uno de ellos de tiene una duración de una semana. Se detalla el inicio y duración de cada actividad y también el inicio y duración real de la misma.

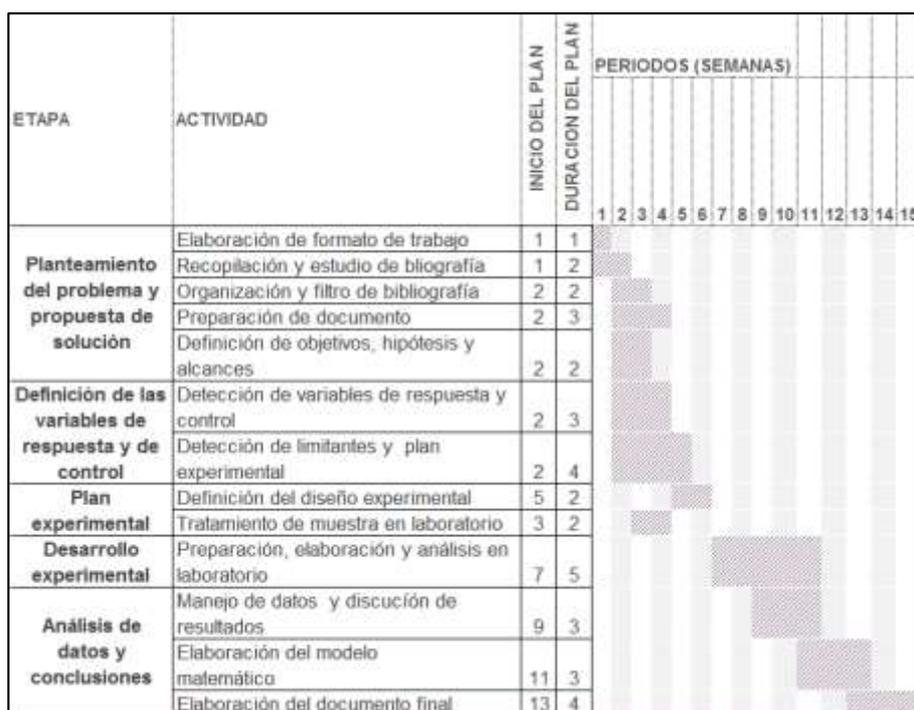


Figura 1.8 Carta de Gantt del proyecto.
Fuente: Chang, R., 2017.

1.9.1. Recursos

A continuación, se plantea una estimación de los recursos a emplear en la investigación.

Tabla II. Recursos a emplear en la investigación.

ETAPA	ACTIVIDAD	DESCRIPCIÓN	VALOR	FINANCIAMIENTO
Definición de la meta Investigativa	Elaboración de formato de trabajo	Edición y mejora del formato entregado por parte del responsable de la materia	\$ -	PROPIO
	Recopilación y estudio de bibliografía	Uso de documentos científicos y libros publicados de preferencia entre los últimos 10 años	\$ -	PROPIO
	Organización y filtro de bibliografía	Descarte de bibliografía que no este muy a fin a la investigación	\$ -	PROPIO
	Preparación de documento	Elaboración estructural del documento	\$ -	PROPIO
	Definición de objetivos, hipótesis y alcances	Elaboración estructural del documento	\$ -	PROPIO
Detección de los factores que tienen interacción	Detección de variables dependientes	Elaboración estructural del documento	\$ -	PROPIO
	Detección de variables independientes	Elaboración estructural del documento	\$ -	PROPIO
Planeación de la experimentación	Definición del diseño experimental	Utilización de Software Statgraphics para preparación	\$ 450.00	EXTERNO
	Preparación de muestra en laboratorio FICT	Utilización de equipo de laboratorio: molino, granulometría láser, tamizador de elementos, muestras de zeolitas	\$ 1,000.00	EXTERNO
Desarrollo de la	Pruebas de laboratorio en LEMAT	Utilización de equipo de laboratorio: Difractómetro, mufla, espectómetro, etc.	\$ 500.00	EXTERNO
Análisis de datos y conclusiones	Procesamiento de datos estadísticos y discusión de	Utilización de Software Statgraphics para procesamiento de datos	\$ -	EXTERNO
	Elaboración del modelo matemático	Utilización de Software Statgraphics para procesamiento de datos	\$ -	EXTERNO
	Elaboración del documento final	Impresión de infografías, tesis, CDs, otros materiales necesarios y tasas.	\$ 100.00	PROPIO
			\$ 2,050.00	

Fuente: Chang, R., 2017.

1.10. Conclusiones

Finalmente, se exponen en síntesis las propiedades, características, bondades y retos de incursionar en la investigación de geopolímeros a partir de la activación térmica de zeolitas naturales, mena de aluminosilicato, encontradas en la zona oeste del Ecuador.

Los geopolímeros se presentan como una alternativa verde al CPO al reducir la huella de carbono que ofrece excelentes prestaciones mecánicas y químicas, pero aún se mantiene en investigación por su reciente nacimiento.

CAPÍTULO 2

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

2.1. Introducción

La observación del sistema o proceso dentro de una operación es un pilar importante en la etapa de aprendizaje y también es parte integral del entendimiento de cómo trabajan los sistemas y procesos. Para saber que sucede en un proceso es necesario hacer un cambio en las variables de entrada y observar como las variables de salida se comportan a medida que son realizados los cambios en las variables de entrada; en otras palabras, es necesario llevar a cabo experimentos.

La experimentación es una etapa vital del método científico, pero existen también fenómenos científicos que son perfectamente entendidos en los que no se necesita experimentar y de estos parten los conocidos modelos matemáticos. Por otra parte, en gran mayoría los problemas que se presentan a diario requieren de observación y experimentación para estudiar el comportamiento y realizando un buen diseño de experimentación es posible obtener un modelo empírico

Los experimentos se ejecutan para estudiar el desempeño de un proceso. Y con más exactitud cumplir con los siguientes objetivos:

- Hallar que variables son más influyentes en la respuesta "Y".
- Hallar donde establecer la "X" más influyente que mantenga a Y casi siempre cerca de la respuesta deseada.

- Hallar donde establecer la X más influyente tal que la variabilidad en Y sea pequeña.
- Hallar donde establecer la X más influyente tal que los efectos de variables incontrolables como las “Z” se minimicen.

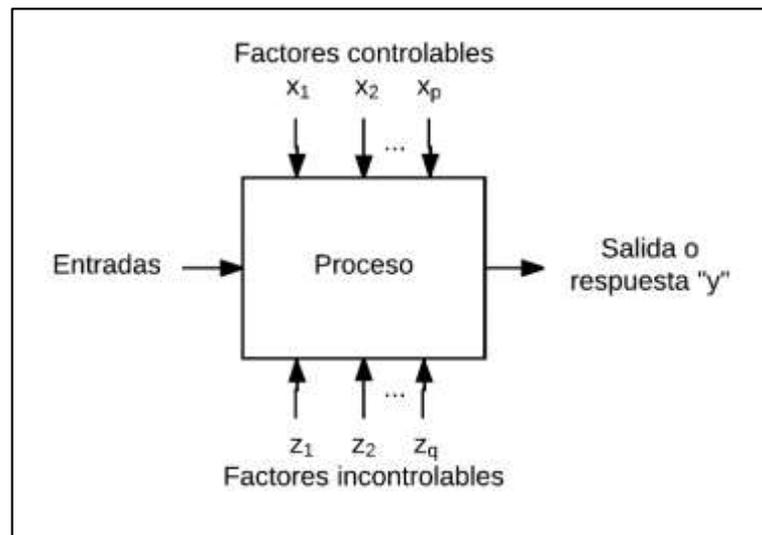


Figura 2.1 Modelo general de un proceso o sistema.
Fuente: Montgomery, 2012.

Para cumplir con estos objetivos es necesario tener un enfoque de planificación y disciplina, esto se llama estrategia de experimentación.

Existen múltiples estrategias tal como el “enfoque de la mejor suposición” que consiste en realizar la experimentación basada en la variación de la variable que parezca de mayor influencia o, “un factor a la vez” que consiste en realizar experimentaciones variando cada uno de los factores controlables. La primera es buena pero no es de fiar ya que no se conoce si el resultado obtenido es el óptimo; la segunda también resulta buena,

pero demanda de mayor número de ensayos y consecuentemente mayor tiempo y recursos. Estas estrategias vienen bien cuando el estudio presenta o sólo se considera un factor.

El mejor enfoque estratégico para lidiar con múltiples factores a la vez es llevar a cabo una experimentación factorial donde los factores se varían de forma conjunta.

2.2. Metodología

La metodología del diseño tiene un enfoque estadístico para diseñar y analizar un experimento compuesta por 3 etapas:

- Experimentación preliminar.
- Ejecución e implementación.
- Análisis y conclusiones.

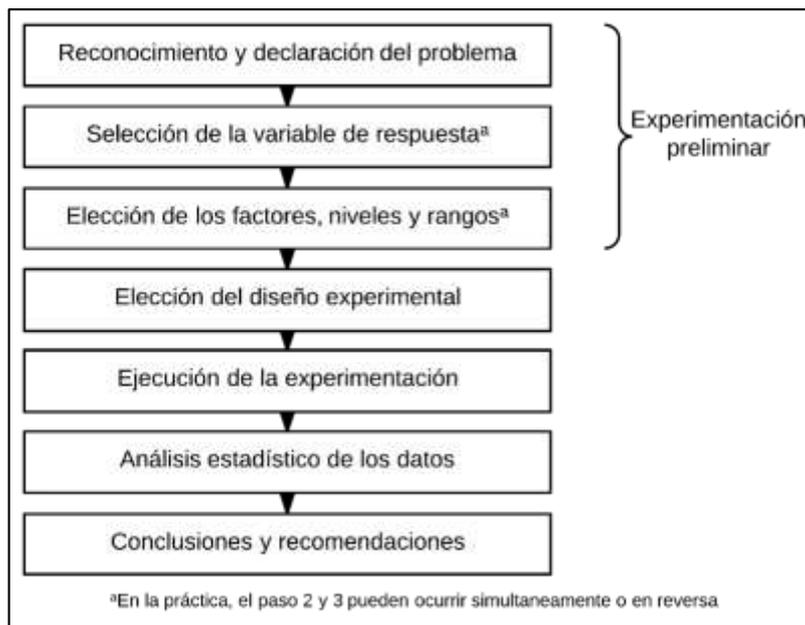


Figura 2.2 Metodología de diseño de experimentos.

Fuente: Montgomery, 2012.

La primera etapa describe el problema, selecciona variables y diseño. La segunda etapa realiza la implementación y planificación de las actividades a ejecutar y, finalmente se realizan todos los análisis donde se emiten conclusiones y criterios.

2.3. Experimentación preliminar

2.3.1. Reconocimiento y declaración del problema

Es desconocido el comportamiento de las zeolitas frente a un proceso de activación térmica en presencia de un medio alcalino

de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se realiza un “screening” o muestreo de acuerdo con la metodología de Feng para la elaboración de geopolímeros de una parte utilizando albita.

Durante el desarrollo de este muestreo se realizan pruebas con el propósito de conocer la posibilidad de realizar un procedimiento similar con las zeolitas; es de gran interés que el material fragüe sin importar su resistencia para evaluar que esto sea posible. Luego de realizar las pruebas se entra en una etapa de optimización y mejora para definir los posibles niveles y rangos. Finalmente se realizan réplicas para confirmar que la metodología funciona en zeolitas ecuatorianas.

2.3.1.1. Objetivo de la experimentación

Como material estructural, cuantificar los efectos de la resistencia a la compresión del cemento de geopolímero de zeolitas variando el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la temperatura y tiempo de activación. Realizar ensayos de resistencia al fuego y ataque químico. Todo esto a través de pruebas de laboratorio.

2.3.1.2. Antecedentes relevantes

- Porque fue posible la síntesis de geopolímeros de dos etapas utilizando las zeolitas con alto contenido de mordenita (Baykara et al., 2017).
- Área de estudio relativamente nueva en respuesta a una alternativa al CPO (Singh et al., 2015).
- Feng, en el 2012, realiza la síntesis de un precursor de geopolímero a partir de albita

2.3.2. Selección de la variable de respuesta

Como objetivo de lograr un material estructural, las variables de respuesta se definen tomando como referencia la norma técnica ecuatoriana 2380:2011 de requisitos de desempeño para cementos hidráulicos.

Tabla III. Variables de respuesta.

Variable respuesta	Nivel y rango de operación normal	Medición, precisión, exactitud	Relación de la variable de respuesta con el objetivo
Resistencia a la compresión (MPa).	Dependiendo de la edad, de 10 a 21 MPa. Opcional, hasta 28 MPa	Prensa para ensayo de resistencia a la compresión simple.	Evaluar el comportamiento para definirlo como material estructural según la norma ecuatoriana
Estabilidad térmica	Estabilidad en análisis termogravimétrico	Equipo de termogravimetría calibrado	Evaluar comportamiento para definirlo como material térmicamente estable.

Fuente: Montgomery, D, 2012.

2.3.3. Elección de los factores, niveles y rangos

De las pruebas realizadas, se deduce que los factores, niveles y rangos son los siguientes. No existe una metodología para la elaboración de cemento hidráulico con estos parámetros, no se establecen niveles y rangos normales.



Figura 2.3 Muestras iniciales de geopolímero en diferentes condiciones exploratorias.

Fuente: Chang, R., 2017.

Tabla IV. Variables de control

Variable de control	Configuración propuesta basada en predicción de efectos	Medición, precisión, exactitud
Contenido de Ca(OH)_2	Desde 15 al 40 %wt (respecto a la masa de zeolita)	Balanza analítica y de gramos. Precisión de 0.05 mg y 0.05 g respectivamente
Tiempo de activación	Desde 30 a 120 min	Cronómetro
Temperatura de activación	Desde 700 a 900 °C	Termocupla integrada en la mufla

Fuente: Montgomery, D, 2012.

Los factores constantes son aquellas que podrían ocasionar efectos sobre la experimentación, pero no son objeto de estudio y se decide por mantenerlos constantes.

Tabla V. Factores constantes.

Factor	Nivel experimental deseado y rango permitido	Medición, precisión, exactitud	Como controlar (en el experimento)	Efectos anticipados
Agua por utilizar	Destilada	Dispositivo de destilación calibrado.	Comprobar certificado de calibración.	Ninguno
Relación líquido sólido	Mantiene para cada muestra 0.5	Pipeta y matraz volumétrico.	Utilizar siempre los mismos instrumentos	Ninguno
Contenido de NaOH	14.3%wt	Balanza analítica y de gramos. Precisión de 0.05 mg y 0.05 g respectivamente	Realizar la medición utilizando el mismo dispositivo	Ninguno

Fuente: Montgomery, D, 2012.

Los factores molestia son aquellos que se consideran que tienen un efecto importante en la experimentación, pero no son interés de estudio. De estos factores existen los incontrolables, controlables y de ruido. Si un factor es incontrolable pero medible es posible realizar un análisis de covarianza para compensar su efecto.

Tabla VI. Factores de molestia.

Factor molestia	Medición, precisión, exactitud	Estrategia (aleatorización o bloqueo)	Efecto anticipado
Humedad (%).	Medidor de humedad y temperatura. Precisión de 0.05%.	Registrar la humedad	Un poco en entorno muy húmedo.
Temperatura del entorno (°C).	Medidor de humedad y temperatura. Precisión de 0.05%.	Trabajar a temperatura constante de laboratorio.	No causa efectos notables.
Tiempo de enfriamiento post tratamiento de activación (min).	Medición con cronómetro	No retirar la muestra del horno si está muy caliente ni tampoco dejar la muestra por prolongado tiempo después de apagada la mufla.	Variación del comportamiento real planeado.
Granulometría post activación (disminución de la superficie específica)	Medición subjetiva al tacto	Moler granos con mortero de cerámica	Variación con granos muy grandes.

Fuente: Montgomery, D, 2012.

2.3.4. Superficie de respuesta

Esta etapa es sencilla. La elección del diseño experimental involucra considerar el tamaño de la muestra, el orden de los ensayos y el tratamiento de las variables molestias.

Con el propósito de obtener la mejor respuesta (para esta situación es la resistencia a la compresión simple) no es necesario realizar cada una de las combinaciones posibles para encontrar la óptima; esto supondría gasto de tiempo y recursos para que posiblemente ni siquiera se logre encontrar al resultado óptimo esperado (Learidi, 2009). Por ello se realiza un plan experimental

Una superficie de respuesta es una técnica muy utilizada para el análisis y modelamiento de problemas donde la respuesta de interés se ve influenciada por múltiples factores y se tiene como objetivo la optimización de esta respuesta. Su objetivo es de establecer las condiciones óptimas de trabajo en el sistema o al menos determinar una región del área de influencia de un factor donde los requisitos de operación son satisfactorios.

Existen los modelos de primer y segundo orden. En la naturaleza no existe el modelo perfecto por lo que no siempre el uso de

solamente un modelo nos lleva a los resultados esperados. Es posible que se necesite de la elaboración de ambos modelos de acuerdo con la interpretación del comportamiento de los resultados.

Un modelo de primer orden es útil cuando la experimentación no se encuentra cerca de los resultados óptimos. El método de escalada empujada es un procedimiento de movimiento secuencial en dirección del máximo crecimiento o minimización (dependiendo del caso) de la respuesta.

Por otra parte, el análisis con una superficie de respuesta de segundo orden se ejecuta cuando el experimentador se encuentra relativamente cerca de la respuesta óptima. Este modelo incluye curvaturas que son necesarias para aproximar la respuesta.

Para la predicción de las condiciones óptimas una función polinomial de segundo orden se ajusta para la correlación de las variables independientes y de respuesta siendo la ecuación de la siguiente forma:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1X_{i1} + b_2X_{i2} + b_3X_{i3} + b_{11}X_{i1}^2 + b_{22}X_{i2}^2 + b_{33}X_{i3}^2 + b_{12}X_{i1}X_{i2} + b_{13}X_{i1}X_{i3} + b_{23}X_{i2}X_{i3} \quad \text{ec 1}$$

Donde X_{ij} es el valor de la variable j en el i -ésimo experimento, b_j y b_{ij} son los coeficientes del modelo y y_i es la respuesta calculada en el i -ésimo experimento.

2.3.4.1. Diseño experimental para ajuste de superficies

La elaboración y análisis de una superficie de respuesta es facilitado por la elección de un diseño experimental apropiado.

Los principales beneficios de seleccionar un diseño de superficie de respuesta son:

- Provee de una distribución de datos adecuada en la región de interés.
- Permite que la adecuación del modelo, incluida la falta de ajuste, sea investigada.
- Permite realizar experimentos en bloques
- Permite que los diseños de mayor orden se construyan secuencialmente
- Proporciona una estimación interna del error

- Proporciona estimaciones precisas de los coeficientes del modelo
- Proporciona un buen perfil de la varianza de predicción a lo largo de la región
- Proporciona una robustez razonable contra valores atípicos o valores perdidos
- No requiere un gran número de corridas
- No requiere demasiados niveles de las variables independientes
- Garantiza la simplicidad de cálculo de los parámetros del modelo

Existen diversos diseños de experimentos para ajustar un modelo de segundo orden y cada uno de estos presenta su fortaleza. Entre estos tenemos el diseño compuesto central y sus variantes los cuales permiten tener la propiedad de rotabilidad. Esto es que la varianza de la respuesta es igual en todos los puntos donde la variable independiente mantiene la misma distancia del centro del diseño.

El diseño por tomar es el Box-Behnken (de sus autores) que propone un diseño de tres niveles. Estos diseños se conforman por la combinación de una factorial 2^k con un bloque incompleto. El resultado del diseño es usualmente muy eficiente referente al número de corridas las que pueden ser rotables o casi rotables. Este diseño es uno del tipo esférico, lo que significa que todos sus puntos reposan en una esfera de radio $2^{1/2}$. El uso de este diseño se justifica por ser uno que no contiene puntos en los vértices de una región cúbica creada por un cubo inscrito en una esfera. Esto es porque analizar corridas en los vértices implica mayor consumo de recursos, los mismos que se desean optimizar en su utilización.

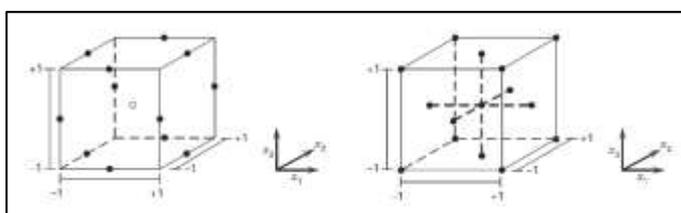


Figura 2.4 Diseño de tres factores de Box-Behnken (izquierda) y un compuesto central centrado en las caras de factorial de tercer nivel (derecha).

Fuente: Montgomery, D, 2012.

Entonces, utilizando el software STATGRAPHICS se realiza el diseño experimental Box-Behnken.

Tabla VII. Diseño experimental Box-Behnken aleatorio sin réplicas y de 3 puntos centrales de las variables independientes.

Bloque	Temperatura °C	Contenido de Ca(OH) ₂ (%wt)	Tiempo (min)
1	700.0	27.5	120.0
1	800.0	15.0	30.0
1	900.0	40.0	75.0
1	900.0	15.0	75.0
1	700.0	40.0	75.0
1	700.0	27.5	30.0
1	800.0	40.0	120.0
1	800.0	27.5	75.0
1	900.0	27.5	120.0
1	800.0	27.5	75.0
1	800.0	27.5	75.0
1	800.0	15.0	120.0
1	700.0	15.0	75.0
1	800.0	40.0	30.0
1	900.0	27.5	30.0

Fuente: Chang, R., 2017.

El diseño se realiza generando el plan de forma aleatoria para controlar el posible efecto de los factores molestia sobre los resultados del experimento. Se elige también tres puntos centrales para agregar un grado de libertad al momento de estimar el error experimental (Statpoint Technologies., n.d.).

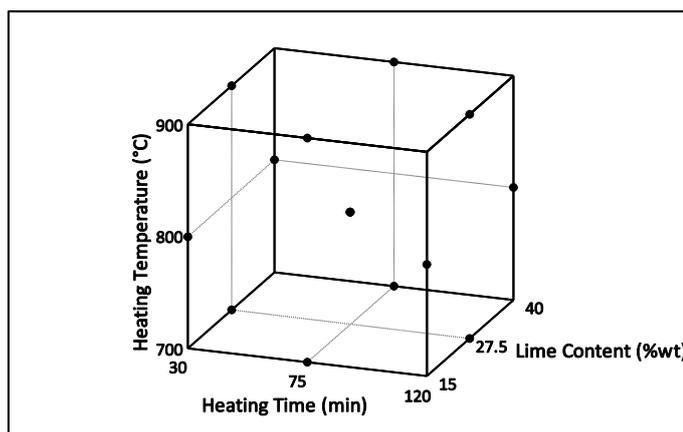


Figura 2.5 Gráfico de disposición de las corridas experimentales de las tres variables dependientes.

Fuente: Chang, R., 2017.

El resultado de esto muestra 15 corridas experimentales que deben llevarse a cabo en ese orden aleatorio. Al graficar en 3 dimensiones las corridas se obtiene un diseño en cubo con sus puntos en los centros de las aristas. Esto supone un ahorro energético e insumos al no tener dos corridas a 900 °C y de contenido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ del 40 %wt sino solo una.

De cada una de las corridas se realizan 3 réplicas y se reporta el promedio de estas.

2.3.5. Resumen de datos.

Tabla VIII. Resumen del plan experimental.

<p>Experimento: Estudio de compresión simple en hormigones de geopolímeros de zeolitas</p>
<p>Objetivo experimental: Como material estructural, cuantificar los efectos de la resistencia a la compresión del cemento de geopolímero de zeolitas variando el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la temperatura y tiempo de activación.</p>
<p>Antecedentes relevantes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Porque fue posible la síntesis de geopolímeros de dos etapas utilizando las zeolitas con alto contenido de mordenita (Baykara et al., 2017). • Área de estudio relativamente nueva en respuesta a una alternativa al CPO (Singh et al., 2015). • Feng, en el 2012, realiza la síntesis de un precursor de geopolímero a partir de albita
<p>VARIABLES DE RESPUESTA:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a la compresión (MPa).
<p>VARIABLES DE CONTROL:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 15, 27.5, 40 %wt de zeolita • Tiempo de activación: 30, 75, 120 min • Temperatura de activación: 700, 800, 900 °C
<p>FACTORES CONSTANTES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Agua por utilizar: Destilada • Relación líquido sólido: 0.5 • Contenido de NaOH: 14.3 %wt de zeolita
<p>FACTORES DE MOLESTIA:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Humedad (%): de laboratorio. • Temperatura del entorno (°C): de laboratorio. • Tiempo de enfriamiento post tratamiento de activación (min): subjetivo al laboratorista.
<p>Modelo de estudio:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Modelo de superficie de respuesta <p>Diseño experimental:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Box-Behnken de tres factores • Número de bloques: 1 • Número de corridas: 15

Fuente: Chang, R., 2017.

2.4. Ejecución e implementación

2.4.1. Metodología experimental

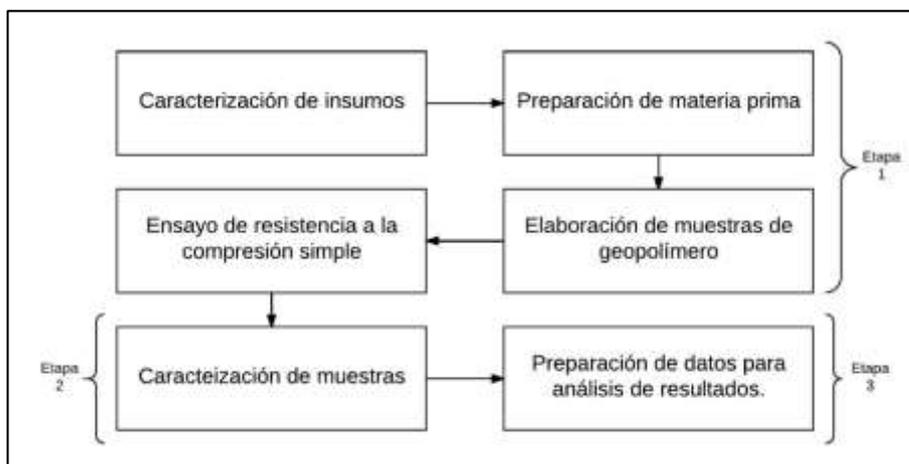


Figura 2.6 Metodología experimental en 3 etapas.

Fuente: Chang, R., 2017.

El desarrollo experimental se lleva a cabo en 3 etapas. Durante la primera etapa se realiza la preparación de las muestras de geopolímero de acuerdo con la norma ASTM C109/109M-05. La siguiente etapa realiza la caracterización material mediante el Análisis termo gravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Finalmente se realiza un tratamiento de datos para realizar el análisis de los resultados

2.4.2. Caracterización de insumos

2.4.2.1. Equipos

Tabla IX. Equipos utilizados para caracterización.

Función	Equipo	Parámetros
Resistencia a la compresión simple	Máquina de ensayos universal SHIMADZU UTM600KNI	Velocidad de desplazamiento 5mm/seg
Análisis termo gravimétrico (TGA)	TA instruments Q600 SDT	De ambiente a 1000 °C a 10°C/min. Flujo de 100ml/min de Nitrógeno y crisoles de alúmina
Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR	Rango desde 400 a 4000 cm ⁻¹ . Pastillas de blanco de bromuro de potasio con 10% de muestra
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	FEI Inspect S50	15kV, tamaño de punto 2.5 y detector Everhart-Thornley
Medición de masa	Balanza analítica Shimadzu	N/A
Medición de longitudes	Calibrador de vernier digital	N/A

Fuente: Chang, R., 2017.

2.4.2.2. Utensilios

Los utensilios por utilizar son los básicos de laboratorio: matraces de Erlenmeyer y volumétricos, vasos de precipitado, pipeta graduada con pera, espátula, pinzas, vasos de cerámica, mortero y equipo de protección personal.

2.4.2.3. Materiales y reactivos

Tabla X. Materiales y reactivos.

Material y/o reactivo	Datos comerciales
Zeolita	Max Cátcher, Zeolita Natural; Calmosacorp.
Hidróxido de sodio	Sodium Hydroxide, pellets de grado analítico; Merck
Hidróxido de Calcio	Calcium Hydroxide, grado analítico; Merck
Agua destilada	N/A

Fuente: Chang, R., 2017.

2.4.3. Preparación de materia prima

2.4.3.1. Zeolita

Tabla XI. Características del material.

Molienda
Equipo: Molino de bolas con tambor de hierro fundido. 30cm de diámetro y 30cm de largo. 159 bolas de acero (15 Kg en peso aprox.). 19, 34, 37, 41 y 28 unidades de 3.5, 3, 2.5, 2 y 1.5 cm respectivamente. A razón de 70 RPM.
Secado
Equipo: Estufa Carbolite AX. Temperatura máxima de 240°C.
Análisis granulométrico
Equipo: Microgranulómetro HORIBA LA-300. D80 = 40.8924µm

Fuente: Chang, R., 2017.

2.4.4. Elaboración de muestras de geopolímero

La elaboración de muestras de geopolímero utiliza una metodología similar a la utilizada por Feng y Ye.

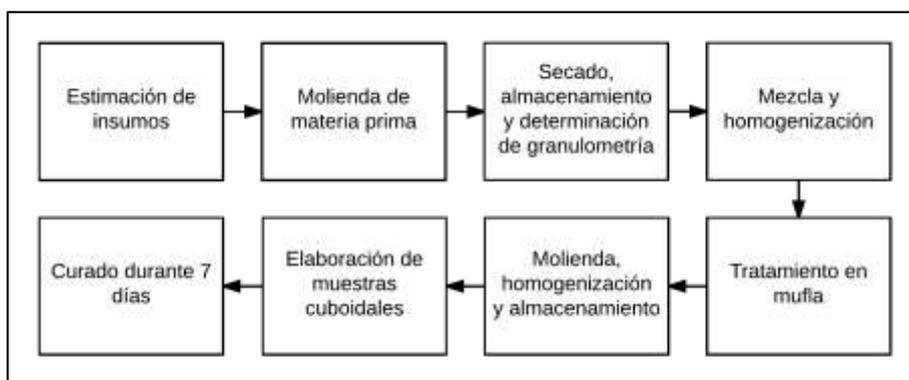


Figura 2.7 Metodología de laboratorio.

Fuente: Chang, R., 2017.

Previo a la ejecución del trabajo se realiza una estimación de los insumos a requerir.

Tabla XII. Estimación de insumos.

Código	Peso Zeolita (g)	Peso Limo (g)	Peso Sodio (g) (14.3%wt)	Peso Muestra (g)	Peso por Bloque (g)
GP721	401.97	110.54	57.48	570.00	190.00
GP813	440.84	66.13	63.04	570.00	190.00
GP947	369.41	147.76	52.83	570.00	190.00
GP917	440.84	66.13	63.04	570.00	190.00
GP747	369.41	147.76	52.83	570.00	190.00
GP723	401.97	110.54	57.48	570.00	190.00
GP841	369.41	147.76	52.83	570.00	190.00
GP827C	133.99	36.85	19.16	190.00	190.00
GP921	401.97	110.54	57.48	570.00	190.00
GP827C	133.99	36.85	19.16	190.00	190.00
GP827C	133.99	36.85	19.16	190.00	190.00
GP811	440.84	66.13	63.04	570.00	190.00
GP717	440.84	66.13	63.04	570.00	190.00
GP843	369.41	147.76	52.83	570.00	190.00
GP923	401.97	110.54	57.48	570.00	190.00
Total	5250.86	1408.27	1408.27	750.87	7410.00

Fuente: Chang, R., 2017.

Con ello se tienen los siguientes resultados:

Tabla XIII. Resultados totales de insumos.

Insumo	Unidad	Masa aprox.
Zeolita	Kilogramo	5.30
Ca(OH) ₂	Kilogramo	1.50
Na(OH)	Gramo	751.0

Fuente: Chang, R., 2017.

La zeolita fue sometida a molienda en el laboratorio de mineralurgia de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra durante una hora con treinta minutos aproximadamente.

Retirado el mineral del molino se seca en la estufa a 110°C por un tiempo de 24 horas. El material posteriormente se almacena en fundas ziploc. Se toma una muestra de zeolita y se realiza el análisis granulométrico obteniendo un D80 y D50 de 40.89µm y 24.25µm respectivamente.

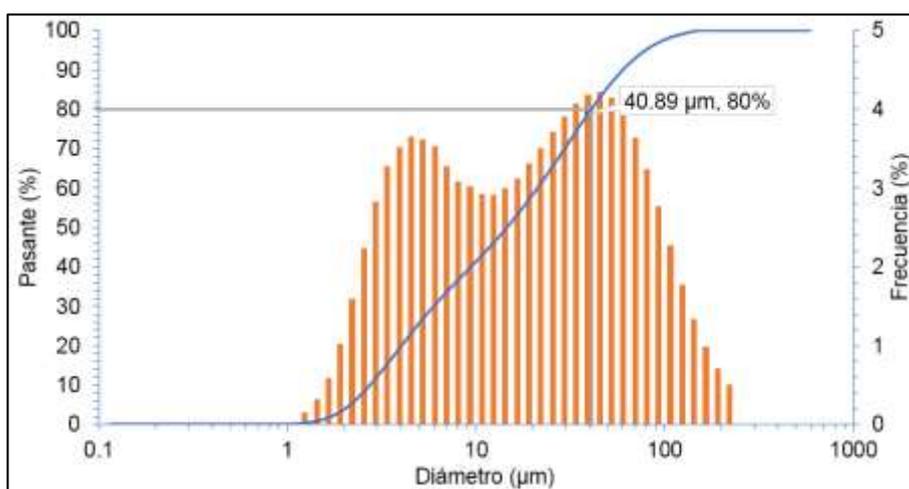


Figura 2.8 Curva granulométrica de las zeolitas.

Fuente: Chang, R., 2017.

Se pesan, mezclan, homogenizan y almacenan las muestras. El hidróxido de sodio e hidróxido de calcio se presentan en pellets (pastillas) y polvo, respectivamente; se pesan y se mezclan dentro de una funda ziploc. El hidróxido de sodio posee propiedades higrométricas desfavorables para las condiciones ambientales actuales (higroscópico) para trabajo en laboratorio y por este motivo este es el último que se añade a la muestra.

Las muestras son colocadas en vasos de barro de quince centímetros de alto. Se llevan al horno a temperatura y tiempo que corresponda manteniendo la organización del diseño experimental aleatorio. Transcurrido el tiempo establecido se abre parcialmente la tapa para que descienda la temperatura por 30 min para evitar un choque térmico de los crisoles de cerámica.

Completados todos los tratamientos térmicos se elaboran las muestras de geopolímero utilizando moldes de bronce de 3 piezas según la norma ASTM C109/ C109M-7 para ensayos de compresión de mortero de cemento hidráulico. La mezcla se realiza de forma manual hasta homogenizar manteniendo una relación agua cemento igual a 0.5 en peso medidos en una balanza digital.

Lista la mezcla se encofra en el molde de bronce y se apisona con 16 golpes de forma paralela cada capa por dos capas.

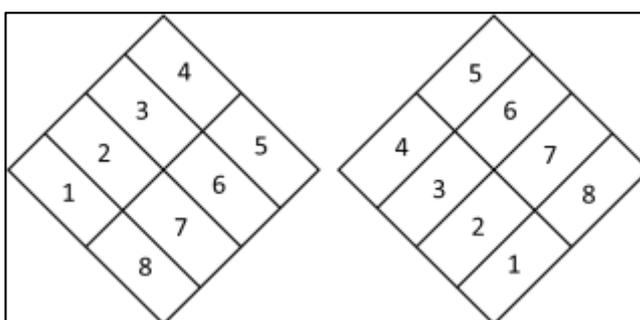


Figura 2.9 Orden de pisonadas a muestras de cemento. Ronda 1 y 3 (izq). Ronda 2 y 4.

Fuente: Chang, R., 2017.

Hecho esto se deja secar las muestras dentro del molde durante veinticuatro horas, se registra la fecha sobre la cara expuesta y posteriormente se deja secar fuera de este por seis días a temperatura ambiente.

2.4.5. Ensayo de resistencia a la compresión simple

Transcurridos 7 días se realiza el ensayo de compresión en una máquina de ensayos universal SHIMADZU UTM600KN a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/seg. Previo al ensayo se deben de registrar las dimensiones y masas de los cubos.

Estos datos se ingresan en la computadora y realiza el cálculo de la resistencia a la compresión

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Resultados

Concluido el período de curado se ejecuta un ensayo de resistencia a la compresión. A su vez fueron determinadas cuantitativamente las pérdidas de masa registrados entre las temperaturas 600 y 700. Esto se explica en el análisis DTG.

Tabla XIV. Resultados de resistencia a la compresión a los 7 días de curado.

Código	Temperatura °C, wt% Ca(OH)₂, Tiempo (min)	Resistencia (Mpa) promedio
GP721	700°C, 27.5 %wt, 120 min	11.90
GP813	900°C, 15 %wt, 30 min	3.84
GP947	900°C, 40 %wt, 75 min	2.34
GP917	900°C, 15 %wt, 75 min	0.23
GP747	700°C, 40 %wt, 75 min	1.29
GP723	700°C, 27.5 %wt, 30 min	4.59
GP841	800°C, 40 %wt, 120 min	5.61
GP827C	800°C, 27.5 %wt, 75 min	7.27
GP921	900°C, 27.5 %wt, 120 min	1.00
GP811	800°C, 15 %wt, 120 min	3.29
GP717	700°C, 15 %wt, 75 min	5.09
GP843	800°C, 40 %wt, 30 min	1.79
GP923	900°C, 27.5 %wt, 30 min	8.84

Fuente: Chang, R., 2017.

La tabla muestra los resultados obtenidos de acuerdo con el diseño experimental. Todos los experimentos fueron ejecutados con 3 réplicas y el promedio de las observaciones es el empleado.

3.2. Optimización de parámetros

Se espera formular los parámetros óptimos para la elaboración de geopolímeros utilizando hidróxido de sodio e hidróxido de calcio como agentes alcalinos, la temperatura y tiempo como agente activador. Se realiza la evaluación de la resistencia a la compresión durante los primeros 7 días de curado.

3.2.1. Estadística básica

Los resultados obtenidos revelan que la resistencia a la compresión de los geopolímeros se comporta de acuerdo con una distribución normal.

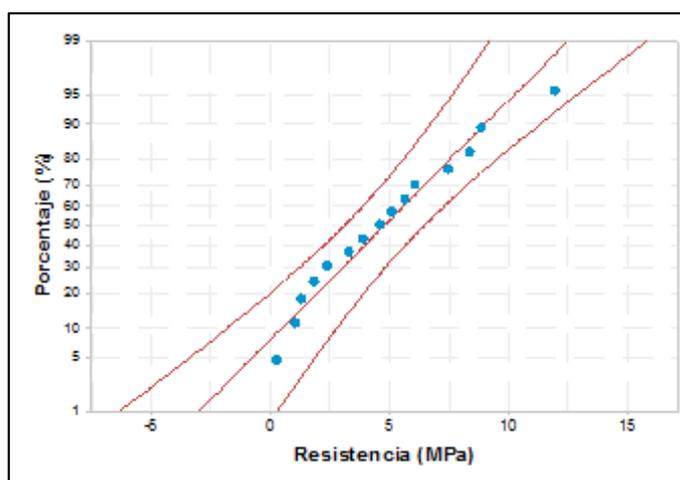


Figura 3.1 Grafica de probabilidad normal de intervalo de confianza del 95% de resultados de resistencia a la compresión simple de los geopolímeros

Fuente: Chang, R., 2017.

Esto es con los siguientes parámetros estadísticos:

Tabla XV. Datos estadísticos básicos

Parámetro	Valor
Media	4.775
Desviación estándar	3.322
Número de datos	15
Valor p	0.824

Fuente: Chang, R., 2017.

Adicional a la gráfica de probabilidad el resultado del valor p del test de normalidad de Anderson-Darling es superior al nivel de significancia (esto es, 0.05). Se reafirma con esto la normalidad de los datos.

3.2.2. Modelo matemático

Los resultados obtenidos se tabulan en el software STATGRAPHICS Centurion XVI el cual nos permite obtener el modelo que involucra la temperatura (A), el contenido de hidróxido de calcio (B) y el tiempo de activación (C) como las variables independientes del modelo. La ecuación tipo es de la siguiente forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{33} C^2 + \varepsilon \quad \text{ec 2}$$

Se realiza un análisis de los coeficientes del modelo de forma global previo al análisis del diseño.

Tabla XVI. Análisis de los coeficientes del diseño.

Coeficiente t	Error estándar	Factor de inflación de la varianza (FIV)
A	0.353553	1.0
B	0.353553	1.0
C	0.353553	1.0
AA	0.520416	1.01111
AB	0.5	1.0
AC	0.5	1.0
BB	0.520416	1.01111
BC	0.5	1.0
CC	0.520416	1.01111

Fuente: Chang, R., 2017.

El error estándar de los coeficientes muestra la precisión con la que podrá ser estimado un valor, este valor es inversamente proporcional al nivel de precisión para estimar los datos.

También se incluyen los factores de inflación de la varianza y explica el aumento de la varianza de los datos debido a la falta de independencia de los datos, esto es, que mientras más próximos estén a la unidad estos coeficientes tendrán menor correlación o efectos entre sí. Esto es importante al momento de seleccionar las variables que finalmente quedarán en nuestro modelo con ayuda del diagrama de Pareto.

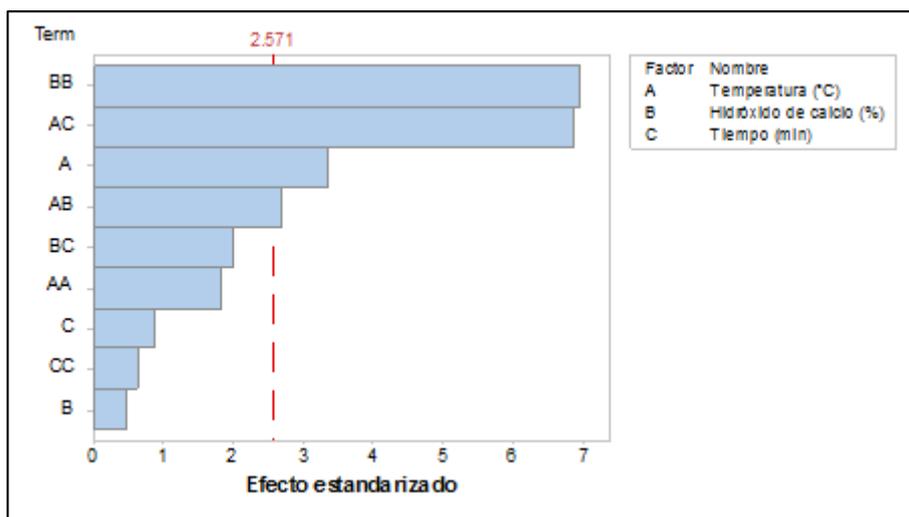


Figura 3.2 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados de los coeficientes del diseño.

Fuente: Chang, R., 2017.

El diagrama de Pareto hace referencia al grado y relevancia del efecto de una de las variables sobre la respuesta. Las barras que cruzan la referencia muestran aquellas variables que resultan ser estadísticamente significativas dentro del nivel de 0.05. Entonces, variables hidróxido de calcio (B), el cuadrado del tiempo (CC) y la temperatura (AA), el tiempo (C) y la relación entre el contenido de hidróxido de calcio y el tiempo (BC) son variables de bajo impacto mientras que el resto son de relevante impacto siendo el cuadrado de hidróxido de calcio (BB) y, la temperatura y tiempo (AC) las que más fuerte impacto tienen.

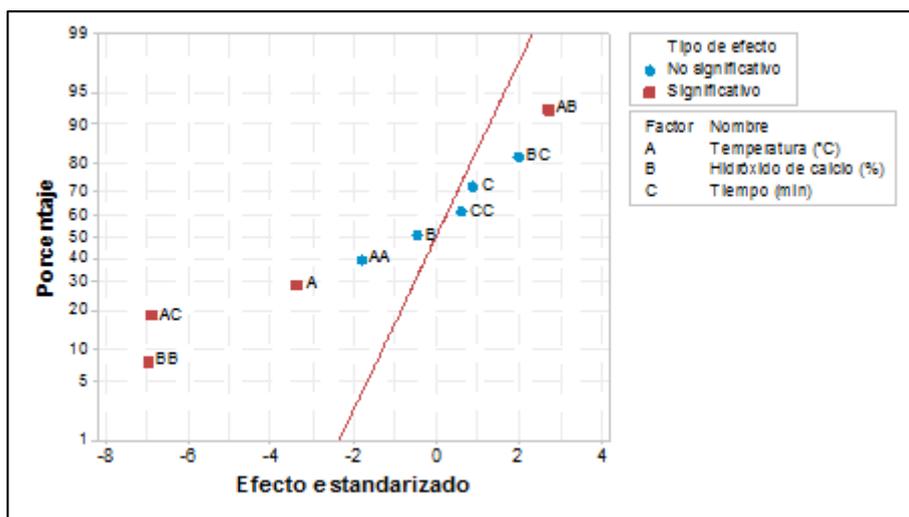


Figura 3.3 normal de efectos estandarizados de los coeficientes del diseño.

Fuente: Chang, R., 2017.

Una gráfica normal de efectos estandarizados muestra las variables que tendrán impactos significativos, las que no y de qué forma se desarrollará este impacto. La gráfica presenta una línea de ajuste en el supuesto que todos los efectos sean cero. Si uno de estos efectos se encuentra muy lejos de cero indica un alto efecto en la respuesta. Si el efecto es positivo la respuesta aumenta en función de que dicha variable pase de un nivel bajo a uno alto, lo que es completamente opuesto para los efectos negativos; los efectos negativos reducen la respuesta en función de que la variable cambie de un nivel bajo a uno alto.

La variable temperatura y contenido de calcio (AB) tiene impacto positivo en el resultado mientras que las variables temperatura y tiempo (AC), el cuadrado del contenido de calcio (BB) y la

temperatura (A) tienen efectos significativamente negativos con los resultados.

Esto significa que a medida que AB aumenta la respuesta también lo hará y si AC, BB o A aumentan la respuesta disminuye.

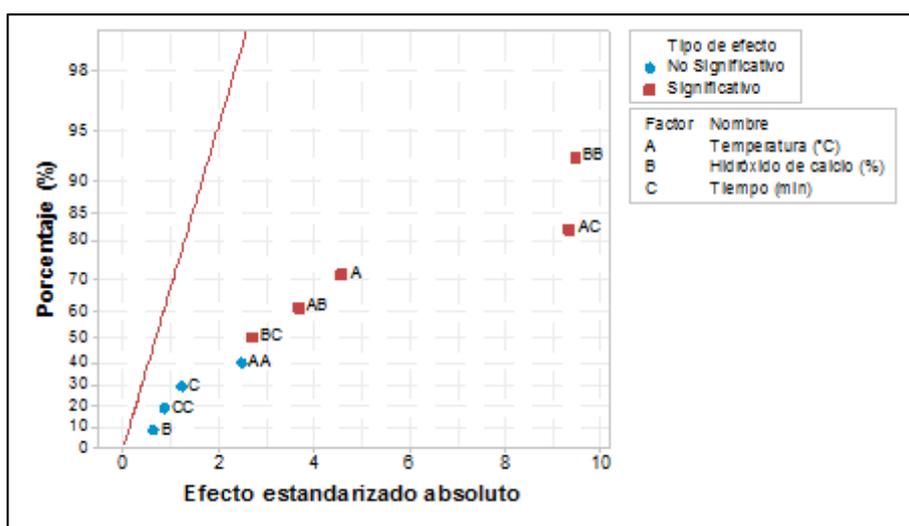


Figura 3.4 Gráfica de los efectos estandarizados absolutos de los coeficientes del diseño.

Fuente: Chang, R., 2017.

Una gráfica de efecto de estandarizado absoluto muestra lo mismo que un diagrama de Pareto. Mientras más alejada se encuentre una variable de la línea de referencia de los efectos nulos tendrá el mayor impacto sobre la respuesta. En esta ocasión el cuadrado del contenido de hidróxido de sodio (BB) y la interacción entre la temperatura y el tiempo (AC) tienen un altísimo impacto por sobre las otras variables de alto impacto.

Al conocer las variables de bajo efecto sobre la respuesta se realizan varios modelos polinomiales de ajuste que presenten el menor valor para la desviación estándar (S), y los máximos valores para los coeficientes R^2 ajustado PRESS (suma de los cuadrados de error de predicción) y del R^2 pronosticado.

La desviación estándar explica hasta que rango se alejan los valores de las observaciones de aquellos que son ajustados. El R^2 explica el porcentaje de desviación del resultado del modelo y se ajusta de acuerdo con el número de predictores y observaciones. El R^2 pronosticado es aquel que explica el alcance que tendrá el modelo si ignora una observación previamente realizada. La suma de los cuadrados de los errores de predicción actúa como su nombre lo indica, es decir, entre más pequeño sea este valor, mejor será la aproximación.

Tabla XVII. Comparación de diferentes modelos de acuerdo con la eliminación de variables de bajo efecto.

Mod	A A	C C	B C	S	R ²	R ² (ajus)	PRES S	R ² (pre d)
1	X	X	X	1.10	96.08	89.04	58.89	61.88
2	X		X	1.04	95.78	90.16	43.07	72.13
3		X	X	1.29	93.49	84.82	70.78	54.19
4	X	X		1.34	92.99	83.65	64.28	58.40
5			X	1.24	93.04	86.08	59.22	61.67
6	X			1.27	92.69	85.39	49.24	68.13
7		X		1.46	90.40	80.81	70.95	54.08
8				1.39	89.95	82.42	57.38	62.86

Fuente: Chang, R., 2017.

Las letras X de la tabla indican la presencia de dicha variable en el modelo mientras que la celda vacía indica su eliminación. Las variables por analizar son aquellas que tienen relación compartida con la respuesta. Sería un poco difícil pensar en el hecho de que las relaciones compartidas tengan una alta significancia y los términos principales no la tengan.

Es evidente que únicamente la eliminación de la variable del cuadrado del tiempo (CC) nos ofrece un mejor ajuste sobre los datos obtenidos. Tal vez no tenga el mejor R² pero recordar que no siempre el máximo ajuste nos ofrece la mejor de las aproximaciones ya que en valores cercanos a las observaciones

sea muy cercano, pero al alejarse de ellos es posible que no se ajuste la realidad con lo pronosticado.

El bajo valor de la suma de los cuadrados de los errores de predicción indica que existe un buen grado de ajuste y el R^2 explica lo cercano que se encuentra de estimar una observación en un proceso que omite dicha observación. Los resultados se interpretan como un alto grado de correlación entre los datos experimentales y los valores predichos. En consecuencia, aproximadamente 6% de las variaciones totales no pueden ser explicados por la regresión.

Finalmente, el modelo matemático es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 y = & -90.5 + 0.1885 * Temperatura(^{\circ}C) + 0.309 * \\
 & Hidróxidodecalcio(\%) + 0.6275 * Tiempo(min) - 0.000107 * \\
 & Temperatura(^{\circ}C) * Temperatura(^{\circ}C) - 0.02572 * \\
 & Hidróxidodecalcio(\%) * Hidróxidodecalcio(\%) + 0.001182 * \\
 & Temperatura(^{\circ}C) * Hidróxidodecalcio(\%) - 0.000842 * \\
 & Temperatura(^{\circ}C) * Tiempo(min) + 0.001942 * \\
 & Hidróxidodecalcio(\%) * Tiempo(min)
 \end{aligned}$$

ec 3

Y en términos de variable:

$$y = -90.5 + 0.1885 * A + 0.309 * B + 0.6275 * C - 0.000107 * AA - 0.02572 * BB + 0.001182 * AB - 0.000842 * AC + 0.001942 * BC$$

ec 4

Nuevamente se realiza el análisis utilizando el diagrama de Pareto.

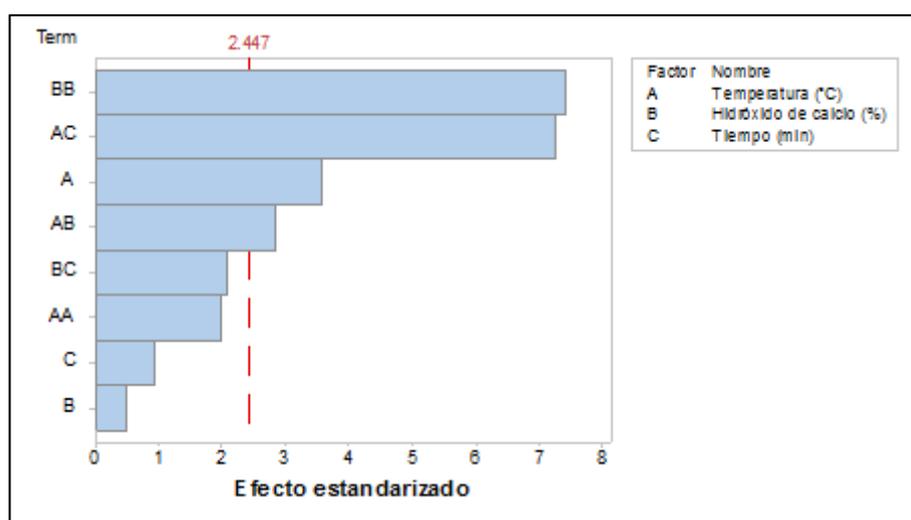


Figura 3.5 Diagrama de Pareto de los coeficientes del modelo óptimo seleccionado.

Fuente: Chang, R., 2017.

Se evalúa nuevamente el diagrama de Pareto y mejora la relación de algunas de las variables con la respuesta. El contenido de hidróxido de calcio relacionado con el tiempo (BC) adquiere un poco más de significancia al estar más cerca de la línea de referencia. Los demás valores permanecen constantes y es explicado por la independencia que tienen los datos.

Tabla XVIII. Resultado de valores p para los términos del modelo.

Término	Valor p
Temperatura (°C)	0.012
Hidróxido de calcio (%)	0.647
Tiempo (min)	0.388
Temperatura (°C) *Temperatura (°C)	0.096
Hidróxido de calcio (%)*Hidróxido de calcio (%)	0
Temperatura (°C) *Hidróxido de calcio (%)	0.03
Temperatura (°C) *Tiempo (min)	0
Hidróxido de calcio (%)*Tiempo (min)	0.081

Fuente: Chang, R., 2017.

Cada uno de los términos posee consigo un valor p de la probabilidad para obtener un resultado al menos tan próximo como el observado. Ahora, existe la hipótesis nula de que los coeficientes de cada término son iguales a cero implicando que no existe ningún tipo de relación entre dicho término y la respuesta. Es decir, que mientras más bajo sea el valor p la probabilidad de que ocurra una nulidad en los coeficientes es cada vez más baja. Se interpreta que los niveles de significancia de la mayoría de los términos con respecto a la respuesta son altas.

Un residuo resulta de la diferencia entre un dato observado y otro pronosticado. Esto ofrece información importante para conocer qué tan ajustado se encuentra el modelo. De manera general no debe existir ningún tipo de patrón entre estos datos, pero debe

cumplir con la distribución con la que se comportan los datos observados.

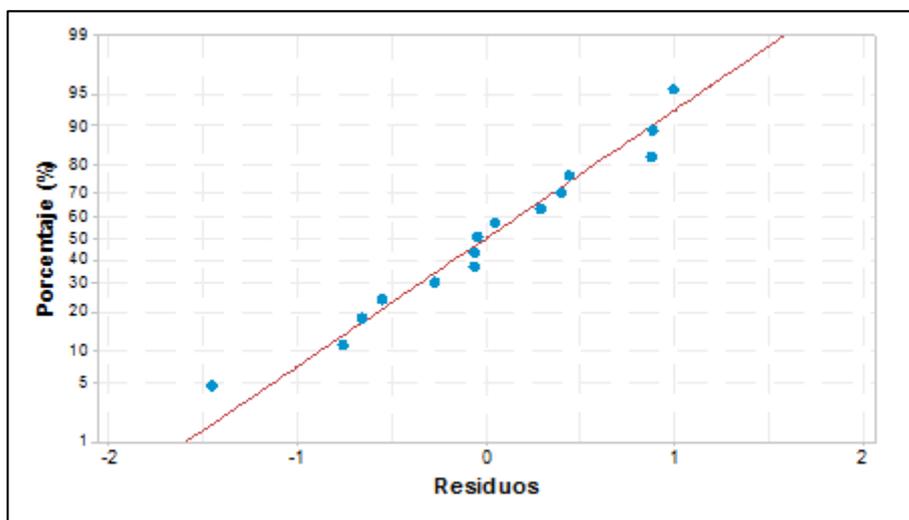


Figura 3.6 Gráfica de probabilidad de normalidad de los residuos del modelo planteado.
Fuente: Chang, R., 2017.

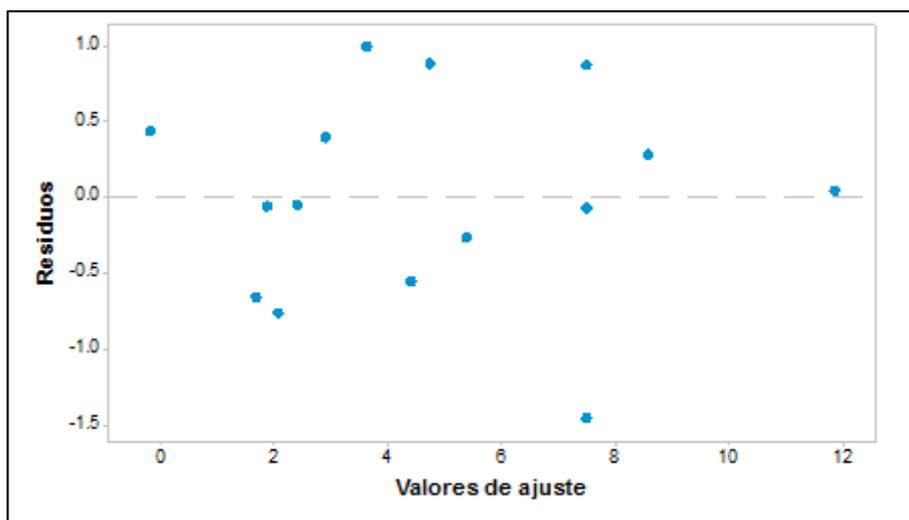


Figura 3.7 Gráfica de residuos vs ajustes del modelo
Fuente: Chang, R., 2017.

La gráfica de probabilidad de normalidad de los residuos demuestra el supuesto de que tiene una distribución normal por

tener tendencia lineal con la recta de residuos nulos. Así también la gráfica de residuos vs los ajustes explica que los residuos son distribuidos de manera aleatorio mostrando independencia de entre variables. Finalmente mostrando que el modelo seleccionado se ajusta correctamente con las observaciones.

3.2.3. Aprovechamiento del modelo

El propósito del modelo es encontrar las condiciones experimentales óptimas que permitan obtener la máxima resistencia a la compresión.

El modelo de segundo orden polinómico describe infinitas superficies de respuesta ajustadas. Un punto estacionario en una superficie puede ser un máximo, un mínimo un punto silla. Lograr su compresión a simple vista no es algo sencillo por lo que es imprescindible el empleo de herramientas matemáticas. Por ello, se hacen uso de isolíneas para describir los comportamientos.

3.2.3.1. Análisis de isolíneas

Una buena representación de la relación que tienen las respuestas con las variables experimentales se obtiene en una representación en dos dimensiones de las superficies utilizando isolíneas.

Se realizan 3 superficies con ejes de temperatura, hidróxido de calcio y resistencia a la compresión para tiempos de 30, 75 y 120 minutos respectivamente.

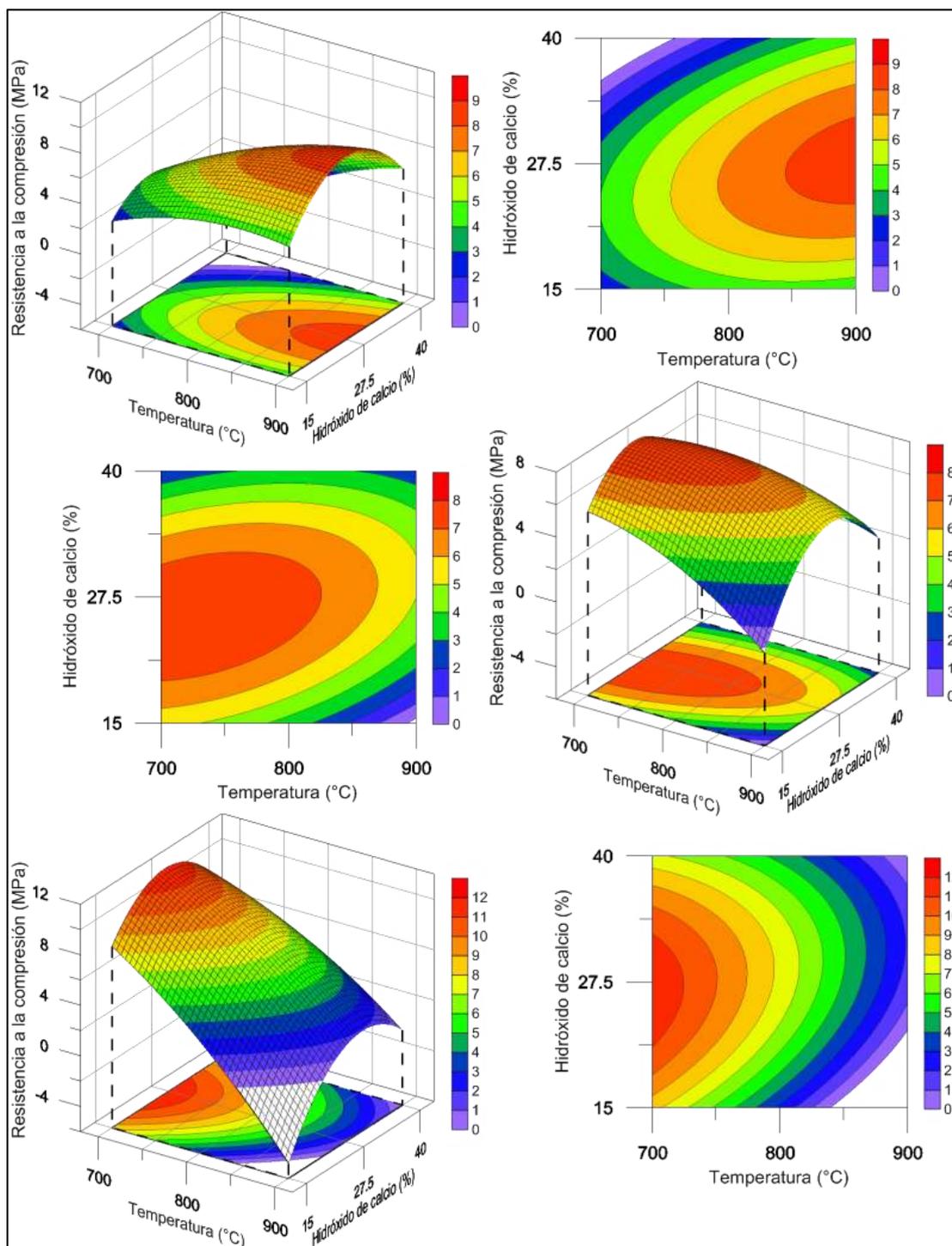


Figura 3.8 Superficies de respuesta temperatura vs hidróxido de calcio vs resistencia a la compresión para 30, 75 y 120 minutos.

Fuente: Chang, R., 2017.

Las superficies muestran que el contenido de calcio reduce la resistencia a la compresión del geopolímero en medida que se acerca a los extremos de los intervalos definidos. Por otra parte, se observa una mejora de la resistencia en medida que disminuye la temperatura de activación pero viene dado por el incremento del tiempo al que es sometida una muestra a altas temperaturas.

3.2.4. Optimización de respuesta

Utilizando la ecuación se determina el valor optimizado que de forma proyectada ofrece una mezcla de máxima resistencia ajustada de 11.87 MPa aproximadamente.

Tabla XIX. Predicción de la respuesta máxima.

Respuesta	Ajuste	Error estándar del ajuste	95% Intervalo de confianza	95% intervalo de predicción
Resistencia (MPa)	12.49	1.12	(9.90, 15.07)	(8.36, 16.61)

Fuente: Chang, R., 2017.

Tabla XX. Configuración optimizada de parámetros.

Variable	Valor
Temperatura (°C)	700
Hidróxido de calcio (%)	24.8485
Tiempo (min)	120

Fuente: Chang, R., 2017.

Hay que recordar que existe un intervalo de predicción que ofrece hasta 16 MPa de resistencia en 7 días, pero también se desconoce de la robustez del modelo con la finalidad de poder reducir un poco el intervalo.

3.2.5. Interacción de los factores

Un esquema de las interacciones entre factores ofrece un complemento ante el análisis del comportamiento.

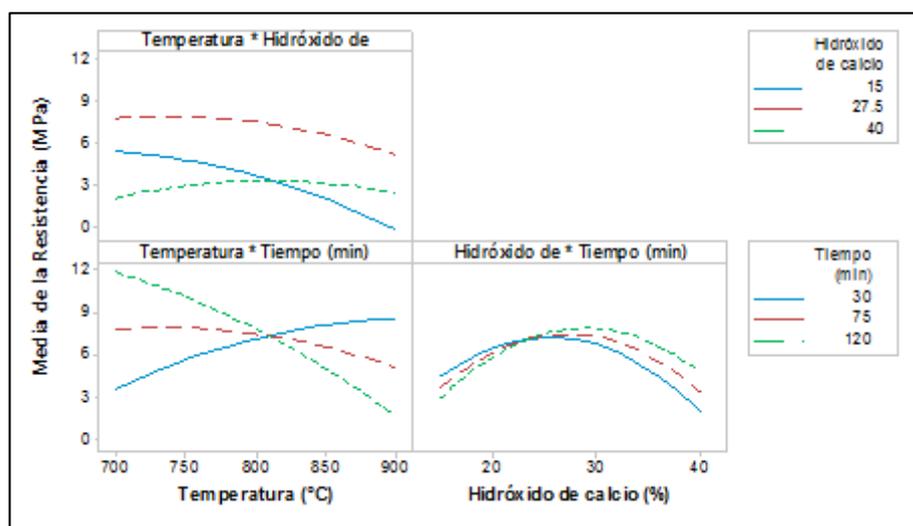


Figura 3.9 Gráfico de interacción entre factores.

Fuente: Chang, R., 2017.

Cada gráfico muestra las interacciones entre dos factores y su comportamiento respuesta. Las líneas cruzadas indican relación entre un factor y la resistencia a la compresión dependiendo del valor del factor que cruza.

Con esto, si calentamos la muestra a 120 minutos a una temperatura de 700 °C rinde la resistencia máxima a diferencia de calentar durante 30 minutos a la misma temperatura que ofrece la peor de las resistencias observadas. La relación entre en tiempo y el contenido de hidróxido de calcio presenta muy baja interacción manteniendo casi constante la resistencia independiente de la variación del tiempo. Así también existe una baja interacción entre mantener el contenido de calcio en 27.5 wt% y la temperatura, la resistencia permanece en un intervalo casi constante.

3.2.6. Contraste con reglamentos vigentes.

Actualmente el Ecuador cuenta con una normativa NTE INEN 2380 Cemento Hidráulico, Requisitos de Desempeño para Cementos Hidráulicos. Dicha normativa especifica múltiples requisitos físicos de rendimiento y explica las condiciones que debe cumplir el cemento de acuerdo con la aplicación que se le dé.

Al momento se generaliza la aplicación de los geopolímeros tomando como referencia que su utilización es para uso general

de la construcción. Se contrastan los resultados obtenidos con los valores normalizados.

Tabla XXI. Cuadro comparativo de resistencia a la compresión especificado por la norma INEN 2380 y el resultado pronosticado para geopolímeros.

Resistencia a la compresión, MPa, mínimo.	Cemento para la construcción general	Geopolímero pronosticado
7 días	20	12.49

Fuente: Chang, R., 2017.

De acuerdo con esto, un geopolímero alcanza hasta el 62% del requisito especificado por la norma.

3.3. Caracterización de geopolímeros

3.3.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico registra las variaciones de masa de una muestra en respuesta a la interacción con diferentes temperaturas. Con ellas es posible identificar posibles cambios físicos o químicos, transiciones cristalinas y demás (Ramachandran, n.d.).

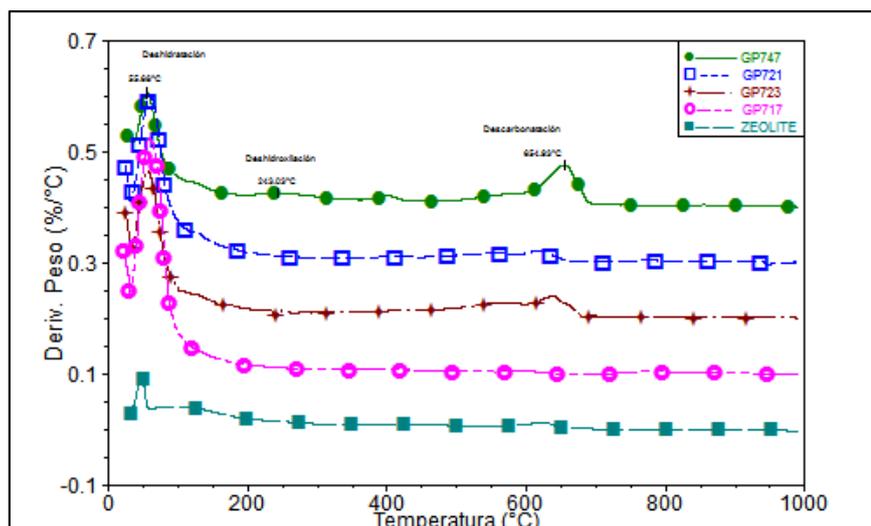


Figura 3.10 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 700 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.

Fuente: Chang, R., 2017.

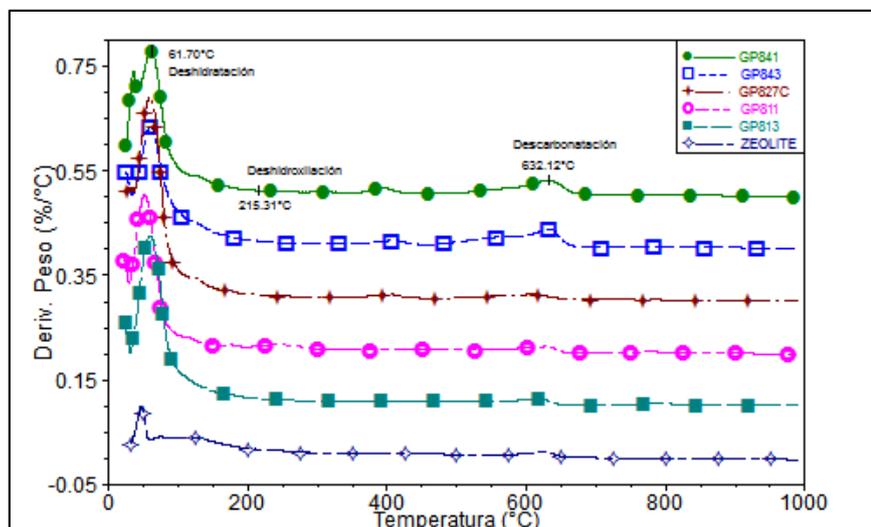


Figura 3.11 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 800 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.

Fuente: Chang, R., 2017.

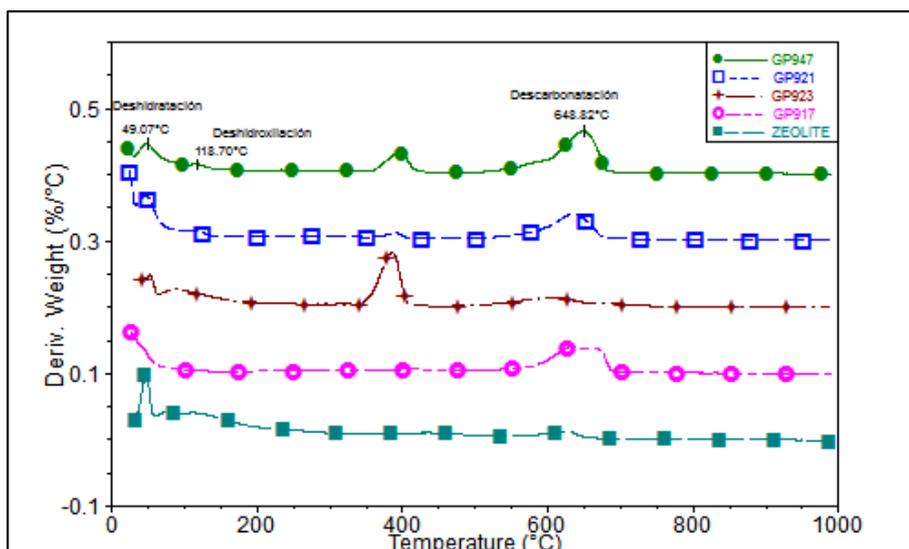


Figura 3.12 Gráfica del diferencial del análisis termogravimétrico para concreto de geopolímero activados a 900 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.

Fuente: Chang, R., 2017.

El diferencial termogravimétrico (DTG) muestra las pérdidas de masa de una muestra durante el calentamiento. La activación el concreto presenta su mayor pérdida de masa entre 600 y 700°C debido a la carbonatación posiblemente del carbonato de sodio y calcio en exceso contenido en el hormigón de geopolímero; esto es más evidente en respuesta al aumento del contenido de hidróxido de calcio añadido (Baykara et al., 2017).

Entre temperatura ambiente y 250°C se presenta la deshidratación de la muestra y la deshidroxilación de los componentes.

Comparando las 3 gráficas se observa que presentan bajos picos de descarbonatación aquellas muestras que tienen contenido de calcio en peso de zeolita entre 15 a 27.5% (GP721, GP827C y GP923.) posiblemente por una completa o alto grado de geopolimerización entre la zeolita, calcio y sodio. Esto concuerda con los resultados de resistencia a la compresión elevados.

El mismo equipo también realiza una calorimetría diferencial de barrido y no es más que el registro de la diferencia de calor entre una muestra y una especie de referencia en función del tiempo. Su representación, una curva gráfica del flujo de calor con respecto a la temperatura puede utilizarse para obtener las entalpías de transición de una fase a otra.

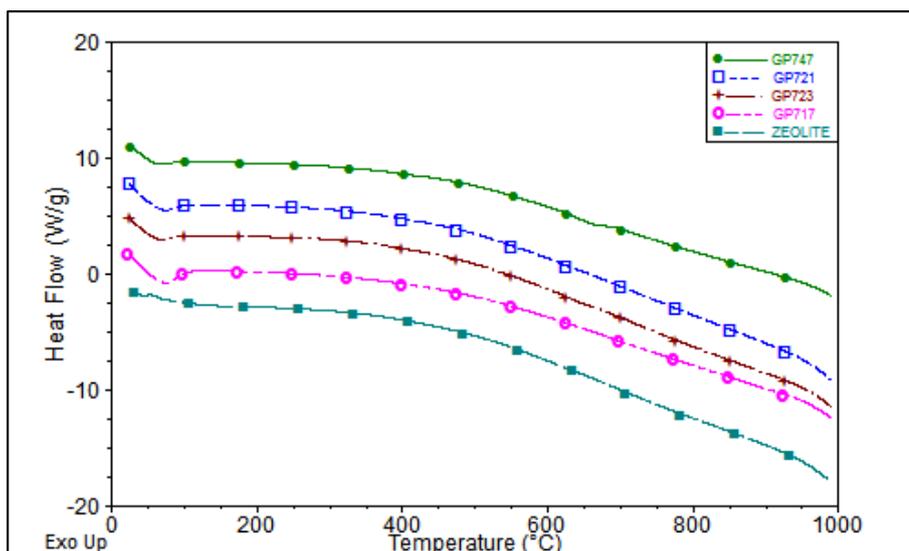


Figura 3.13 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 700 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.

Fuente: Chang, R., 2017.

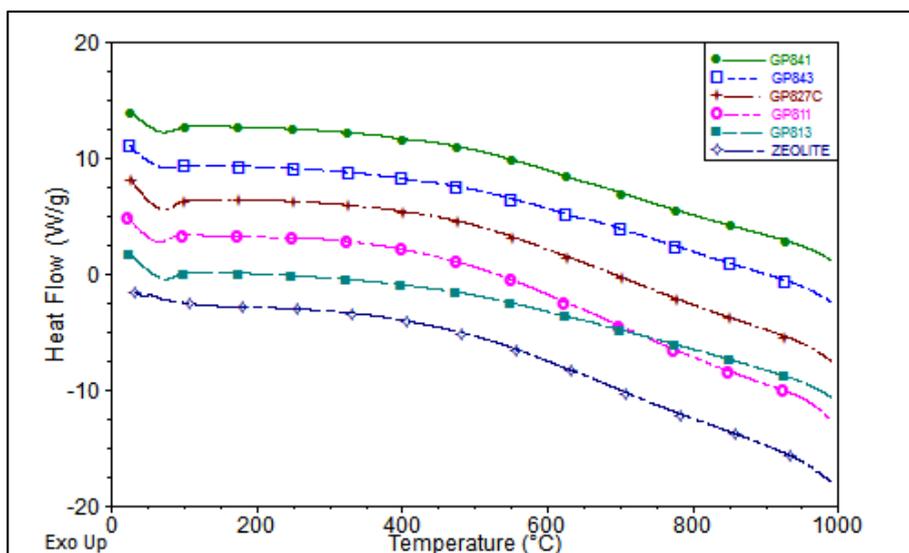


Figura 3.14 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 800 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio

Fuente: Chang, R., 2017.

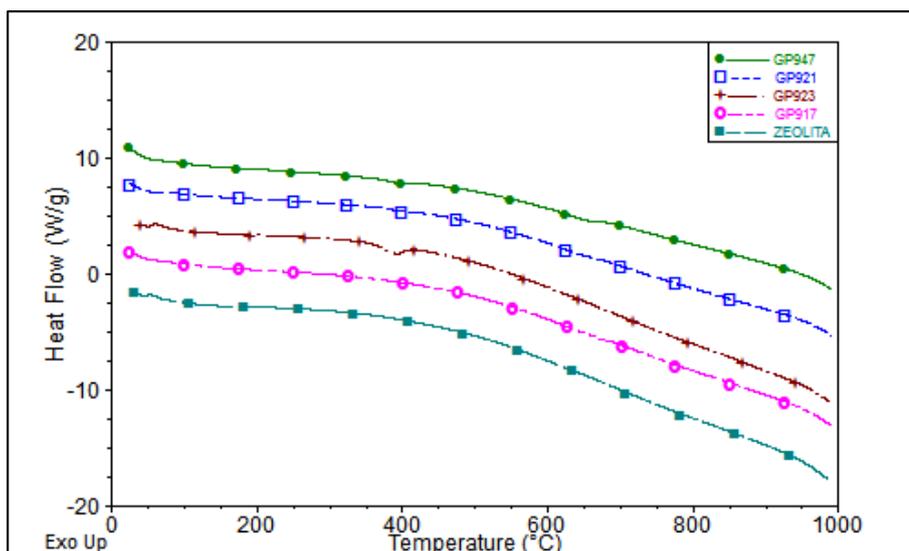


Figura 3.15 Curva DSC para concreto de geopolímero activados a 900 °C escalados en orden ascendente de acuerdo con el contenido de hidróxido de calcio.

Fuente: Chang, R., 2017.

Entre temperatura ambiente y 100°C se observa un pico descendiente típica de una reacción endotérmica producto de la deshidratación del material y otros leves entre 600 y 700°C idénticos que en los picos de DTG en los mismos intervalos; esto indica y confirma que la descarbonatación es un proceso que requiere de calor (endotérmico).

Más importante aún es no encontrar fuertes picos a altas temperaturas ya que indica la ausencia de algún proceso de oxidación, cristalización o fuerte descomposición. Esto determina que el geopolímero es estable a altas temperaturas.

3.3.2. Espectrofotometría de infrarrojos por la transformada de Fourier

La espectroscopia por infrarrojos se utiliza para obtener en términos generales una referencia de la composición de la muestra analizada. Esta tiene excitaciones del espectro infrarrojo a cierta longitud de onda dependiendo de cada enlace.

Cada una de las interacciones presenta un estímulo único a la exposición de una onda de infrarrojos. Una diferencia de una curva a otra implica un cambio en la estructura molecular.

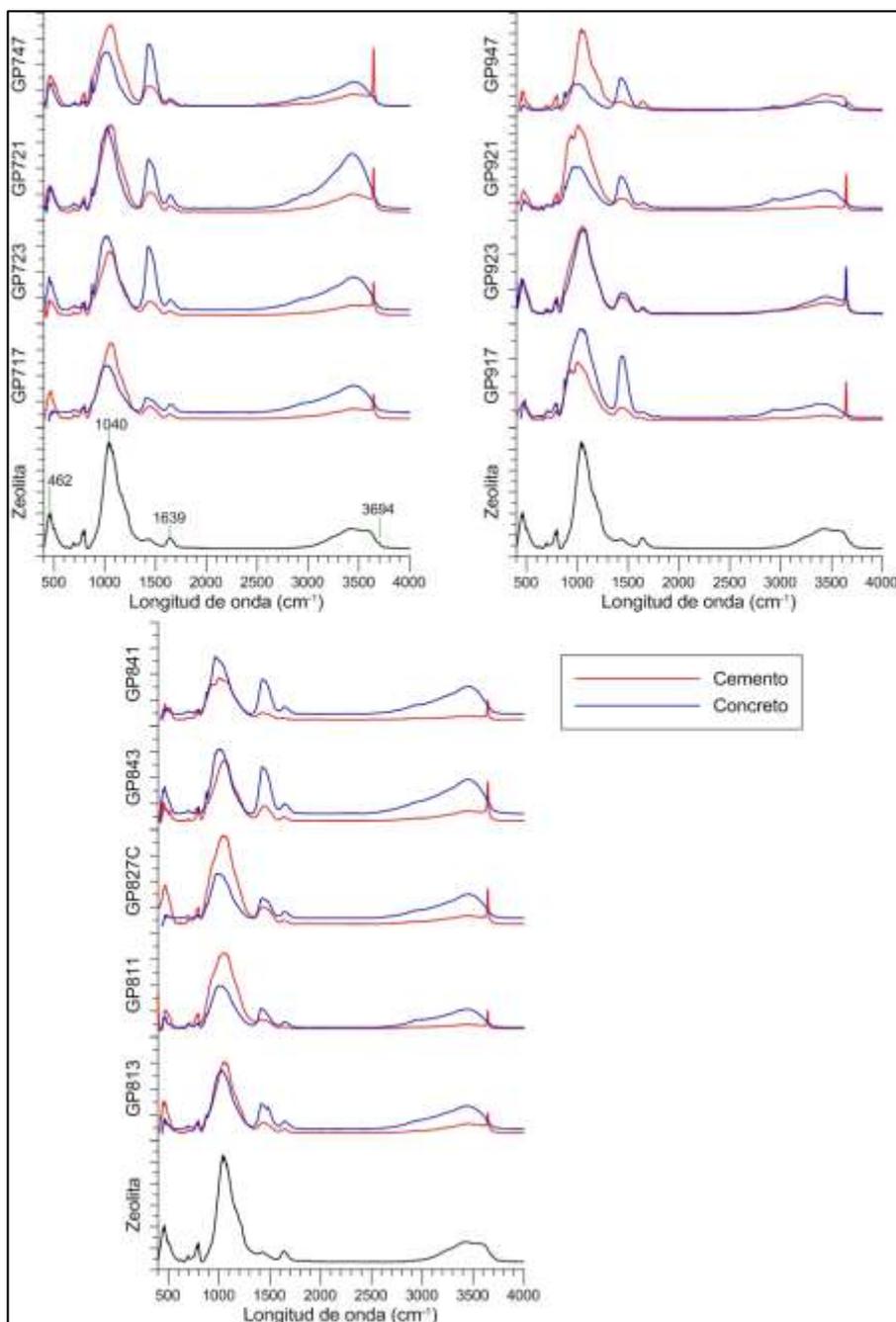


Figura 3.16 Espectro FTIR de materia prima, cemento y concreto de geopolímero en todas sus condiciones.

Fuente: Chang, R., 2017.

El espectro muestra la zeolita y los geopolímeros en sus dos estados, concreto y cemento. Las bandas de absorción en 462 y

1040 cm^{-1} corresponden a mordenita y los picos en 1639 y 3694 cm^{-1} corresponden a agua en la estructura de la zeolita y grupos oxidrilos (Baykara et al., 2017).

Las bandas características de la mordenita en los rangos de 3340 a 3660 característicos de los estiramientos de OH^- desaparecen casi en su totalidad durante la activación térmica y más evidente en activación a 900°C esto ocurre por el rompimiento de los enlaces de NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el paso a una descomposición en una fase amorfa, sílice y anortita como subproductos (Feng et al., 2012)

Luego de la elaboración del geopolímero en fase sólida o concreto de geopolímero regresan picos únicos en los mismos intervalos. Esto ocurre por la formación de cal viva al sobrepasar el punto de descomposición y vuelve a formar cal apagada o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en menor proporción a causa de la carbonatación del calcio o de sodio. Esto se ve reflejado en el incremento del pico en la banda de los 1400 cm^{-1} en los concretos de geopolímero gracias a la carbonatación del calcio en exceso y como es de esperar los picos son más intensos en la medida que aumenta la mezcla de calcio.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La zeolita, GP721, GP917 y GP723 fueron seleccionadas como materia prima, geopolímeros de resistencia alta, baja y media respectivamente para desarrollar una microscopía electrónica de barrido.

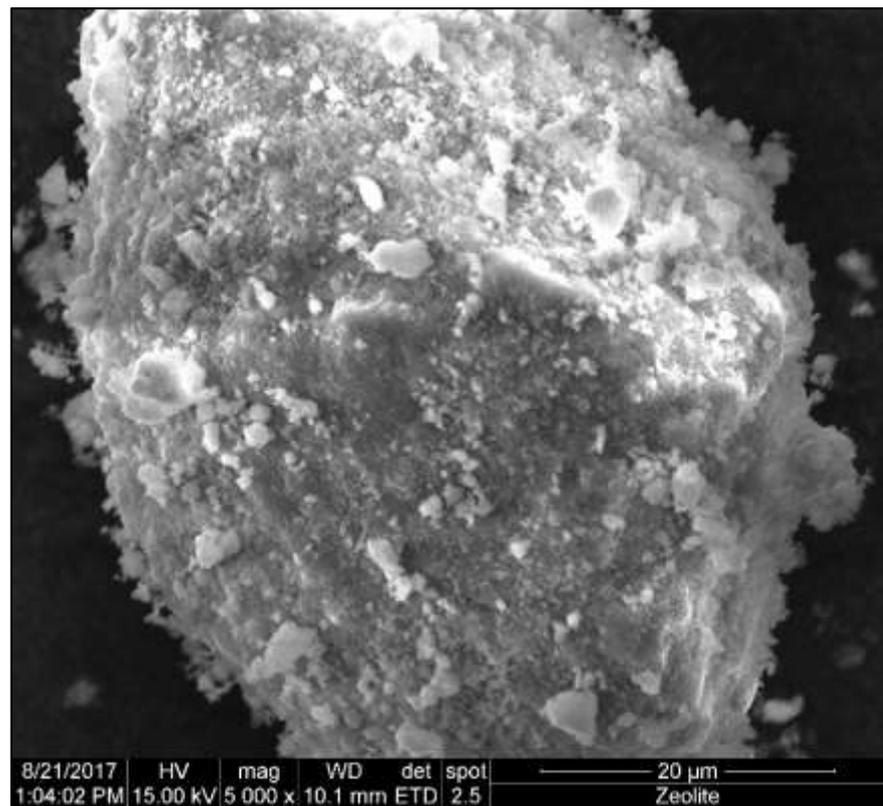


Figura 3.17 SEM de zeolita.
Fuente: Chang, R., 2017.

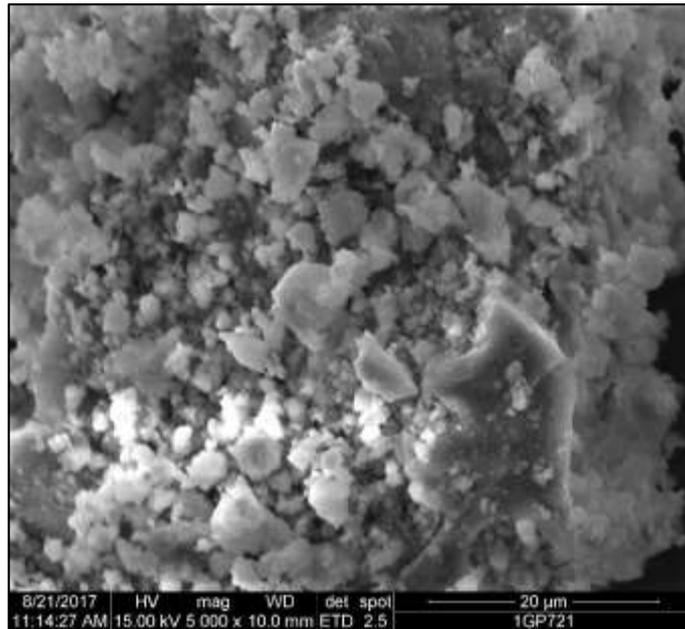


Figura 3.18 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 700°C, 27.5% de Ca(OH)_2 en 120 min.
Fuente: Chang, R., 2017.

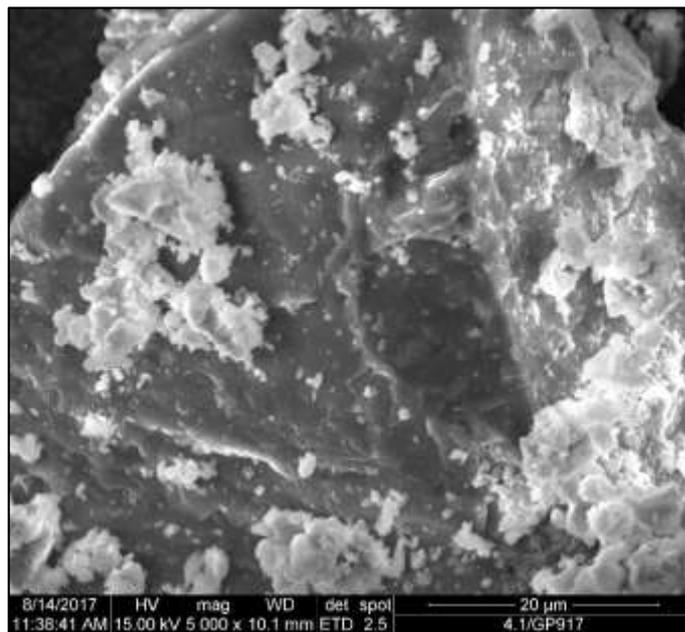


Figura 3.19 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 900°C, 15% de Ca(OH)_2 en 75 min.
Fuente: Chang, R., 2017.

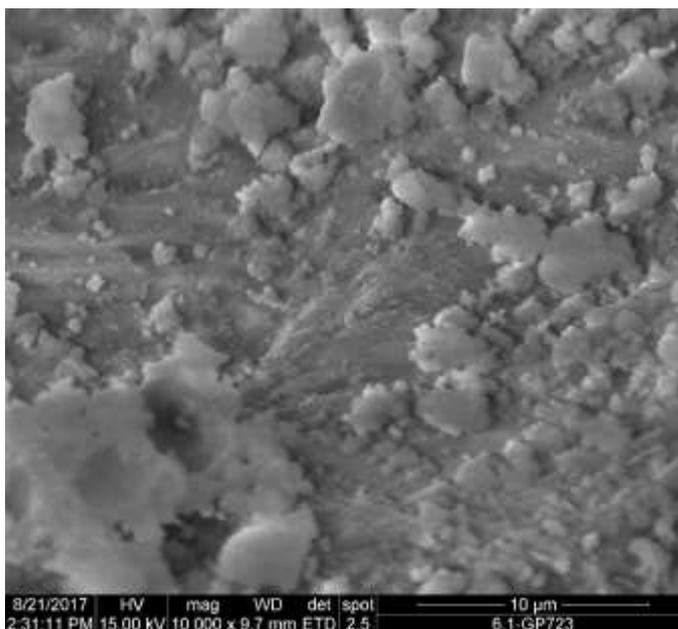


Figura 3.20 SEM de muestra de geopolímero activada térmicamente a 700°C, 27.5% de Ca(OH)₂ en 30 min.

Fuente: Chang, R., 2017.

La zeolita presenta una matriz de microestructura granular en contraste con los geopolímeros que poseen una matriz compacta de lustre ceroso y fractura subconcoidea típica de materiales ricos en silicio.

La primera muestra, GP721 con la mayor resistencia a la compresión, presenta una textura matriz cerosa homogénea en sus caras. La muestra GP917 presenta una matriz cerosa más definida con cierta transparencia a diferencia de la muestra GP723 que no presenta estas características. Las marcas blancas de cada una de las muestras explican la carbonatación en forma de eflorescencia por estar en contacto con el CO₂ del

ambiente. La textura no presenta poros sino una sola matriz sólida.

3.3.4. Comportamiento de la carbonatación

Del análisis termogravimétrico se estimaron las pérdidas de masa en los rangos de temperatura que ocurre la descarbonatación y se ejecuta un procedimiento similar a la optimización de parámetros para la resistencia a la compresión.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se realiza la síntesis de geopolímeros de zeolitas mediante activación térmica en medio alcalino de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH con una relación líquido/sólido = 0.5.

A pesar de lograr la síntesis de concreto de geopolímero no se logra cumplir con los parámetros mecánicos establecidos por la norma INEN 2380:2011. Se obtiene un máximo experimental de 11.9 MPa en contraste de la norma a 20 MPa a los 7 días.

El ajuste de una superficie de respuesta para optimizar el resultado nos deja un coeficiente de correlación ajustado del 90% aproximadamente con un pronóstico optimizado de 12.49 MPa con un intervalo de predicción del 95% que podría ofrecer hasta 16.61 MPa con un error estándar de ajuste de 1.12. Esto concluye con un modelo bien ajustado y próximo a la precisión.

El comportamiento de los factores con la respuesta explica que el tiempo de activación y la temperatura tienen un alto grado de significancia de obtención de la respuesta al demostrar que en medida que el tiempo y la temperatura aumenta y se reduce respectivamente produce impactos positivos en las

respuestas mientras que también se ve negativamente afectada al alejarse de una concentración aproximada de 27 % en peso de la zeolita.

El FTIR muestra una modificación en la estructura de la materia prima reduciendo los picos de excitación molecular característicos de la zeolita indicando que parte de esta reaccionó ante la activación para formar una estructura amorfa.

El análisis DTG muestra que las pérdidas de masa del hormigón de geopolímero ocurren en su mayoría en los intervalos de temperaturas de 600 a 700°C las cuales coinciden con el proceso de descarbonatación indicando un exceso de reactivo alcalino. Además, no se registra otro proceso de relevancia lo que indica que el hormigón de geopolímero es estable al ser sometido a elevadas temperaturas.

Pérdidas de masa del hormigón de geopolímero ocurren en su mayoría en los intervalos de temperaturas de 600 a 700°C. Coinciden con el proceso de descarbonatación por exceso de reactivo. No se registra otro proceso de relevancia; el geopolímero es estable a elevadas temperaturas.

Se predice que la configuración de parámetros óptima es de 24.85%wt Ca(OH)_2 con un tiempo de residencia de 120 minutos sometido a una temperatura de calentamiento de 700 grados Celsius.

RECOMENDACIONES

Si bien es cierto que un factor importante es la relación de líquido/sólido y, que la trabajabilidad del geopolímero con esta relación era pobre, no era objeto de estudio dicho factor por lo que se recomienda ampliar el campo de investigación de los geopolímeros de una parte en este y otros factores como la extensión de los días de curado.

Tres factores independientes y un factor respuesta involucran un polinomio de aproximación de 3 variables. Entre mayor sea el número de variables involucra mejor interpretación para la interacción entre los factores, pero se recomienda aumentar el número de experimentaciones en el diseño experimental o utilizar otro diseño experimental para realizar un contraste, realizar un análisis de robustez de acuerdo con los factores molestia tal como humedad, temperatura de curado, sensibilidad al nivel de pureza de los reactivos y una comprobación en laboratorio de los resultados pronosticados.

Se recomienda, al replicar este ensayo, realizar una conminución del material térmicamente activado con el propósito de aumentar la superficie específica de las partículas y el entorno de reacción sea mayor y exista homogeneidad de la misma.

Realizada esta investigación se recomienda profundizar la exploración y caracterización de los depósitos minerales de la Fm Cayo para conocer las reservas probables de esta.

ANEXOS

ANEXO A

MUESTRAS DE GEOPOLÍMERO EN DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA, TIEMPO DE ACTIVACIÓN Y CONTENIDO DE HIDRÓXIDO DE CALCIO

Figura A-1. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 700 °C, 27.5 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 120 minutos.



Figura A-2. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 15 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 30 minutos.



Figura A-3. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 900 °C, 40 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

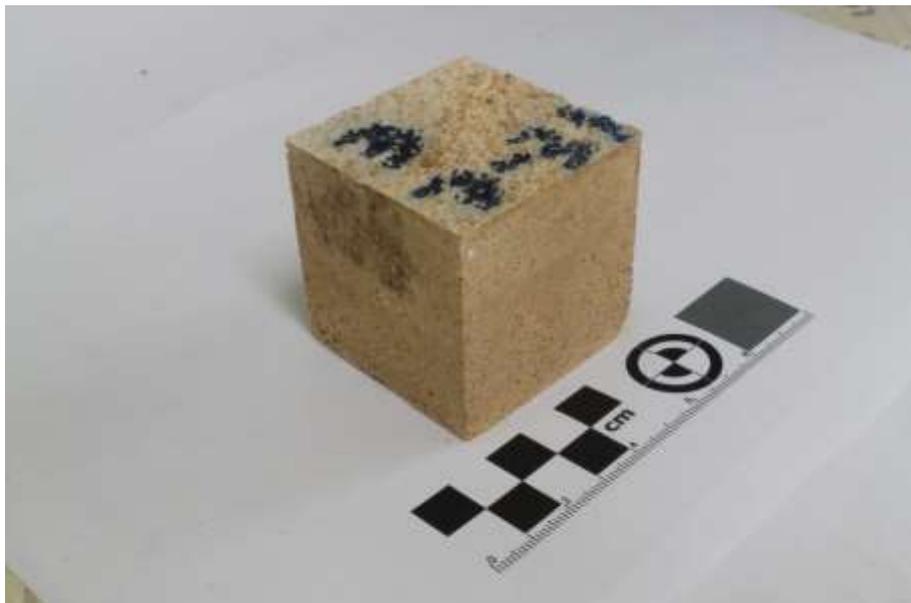


Figura A-4. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 900 °C, 15 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

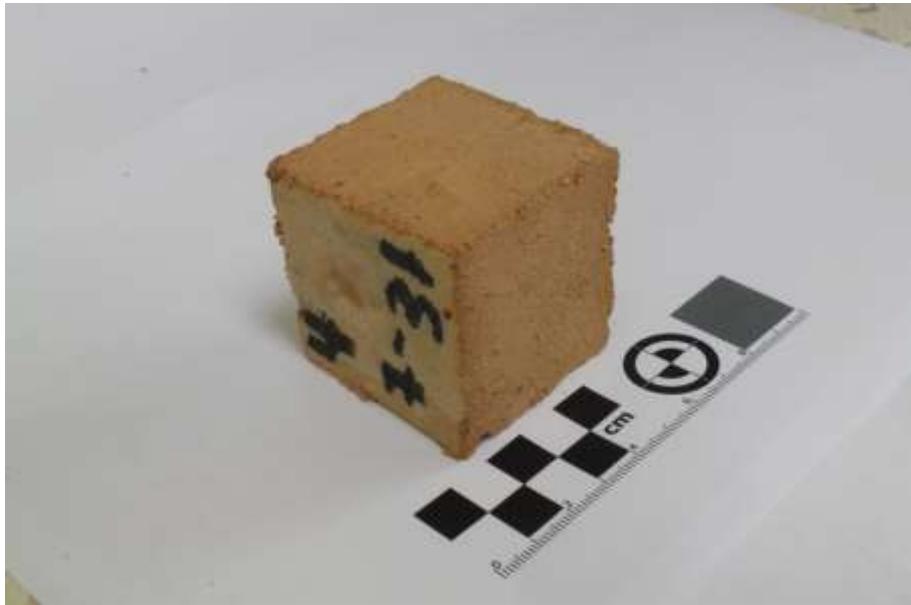


Figura A-5. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 700 °C, 40 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

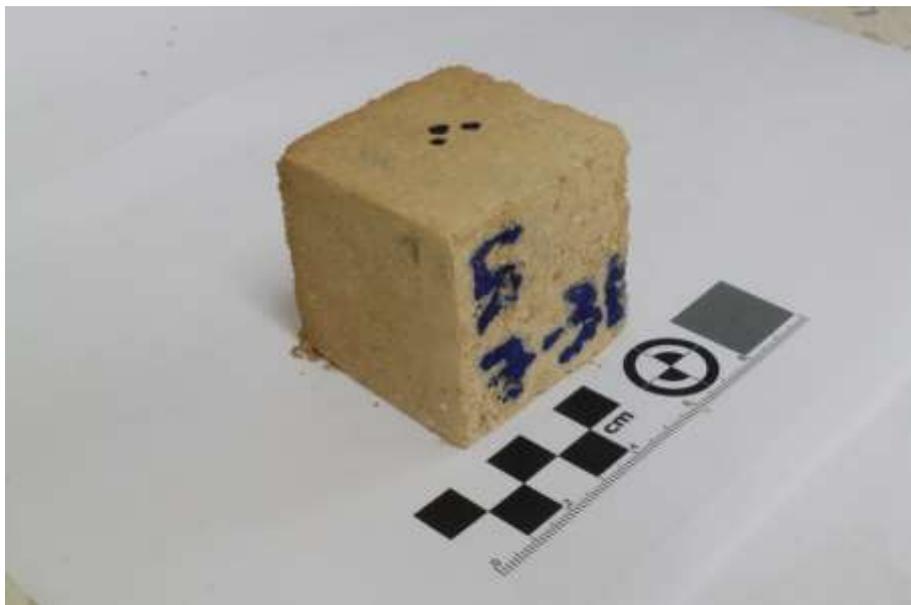


Figura A-6. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 700 °C, 27.5 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 30 minutos.



Figura A-7. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 40 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 120 minutos.

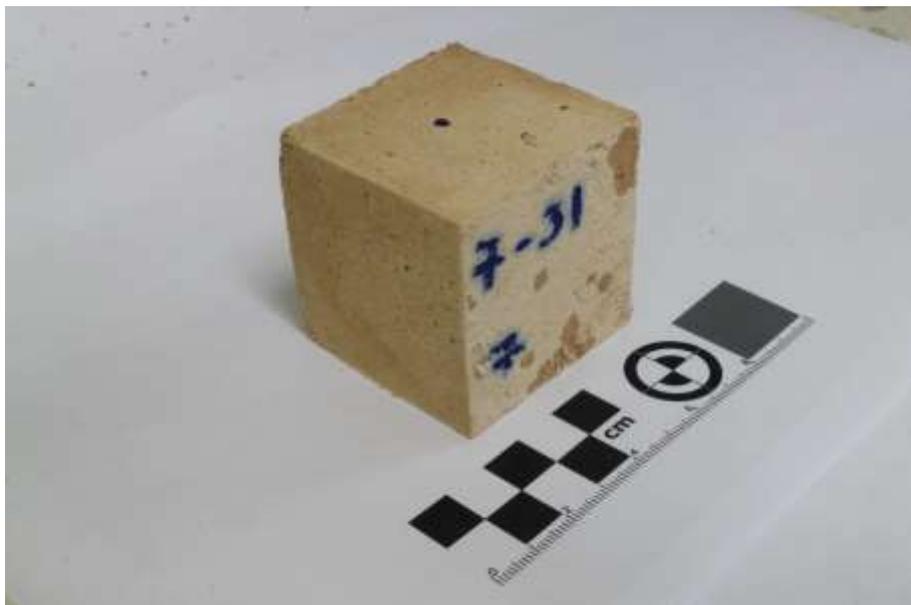


Figura A-8. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 27.5 wt% contenido de Ca(OH)_2 , y tiempo de activación de 75 minutos.

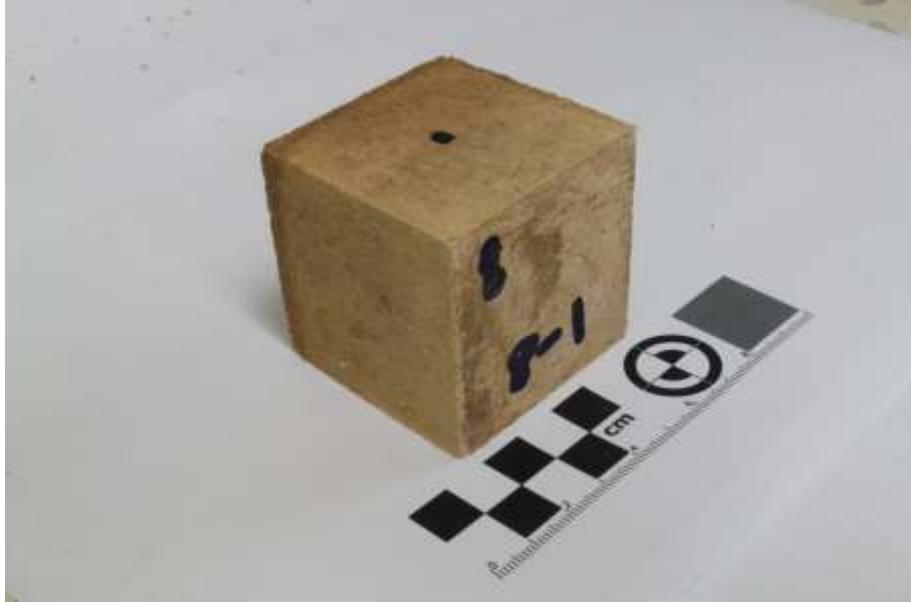


Figura A-9. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 900 °C, 27.5 wt% contenido de Ca(OH)_2 , y tiempo de activación de 120 minutos.

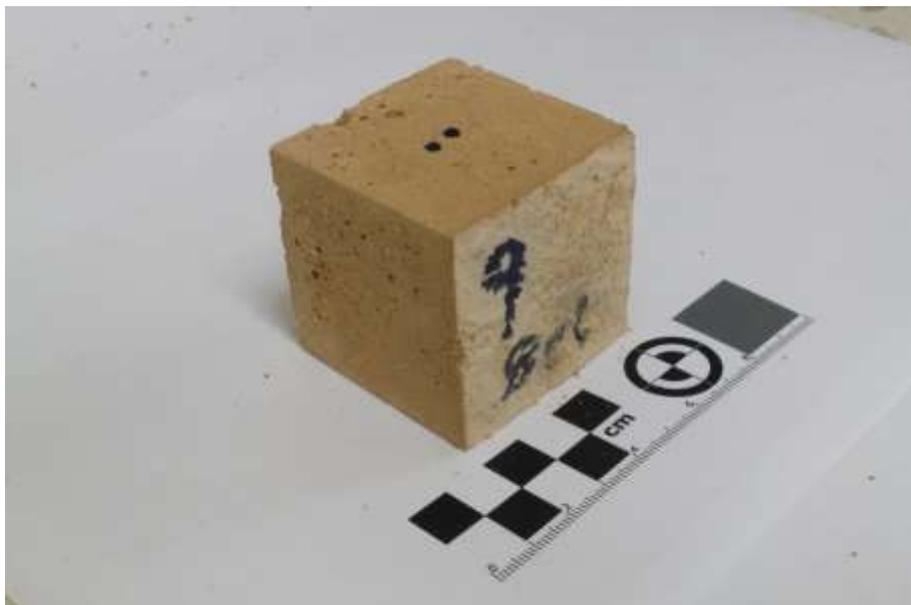


Figura A-10. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 27.5 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

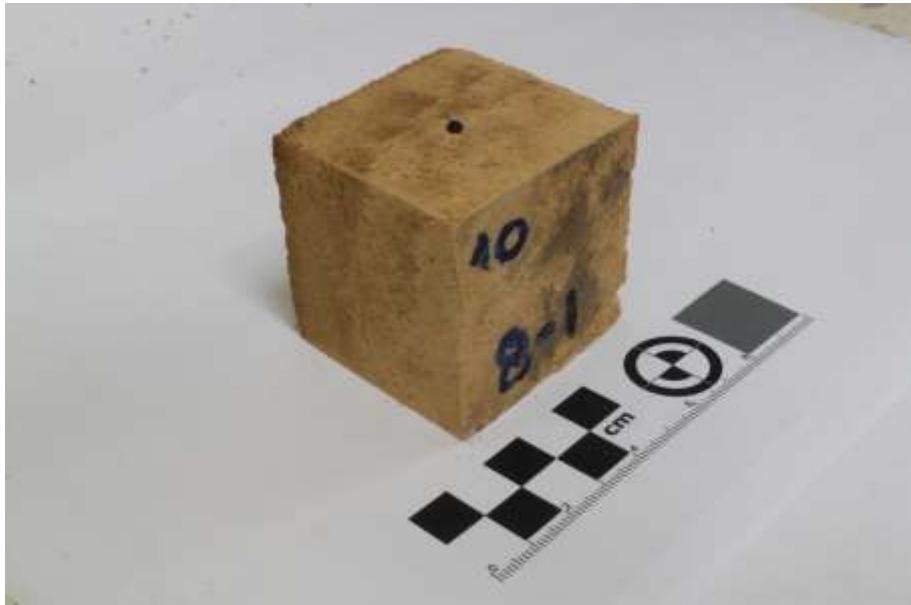


Figura A-11. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 27.5 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

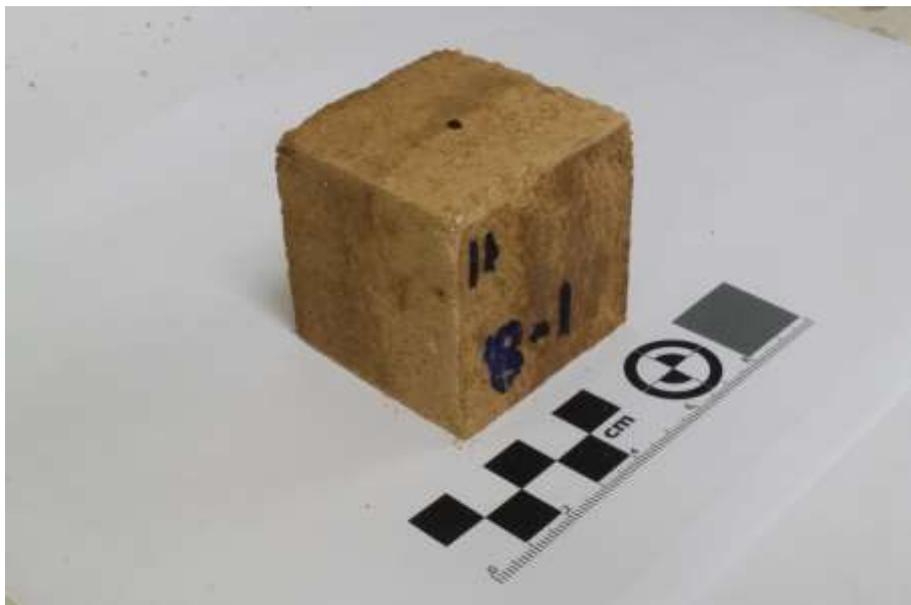


Figura A-12. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 15 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 120 minutos.

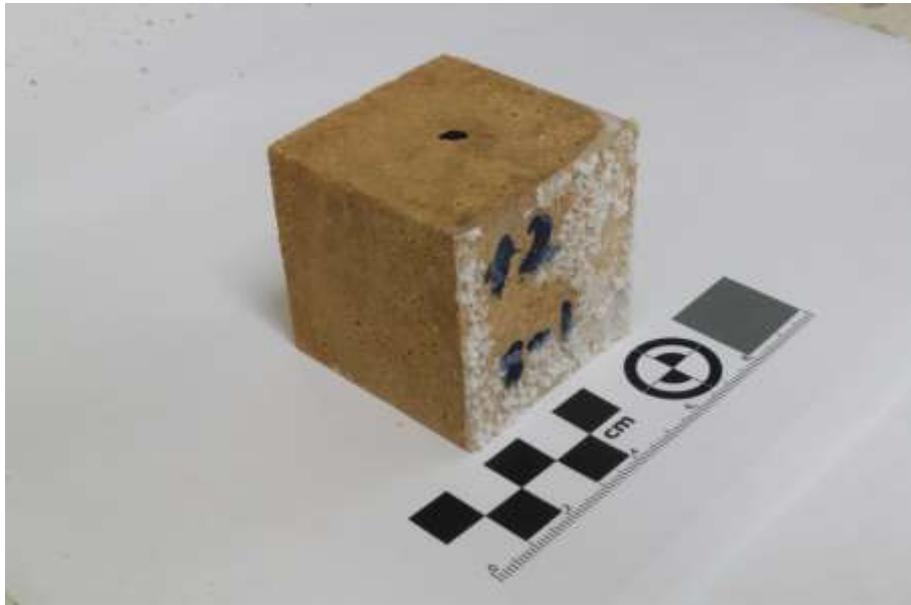


Figura A-13. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 700 °C, 15 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 75 minutos.

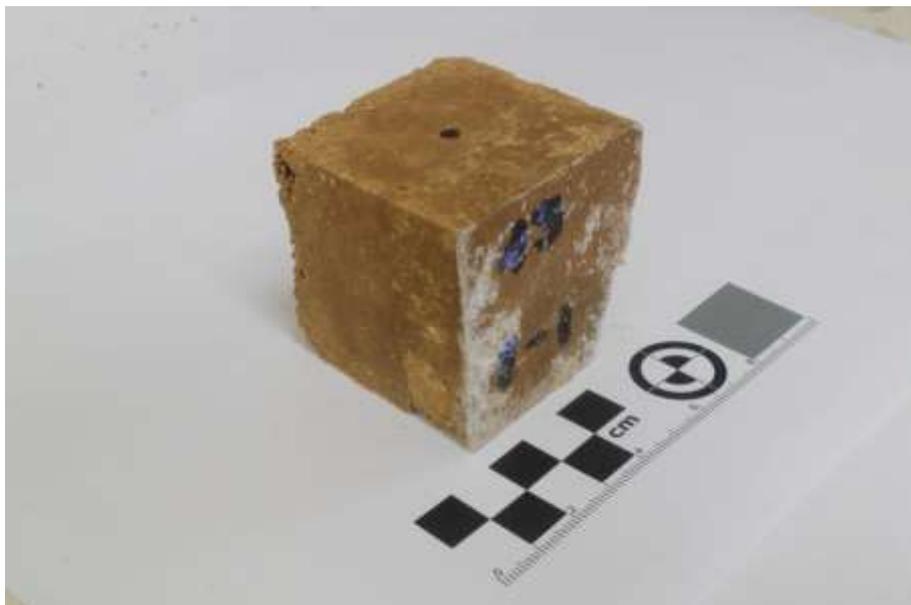
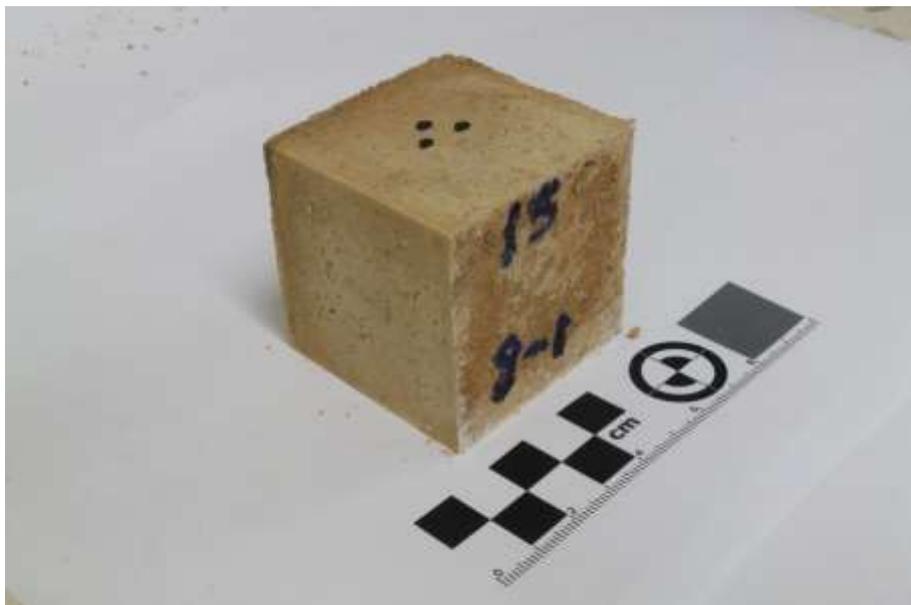


Figura A-14. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 800 °C, 40 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 30 minutos.



Figura A-15. Concreto de geopolímero en cubos de 5 cm de arista. Condiciones: Temperatura de 900 °C, 27.5 wt% contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y tiempo de activación de 30 minutos.



BIBLIOGRAFÍA

Auerbach, M. (2003). *Zeolite Science and Technology* (1st ed.). New York: MARCELD EKKEIRNC.

Banco Mundial. (2017). Emisiones de CO₂ (kt). Retrieved from <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?end=2013&start=1960>

Baykara, H., Cornejo, M. H., Murillo, R., Gavilanes, A., Paredes, C., & Elsen, J. (2017). Preparation, characterization and reaction kinetics of green cement: Ecuadorian natural mordenite-based geopolymers. *Materials and Structures*, *50*(3), 188. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1057-z>

Feng, D., Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2012). Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, *95*(2), 565–572. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>

Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2009a). 6 – Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers. In *Geopolymers* (pp. 89–117). <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.89>

Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2009b). 9 – Chemical durability of geopolymers. In *Geopolymers* (pp. 167–193). <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.167>

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J. Y., & Martín, A. (2008). New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3308–3314. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02625.x>

Gottardi, G., & Galli, E. (1985). *Natural Zeolites*. (H. Goresy & T. W von Engelhardt, Eds.), *Soil Science* (Vol. 18). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5>

Hajimohammadi, A., & van Deventer, J. S. J. (2017). Characterisation of One-Part Geopolymer Binders Made from Fly Ash. *Waste and Biomass Valorization*, 8(1), 225–233. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9582-5>

Hewlett, P. C., Bensted, J., Blezard, R. G., Brown, B., Capmas, A., Edmeades, R. M., ... Sims, I. (2004). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. In Peter C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th ed., p. 1092). Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK: Butterworth-Heinemann. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750662567>

INECYC, I. ecuatoriano del cemento y del hormigón –. (2016). INSTITUTO ECUATORIANO DEL CEMENTO Y DEL HORMIGÓN – INECYC. Retrieved from <http://www.inecyc.org.ec/consumo-cemento-gris-per-capita/>

Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 652(1–2), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>

Machiels, L., Garcés, D., Snellings, R., Vilema, W., Morante, F., Paredes, C., & Elsen, J. (2014). Zeolite occurrence and genesis in the Late-Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador: Evidence for zeolite formation in cooling marine pyroclastic flow deposits. *Applied Clay Science*, 87, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.018>

Machiels, L., Morante, F., Snellings, R., Calvo, B., Canoira, L., Paredes, C., & Elsen, J. (2008). Zeolite mineralogy of the Cayo formation in Guayaquil, Ecuador. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.012>

Machiels, L., Snellings, R., Morante, F., Elsen, J., & Paredes, C. (2006). Mineralogía Cuantitativa de los Depósitos de Zeolitas en la Costa del Ecuador. *Revista Tecnológica*, 19(1), 41–48. Retrieved from <http://learningobjects2006.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/199>

Montgomery, D. C. (2012). *Design and Analysis of Experiments Eighth Edition. Design* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1198/tech.2006.s372>

Nematollahi, B., Sanjayan, J., & Shaikh, F. U. A. (2015). Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. *Ceramics International*, 41(4), 5696–5704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.154>

Nikolov, A., Rostovsky, I., & Nugteren, H. (2017). Geopolymer materials based on natural zeolite. *Case Studies in Construction Materials*, 6(August 2016), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.001>

Nuñez del Arco, E., & Dugas, F. (1986). *Guía Geológica del Sur Oeste de la Costa Ecuatoriana*. Escuela Superior Politécnica del Litoral.

Peng, M. X., Wang, Z. H., Shen, S. H., & Xiao, Q. G. (2015). Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali. *Materials and Structures*, 48(3), 699–708. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0350-3>

Poole, C., & Priyatama, H. (2001). Natural and synthetic zeolites; a review. *Leeds University Mining Association Journal 2001*, 117.

Provis, J. L. (2014). Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, 47(1–2), 11–25. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>

Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2009). 1 – Introduction to geopolymers. In *Geopolymers* (pp. 1–11). <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1>

Ramachandran, V. S. (n.d.). *Thermal Analysis*, 127–173.

Rickard, W. D. A., Borstel, C. D., & van Riessen, A. (2013). The effect of pre-treatment on the thermal performance of fly ash geopolymers. *Thermochimica Acta*, 573, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.09.030>

Rickard, W. D. A., & van Riessen, A. (2014). Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire. *Cement and Concrete Composites*, 48, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.002>

Robayo-Salazar, R. A., Rivera, J. F., & Mejía de Gutiérrez, R. (2017). Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. *Construction and Building Materials*, 149, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.122>

Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M., & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, 85, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>

Statpoint Technologies. (n.d.). STATGRAPHICS | Data Analysis Solutions. Retrieved from <http://www.statgraphics.com/>

Vásquez, A., Cárdenas, V., Robayo, R. A., & de Gutiérrez, R. M. (2016). Geopolymer based on concrete demolition waste. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1173–1179. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.03.029>

Vickers, L., Rickard, W. D. A., & van Riessen, A. (2014). Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers. *Thermochimica Acta*, 580, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.020>

Villa, C., Pecina, E. T., Torres, R., & Gómez, L. (2010). Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2084–2090. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052>

Roberto Javier Chang Silva, rojachan@espol.edu.ec