

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

**“Cementos Alcalinamente Activados a base de Zeolitas
naturales”**

PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentado por:

Carlos Parra Morán

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2011

AGRADECIMIENTO

A Dios, a mi Director de tesis y amigo el Ing. Javier Bermúdez, al Msc. Mauricio Cornejo por su invaluable guía a lo largo de este trabajo, al grupo de profesores que ayudaron de alguna forma a la culminación de esta tesis, a todo el personal del LEMAT y especialmente a mis padres por confiar en mí.

DEDICATORIA

EL PRESENTE TRABAJO ES
UN ESFUERZO DEDICADO A
MI FAMILIA, SIN ELLOS NO
HUBIERA SIDO POSIBLE
TERMINARLO.

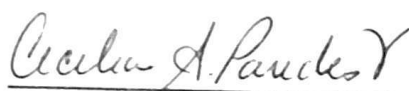
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Ing. Gustavo Guerrero M.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE



Ing. Javier Bermúdez R.
DIRECTOR DEL PROYECTO
DE GRADUACIÓN

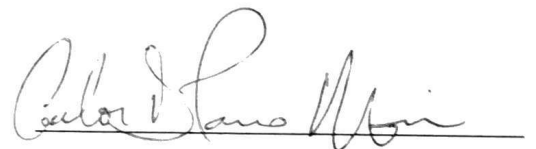


Dra. Cecilia Paredes V.
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carlos Daniel Parra Morán', written over a horizontal line.

Carlos Daniel Parra Morán

RESUMEN

Un cemento es una sustancia que se fragua y endurece de forma independiente, y actúa como un aglutinante de ciertos materiales para formar el concreto. El bajo costo y amplia disponibilidad de la piedra caliza, arcilla y otros materiales de origen natural hizo del Cemento Portland uno de los materiales para la construcción de más bajo costo en el mercado. Puesto que es el ingrediente básico de otros materiales de construcción como el hormigón, mortero, estuco y la mayoría de la lechada también es el aglutinante más común en todo el mundo.

Sin embargo, existe la necesidad de sustituir el Cemento Portland, debido al impacto ambiental en todas las etapas de su proceso de producción. El problema ambiental más importante que enfrenta la industria del cemento hoy en día son las emisiones atmosféricas las emisiones de gases de efecto invernadero, las dioxinas, NO_x, SO₂, y material particulado, [1]. "La regla de oro es que por cada tonelada de cemento fabricado, una tonelada de CO₂ es producida". [2-3].

Diferentes soluciones han sido presentadas como la combinación de cemento Portland y material puzolánico, o la optimización de la resistencia a la compresión del cemento Portland. Sin embargo, estas no reemplazan la fuente de las emisiones que es el proceso de producción en sí.

Investigaciones recientes muestran una fuerte tendencia hacia el uso de cementos activados alcalinamente o “geopolímeros” [5-6]. Estos se pueden obtener mediante la combinación de una fuerte solución alcalina (activador) y un material de alto contenido silíceo-aluminoso, obtenido de fuentes naturales tales como arcillas y zeolitas, o de fuentes artificiales, tales como escoria de alto horno o cenizas volantes. Estos tipos de aglutinantes en algunos casos no sólo cumplen con las propiedades del cemento Portland, sino que las superan.

El Grupo de Materiales, en el componente 6 del Programa VLIR-ESPOL, caracterizó un grupo de zeolitas. En el presente proyecto de graduación dos zeolitas de este grupo fueron utilizadas para formar los cementos alcalinos y una solución químicamente pura de hidróxido de sodio activó la reacción. Dos diferentes proporciones zeolita-activador (75-25% y 85-15%) se prepararon para formar las muestras para las pruebas de resistencia a la compresión, siguiendo los métodos estándar de la norma ASTM C109/C109M. Las mezclas fueron curadas durante 7, 14 y 28 días a 60 y 80 °C. Finalmente se llevaron a cabo pruebas de resistencia a la compresión y se tomaron muestras del material restante para su análisis mediante: Microscopía Electrónica de Barrido, Difractometría de Rayos X y Análisis Termogravimétrico con Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los resultados obtenidos sirvieron para entender mejor la activación de las zeolitas escogidas. Aunque no se pudo alcanzar la resistencia de compresión de los morteros de cemento Tipo IP, se pudo determinar que las zeolitas escogidas pueden ser activadas alcalinamente y a partir de los resultados del ensayo de compresión, que el mejor proporcionamiento fue el de 75-25%, el tiempo y temperatura de curado más apropiados fueron a 60°C durante 7 días. Además se determinaron formas de optimizar el proceso utilizando temperaturas de curado menores (40 °C) y un menor tamaño de grano al preparar las muestras. Con el fin de optimizar la resistencia a la compresión se deberá realizar un estudio variando la concentración y composición del activador alcalino, pues este es fundamental en el desarrollo de esta propiedad.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	II
ÍNDICE GENERAL	V
ABREVIATURAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
INTRODUCCIÒN	X
 CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL	4
1.1 Antecedentes y Justificación	4
1.2 Planteamiento del problema	7
1.3 Objetivos	9
1.4 Metodología del proyecto	10
 CAPÍTULO 2	
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1 Cemento Portland	13
2.2 La activación alcalina	16

2.3 La zeolita	22
2.4 Estado del arte del desarrollo de los cementos activados alcalinamente	32

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Trabajo de campo	40
3.2 Preparación de muestras	43
3.3 Ensayos de laboratorio.....	52
3.4 Equipos, materiales e insumos	62

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	70
4.1. Presentación e interpretación de resultados	70

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
---	----

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados
H	Horas
Km	Kilómetros
M	Metros
Min	Minutos
m ³	Metros cúbicos
f'c	Esfuerzo de ruptura
um	Micrómetros
uL	Microlitros
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
SEM	Scanning Electronic Microscope
DRX	Difractometría de Rayos X
XRD	X Ray Diffraction
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
SDC	Scanning Differential Calorimetry
CDS	Calorimetría Diferencial Simultanea
ASTM	American Standard for Testing Materials

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 Metodología de la tesis	10
Figura 2.1 Mecanismo de reacción de Deventer.....	17
Figura 2.2 Diagrama de formación de zeolitas en la naturaleza	20
Figura 2.3 Clasificación algunas zeolitas.....	22
Figura 2.4 Estructura de zeolita A.....	23
Figura 4.1 Calorimetría diferencial de barrido del cemento Portland...	78
Figura 4.2 Calorimetría diferencial de barrido del cemento Portland mostrando calcita.....	79
Figura 4.3 Superposición de curvas de flujo de calor.....	80
Figura 4.5 DRX de zeolita 1 sin tratar.....	84
Figura 4.6 DRX de zeolita 2 sin tratar.....	84
Figura 4.7 DRX de muestra de ruptura de cubo Z2_75%_60C_7d.....	85
Figura 4.8 MEB Z1 sin tratar a 3000x.....	86
Figura 4.9 MEB Z2 sin tratar a 3000x.....	86
Figura 4.10 MEB Z2_75%_80C_7d a 3000x.....	87
Figura 4.11 MEB Z2_75%_60C_7d a 4000x.....	87
Figura 4.12 MEB Z1_85%_60C_7d a 3000x.....	88
Figura 4.13 Espectrometría Infrarroja Z2 sin tratar.....	90
Figura 4.14 Espectrometría Infrarroja Z1 sin tratar.....	90
Figura 4.15 Espectrometría Infrarroja Z2_75%_60C_7d.....	91
Figura 4.16 Espectrometría Infrarroja Z1_85%_60C_7d.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Composición mineralógica de las zeolitas naturales.....	4
Tabla 2 Densidades del cemento Portland, zeolita 1 y zeolita 2	6
Tabla 3 Características de la zeolita.....	24
Tabla 4 Coordenadas UTM de los yacimientos de zeolita.....	39
Tabla 5 Tamaño de partícula por tamiz.....	45
Tabla 6 Proporcionamiento de zeolita 1.....	46
Tabla 7 Proporcionamiento de zeolita 2.....	47
Tabla 8 Tabla de correlaciones de espectroscopía infrarroja.....	64
Tabla 9 Tabla de resultados de compresión de cubos de mortero de cemento Portland curados en humedo 7 y 14 días.....	71
Tabla 10 Tabla de resultados de compresión de cubos de mortero de zeolita activada curada 7 días.....	71
Tabla 11 Tabla de resultados de compresión de cubos de mortero de zeolita activada curada 14 días.....	72
Tabla 12 Tabla de resultados de compresión de cubos de mortero de zeolita activada curada 28 días.....	72
Tabla 13 Muestras de cubos de morteros de zeolita activada que seran analizados.....	76
Tabla 14 Resultados de análisis cualitativo de DRX.....	81

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo trata de la obtención de cementos activados alcalínamente a partir de zeolitas de la costa ecuatoriana, con el fin de encontrar un material alternativo al cemento Portland, que actualmente presenta un alto impacto ambiental debido principalmente a las emisiones durante su proceso de producción. Estas incluyen la contaminación del aire por emisiones en forma de polvo, emisiones de gases debido a la calcinación de las materias primas y combustibles fósiles, entre otros. La producción de hormigón libera tanto CO_2 al ambiente no sólo porque la fabricación de cemento Portland requiere cantidades significativas de energía, que normalmente se logran utilizando los combustibles fósiles. Sino también porque la reacción clave es en sí la ruptura de carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. Alrededor del 65% del dióxido de carbono liberado proviene de la descomposición de la piedra caliza. Además se estima que con el crecimiento demográfico y la industrialización, la contaminación generada por la producción de cemento en unos pocos años representará el 17% de las emisiones mundiales de CO_2 (en el 2007 llegó al 7%) [1, 4].

Las zeolitas, previamente estudiadas y caracterizadas encontradas en cierta región de la costa ecuatoriana, son minerales aún ampliamente

explotados que han probado ser potenciales fuentes de materia prima para la formación de cementos por medio del proceso de activación alcalina. Se estima que la producción de cemento por medio de la activación alcalina podría resultar en una disminución del 86% de las emisiones de CO₂ por cada tonelada de Concreto. [7].

La optimización de las condiciones de curado y mezcla del aglutinante formado por el proceso de activación alcalina puede resultar en un material cementante de mayor o igual resistencia mecánica que el cemento Portland. Su disponibilidad y bajo nivel de emisiones contaminantes puede constituirlo en una alternativa ante dicho material. El reto está en optimizar una mezcla para la obtención de resistencias de compresión superiores a las del cemento tipo IP, a través de la optimización de la materia prima, solución activadora, proceso de mezcla y proceso de curado.

La metodología utilizada en el presente trabajo requiere de una recopilación bibliográfica referente al tema para la formación del marco teórico; un trabajo de campo que comprende la recolección de la zeolita; el diseño experimental de tipo factorial; los procedimientos experimentales, que dentro de lo posible se los realiza acorde a normas

ASTM; y el análisis de resultados con el fin de optimizar la obtención del cemento alcalinamente activado.

En el primer capítulo se describen los antecedentes del presente trabajo, se incluyen resultados que demuestran la afinidad de las zeolitas a la activación alcalina y se plantea el problema del uso del cemento Portland. En el siguiente capítulo se presenta información teórica y el estado de arte para el entendimiento y justificación del proyecto. El tercer capítulo describe el procedimiento experimental. Este inicia con el trabajo de campo, los procesos de preparación de la materia prima, la formación de los cubos y los posteriores ensayos como el de resistencia a la compresión y análisis de las muestras restantes. El capítulo 4 presenta los resultados de los mencionados análisis y su interpretación. Finalmente en último capítulo se enumeran las conclusiones y recomendaciones en base a los resultados obtenidos en el presente proyecto de tesis.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL

1.1 Antecedentes y Justificación.

Este trabajo de investigación es parte de un grupo de proyectos de graduación del Área de Materiales y Procesos de Transformación de la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). En éste se examinan las variaciones en las propiedades físico-mecánicas y mineralógicas, así como los cambios micro-estructurales de dos tipos de zeolita, previamente caracterizadas, al ser activadas alcalinamente para producir un material cementante, de propiedades similares a las del cemento tipo Portland.

Además de este “geo-cemento”, término utilizado para materiales cementantes hechos a partir de materiales inorgánicos provenientes

de fuentes naturales, otras aplicaciones son investigadas a la par y buscan optimizar el uso de recursos ecuatorianos.

Este grupo de zeolitas fue estudiado en el año 2007 como parte de la tesis de graduación como Ingeniero Mecánico del Señor Xavier Briz Quintero (11), de la ESPOL. Los datos obtenidos en la tesis del Ing. Briz serán utilizados como fuente de consulta en el presente trabajo y se presentan a continuación.

**TABLA 1 COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS ZEOLITAS
NATURALES ZEO1 Y ZEO2**

Muestra	Fases mayores	% de presencia	Fases menores	% de presencia	Trazas
ZEO 1	Cuarzo	50 – 55 %	Feldespatos	< 5 %	Heulandita
	Mordenita	45 – 50 %			
ZEO 2	Clinoptilolita	30 – 35 %	Feldespatos	5 – 15 %	
	Heulandita	35 – 40 %	Esmectita	15 – 20 %	
	<i>Cuarzo</i>	<i>15 – 20 %</i>			

Fuente: Tesis de grado Ingeniero de Minas “Xavier Briz 2007”

Del análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB), se observó que la muestra Zeo 1 presenta una estructura más homogénea que la Zeo 2 y prácticamente solo está compuesta de cuarzo y modernita, aunque también se pudieron apreciar escasos cristales de heulandita - clinoptilolita . En cambio la estructura

observada en la Zeo 2 tiene distinta composición en los materiales silíceo-aluminosos y tiene formas con tendencias más redondeadas en los cuarzos y feldespatos. Estos últimos rodeados en una masa de esmectitas y zeolitas. La composición observada es próxima a la ya definida por otras técnicas, zeolitas (heulandita y clinoptilolita), cuarzo y otros componentes minoritarios. Las estructuras observadas nos indican el bajo grado de cristalinidad de estas muestras.

Adicionalmente, en el año 2008 se realizó la tesis de grado previo al título de ingeniero mecánico del Señor Walter Correa González, estudiante de la ESPOL. La misma fuente de zeolitas fue utilizada para analizar el efecto del grado de amorfización por medio de tratamientos termo-mecánicos sobre la resistencia a la compresión y su aplicación como puzolanas (10). En dicho trabajo se determinó la densidad de las zeolitas, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2. Los datos fueron obtenidos de acuerdo a la norma ASTM C 188-95, debido a la falta de una normativa para ensayos en cementos a base de zeolitas. La densidad de los materiales se la expresa como la masa por unidad de volumen. Estos datos serán utilizados posteriormente para el proporcionamiento de las mezclas en el presente proyecto de tesis.

TABLA 2 DENSIDADES: CEMENTO PORTLAND 1 - ZEO 1 - ZEO 2

Material	Densidad (g/cm³)
Cemento tipo 1	3,14
Zeo 1	2,29
Zeo 2	2,18

Fuente: Tesis de grado Ingeniero Mecánico "Walter Correa 2008

1.2 Planteamiento del Problema

El concreto hecho a partir del cemento tipo Portland es el material de construcción más utilizado en la actualidad principalmente por su relación costo-beneficio, en lo que se refiere a resistencia a la compresión. Su fabricación implica procesos de calcinación de materia prima y uso de combustibles, los cuales liberan aproximadamente 900 kg de dióxido de carbono por cada 1000 kg de cemento producidos. Así mismo, dicha cantidad de cemento demanda el uso de 1693 kg de agua y 4.798 MJ en recursos energéticos (9). Por ello, se busca reemplazar este cemento por uno con menor impacto ambiental.

Existen diversos estudios en el desarrollo de los cementos activados alcalinamente, término utilizado comúnmente pero un tanto controversial debido a que el mismo cemento Portland también puede ser activado en un ambiente alcalino, por ello a veces se prefiere el nombre de geo-polímeros, éstos buscan convertirse en materiales eco-

amigables. Los geo-polímeros pueden obtenerse combinando una disolución fuertemente alcalina (activador) y un material rico en aluminio y sílice, de fuentes naturales como arcillas o zeolitas, o de fuentes artificiales como escoria de alto horno o cenizas volantes. En ciertos casos estos cementos no solo igualan las propiedades del cemento Portland sino que las superan. Además, existen otras ventajas para su uso como el ahorro energético en su producción en comparación al Portland, pues su fuente de aluminio y sílice suele requerir de muy poca energía o es un subproducto industrial en el caso de los desechos industriales sólidos, y la disminución en la contaminación pues la producción del cemento Portland representa en la actualidad casi el 10% de las emisiones de dióxido de carbono en el mundo (1).

La ESPOL, a través de este proyecto, busca fomentar la utilización de recursos ecuatorianos no explotados, como son los dos tipos de zeolita que se utilizan provenientes de yacimientos en las provincias costeras de Santa Elena, Guayas y Manabí. Siendo esta una solución viable a la búsqueda de un cemento alternativo pues estos materiales no metálicos ya han sido evaluados y poseen distintas propiedades entre las que se encuentra su capacidad de convertirse en un material cementante.

Si bien existen múltiples estudios para que estos aglutinantes sean viables, el primer inconveniente que surge es la falta de una normativa para cementos alcalinos, por ello se utilizarán las normas relacionadas al cemento Portland. Además, se requiere de mayor investigación que nos permita predecir el rendimiento del cemento, la reactividad y mecanismos de reacción y finalmente información del procesamiento de las materias primas, proporcionamiento, temperatura de curado y tiempo, pues esto afecta directamente el rendimiento en el ensayo de compresión.

1.3 Objetivos

- **Objetivo General**

La activación alcalina de las zeolitas ecuatorianas con hidróxido de sodio para producir un material cementante con resistencia mecánica similar a la del cemento Portland tipo I, o superior.

- **Objetivos Específicos**

Analizar el efecto de la concentración del activador, temperatura de curado y tiempo de curado en la activación de las zeolitas (Zeo 1 y Zeo 2).

Análisis de la resistencia a la compresión en morteros con un proporcionamiento de Volumen de agua/Volumen de sólidos = 0.3 (Volumen de sólidos = Volumen de zeolita + Volumen de Sodio) a los 7, 14 y 28 días. Para la Zeolita 1 y Zeolita 2. Y comparación con la resistencia a la compresión obtenida a partir de morteros de cemento Portland tipo IP curados en húmedo.

Análisis de la variación de la microestructura, composición química y mineralógica de las muestras al ser activadas alcalinamente.

1.4 Metodología del proyecto

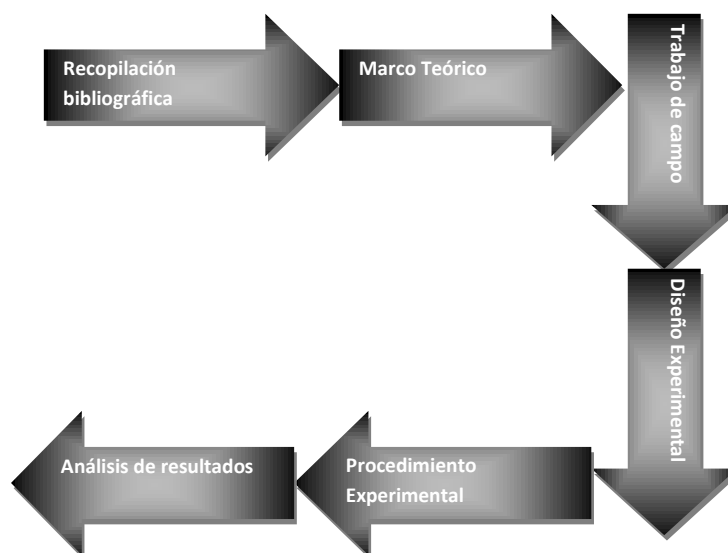


FIGURA 1.1 Metodología de tesis

Durante la *recopilación bibliográfica* se busca información sobre los estudios realizados en los cementos y en las zeolitas, principalmente los casos de activación alcalina de materias primas naturales o artificiales.

El *marco teórico* es la descripción de los aspectos fundamentales de los conocimientos existentes sobre los cementos, las zeolitas y la activación alcalina principalmente.

El *trabajo de campo* consiste en la recolección de muestras de zeolita en 2 yacimientos, uno en la provincia del Guayas a la altura de la Cementera Holcim y el otro yacimiento en Ayampe ubicado en el límite entre las provincias de Santa Elena y Manabí, a lo largo del Río Ayampe. Se recolectaron 8 kg de cada muestra de zeolita en estos sitios y las muestras fueron identificadas como Zeolita 1 y Zeolita 2 respectivamente.

El *diseño de experimentos* correspondía inicialmente al de tipo factorial 2^k , cuyas variables independientes serían la temperatura de curado, la proporción del activador en la mezcla y el tiempo de curado, las variables de bloque serían el tipo de zeolita utilizado, y la función de respuesta la daría la resistencia a la compresión a 7, 14 y 28 días de curado. Con muestras de control de cemento tipo I curadas en húmedo a 7, 14, y 28 días para obtener

valores de resistencia a la compresión referenciales. Pero debido a que la mayoría de los morteros no cumplieron con las condiciones necesarias para poder ser ensayadas en su resistencia a la compresión, se utilizaron los datos restantes en función del objetivo de la presente tesis. El *análisis de resultados* fue realizado con las técnicas mencionadas anteriormente (DRX, MEB, Espectrometría FTIR y ATG-CDS), se analizaron solo las muestras que cumplieron con los requerimientos de fluidez de mezcla, y dimensiones de cubo acordes a las normas ASTM C305 y C109 respectivamente.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Cemento Portland

El cemento Portland es un conglomerante o cemento hidráulico que cuando se mezcla con áridos y agua tiene la propiedad de conformar una masa pétreo resistente y duradera denominada hormigón o concreto. Este cemento es el más utilizado para formar concreto para construcciones. Algunas de las más importantes razones por las que el cemento es un material universal es que las materias primas para fabricarlo existen en todas o casi todas partes del planeta. Se encuentran fácilmente accesibles, en múltiples formas y en cantidades abundantes y por tanto sus costos son relativamente bajos. Las fábricas de cemento se adaptan bien a las múltiples

variantes de materiales que existen en la naturaleza principalmente por su accesible precio.

Durante la operación de calcinación en el proceso de elaboración del clinker de cemento portland, el calcio se combina con otros componentes del total de la mezcla cruda para formar 4 principales compuestos que constituyen el 90 % de cemento por masa. La mezcla a su vez posee Yeso (4 % al 6 %), y otras fuentes de sulfato de calcio, que también son agregadas a la molienda durante el proceso de elaboración.

La química del cemento usa las siguientes abreviaciones para describir los compuestos:

- A= Al_2O_3
- C= CaO
- F= Fe_2O_3
- S= SiO_2

El término “fase” también puede ser usado para describir los compuestos del clinker en el cemento portland, las cuales a la vez le imparten las propiedades fisicoquímicas al concreto, estas son:

- Silicato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$
- Silicato dicálcico $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$
- Aluminato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$
- Ferro aluminato tetracálcico $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$

2.2 La activación Alcalina

La activación alcalina es un proceso químico en el que un material rico en aluminio y sílice, en polvo, natural o artificial, es mezclado con un activador alcalino, disolución altamente alcalina ($\text{pH} > 7$), para producir una pasta que se puede asentar y endurecer en un corto periodo de tiempo como lo hace el cemento Portland.

El mecanismo de reacción que explica exactamente el asentamiento y endurecimiento de los aglutinantes activados alcalinamente no está totalmente entendido, pero se piensa que depende de los materiales base y el tipo de activador alcalino.

Uno de los primeros científicos que experimentó con la activación alcalina utilizando hidróxido de sodio como activador y ceniza de alto horno fue Purdon, en una de sus publicaciones sugirió que la activación se presentaba en dos etapas: La primera etapa era la

liberación del aluminio, sílice e hidróxido de calcio. Luego venía la formación de los hidratos de sílice y aluminio junto con la regeneración de la solución alcalina (8).

De acuerdo a Glukhovsky, el mecanismo de activación alcalina está compuesto de reacciones conjuntas de destrucción-condensación, estas incluyen la destrucción de la materia prima en unidades de baja estabilidad estructural, la interacción con estructuras de coagulación y la creación de estructuras de condensación. El primer paso consiste en el rompimiento de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Si, lo cual sucede cuando el pH de la solución alcalina aumenta. Estos grupos se transforman a una fase de colada. Luego se acumulan los productos de esta destrucción formando una estructura coagulada, llegando a una tercera fase de generación de estructura condensada (3).

Otros autores concuerdan que la mayoría de los mecanismos propuestos indican una fase inicial de disolución de la sílice, seguida de una fase de transportación y policondensación, pero estas fases ocurren simultáneamente evitando el análisis individual de ellas (5).

De acuerdo a Palomo, dos modelos de activación alcalina pueden ser establecidos, el primero es el caso de la activación de escoria de alto

horno (Si + Ca) con una solución medianamente alcalina y teniendo como principal producto de la reacción, silicatos de calcio hidratados (CSH). En el segundo modelo de activación alcalina (Si + Al), el ejemplo general de la activación alcalina del metacaolín con una solución entre medio y altamente alcalina. El producto final se caracteriza por un modelo polimérico y de alta resistencia mecánica. El primer proceso tiene similitudes con la formación de zeolita. Por ello se puede concluir que la activación de metacaolín da lugar a la formación de un polímero amorfo justo como la zeolita (7).

Otros autores creen que el mecanismo de nucleación incluye el ordenamiento de las moléculas de agua entre los cationes alcalinos. Los cationes de menor dimensión ajustan mejor que aquellos con mayor dimensión, sin embargo se encuentran mayores niveles de condensación en sistemas menos ordenados, como puede ser el caso de mezclas con mayores porcentajes de agua y menos cationes para ordenarlos.

Jaarsveld asegura que la formación de un geopolímero conlleva el mismo proceso que las zeolitas: a) disolución debida a los iones de hidróxido; b) la orientación de las disoluciones; c) condensación y endurecimiento de la estructura en un sistema polimérico orgánico (4).

Deventer sugiere que el mecanismo de reacción descrito en la figura 2.1 también se lo puede aplicar a polimerización de materias primas naturales.

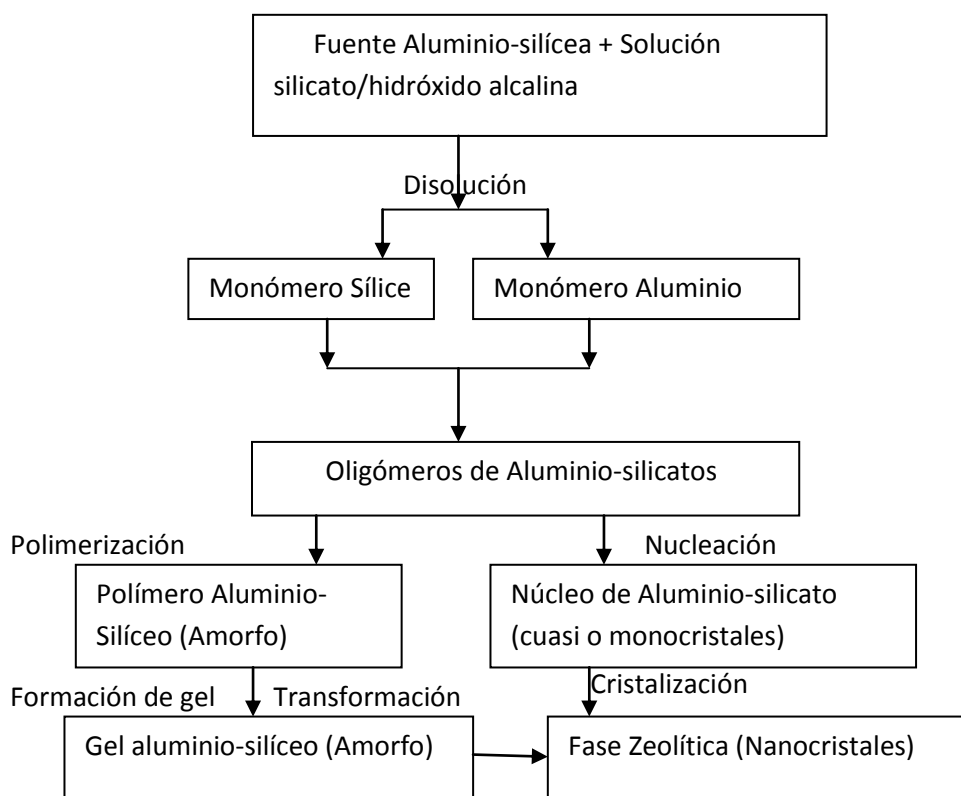


Figura 2.1 Mecanismo de Reacción simplificado de la geopolymerización del metacaolín sugerido por Deventer (5).

- **Activadores Alcalinos**

El conocimiento actual acerca de los activadores alcalinos muestra que los más apropiados están hechos de hidróxidos y sílice soluble. Sin embargo la influencia de la concentración y

la naturaleza del activador no ha sido totalmente entendida, pues no se espera que se mantengan los mismos niveles óptimos en la concentración o módulo de sílice del activador para distintos materiales base.

Los activadores son usualmente mezclas de Hidróxido de sodio, Hidróxido de calcio e Hidróxido de Potasio con agua desionizada. No está claro cuál es la cantidad optima del hidróxido de sodio y como influencia los diferentes materiales.

Hasta ahora las investigación acerca de aglutinantes activados alcalinamente permite concluir que además de los materiales reactivos como el metacaolín, o subproductos industriales como las cenizas o la escoria, muchos minerales silíceo-aluminosos (los más abundantes en el planeta) pueden ser sometidos a la activación. Sin embargo se debe anotar que estos estudios utilizaron muestras minerales de alta pureza y no se espera que otras muestras tengan la misma reactividad.

2.3 La zeolita

Según la Asociación Internacional de Zeolita (por sus siglas en inglés IZA), una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados, los cuales consisten en cuatro átomos de oxígeno que rodean a un catión. Estas estructuras o redes contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes que comúnmente son intercambiables. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En la fase hidratada de este mineral la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400 °C y su rehidratación es reversible.

Pero es importante entender cómo se formaron estas zeolitas en la naturaleza. A medida que la lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura, se enfrió aparecieron primero cristales sin silicatos (o sea, sin átomos de silicio, Si) como los cristales de magnetita (Fe_3O_4). Luego vino la formación de orto-silicatos, por ejemplo el olivino (Mg_2SiO_4 con contenido variable de Fe_2SiO_4) y secuencialmente los meta-silicatos y los feldespatos que son los minerales más comunes en la corteza terrestre. Un ejemplo es la ortoclasa ($\text{K Al Si}_3\text{O}_8$ con pequeño contenido de Na y Ca), el cuarzo (SiO_2) como mineral primario

y mezclas de minerales como el granito (que está compuesto por cuarzo, feldespato y mica). Dependiendo de las condiciones estos sólidos dan origen a las arcillas, las zeolitas y a la larga a alúminas como la bauxita.

Cuando el enfriamiento es acelerado tal que la lava se cristaliza lo suficiente como para dar un magma basáltico rico en álcalis se forman zeolitas por medios acuosos salinos y alcalinos (Figura 2.2). Este proceso también se provoca mediante una caída súbita de la temperatura en una lava basáltica. Es por esto que se considera al medio alcalino un catalizador.

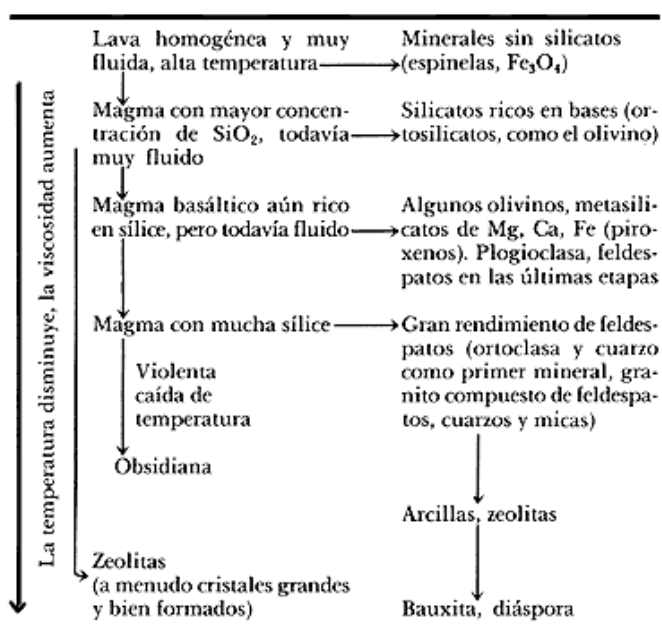


Figura 2.2 Formación de zeolita en la naturaleza. Fuente: Tesis del Ing.

Hugo Avecillas Briones

Dado que se conocen más de 40 especies de zeolitas y éstas presentan diferencias tanto por su estructura cristalina como por sus cationes asociados, una fórmula general que defina en su conjunto a una zeolita, se puede expresar como:



Dónde:

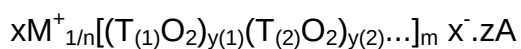
$$0.0 \leq x \leq 0.5z$$

$$0.0 \leq y \leq 0.25z$$

$$0.12 \leq x+2y \leq 0.5z$$

$$0.29 \leq n \leq 1.33z$$

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como:



Dónde:

M: catión de valencia n ($x > 0$)

T: T(1), T(2),.....: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$)

En la figura 2.3 se encuentran clasificadas un grupo de zeolitas y sus fórmulas químicas.

		Volumen de poro *
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	0
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) 6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_8 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K}, \text{Na})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) 14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) 32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5} (\text{Al}, \text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3 (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5 } Zeolita ZSM-11 }	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32

* cm^3 de agua/ cm^3 de cristal.

Figura 2.3 Clasificación de algunas zeolitas Fuente: Tesis del Ing. Hugo Avecillas Briones

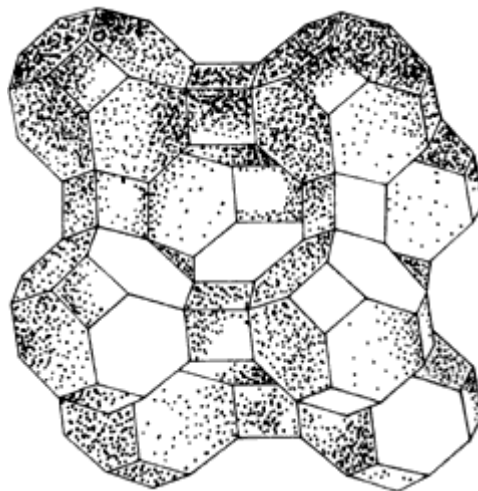


Figura 2.4 Estructura de una zeolita Fuente: Tesis del Ing. Hugo Avecillas Briones

- **Características generales de las Zeolitas**

Hoy en día, el término Zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no solo aparecen átomos de Si y Al, sino también átomos de B, Be, Co, Ba, Ge, Fe, P, Zn.

Las principales características atribuidas a las zeolitas se resumen en la tabla 4, estas dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos

**TABLA 3 CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS
ZEOLITAS**

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Diámetro de poro: 2 a 12 Å- Diámetro de Cavidades: 6 a 12 Å- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g- Capacidad de Absorción: $< 0, \text{cm}^3/\text{g}$- Estabilidad térmica: desde 200 hasta más de 1000 °C |
|---|

Fuente: Giuseppe Giannetto Pace, Zeolitas

• Aplicaciones industriales de las Zeolitas

Debido a las diversas propiedades de las zeolitas, estas han sido estudiadas y utilizadas de acuerdo a las características y propiedades que se le atribuyen.

▪ **Como adsorbentes:** Puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, de allí el nombre de tamices moleculares, esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes en procesos de purificación como en procesos de separación.

• **Como intercambiadores iónicos:** Zeolitas muy ricas en aluminio son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Esta capacidad de intercambio en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.

• **Como catalizadores:** Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y a estructura cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto en los reactivos y productos como a los estados de transición.

• **Tratamiento de residuos nucleares:** Las zeolitas naturales adsorben de manera selectiva Cesio 134, Cesio137 y Estroncio 90 cuando se pasan fluidos radioactivos por columnas de filtrado constituidas por dichos minerales. Por ejemplo ciertos desechos radioactivos pueden ser mezclados con arcillas como caolinita y generar sólidos monolíticos. Así mismo sólidos ricos en sílice y aluminio, que presentan una granulometría fina como por ejemplo cenizas volantes pueden utilizarse como solidificadores de flujos de desecho radioactivo que al ser altamente alcalino sirve como un activador.

• **Tratamientos de residuos metalúrgicos y mineros:** Las zeolitas han demostrado una gran aptitud para el tratamiento de los efluentes de plantas de tratamientos de metales férricos y básicos, fundiciones y refinerías. Existen diversas técnicas para recuperar metales valiosos una vez que estos han sido adsorbidos por las zeolitas, como resultado del tratamiento de los efluentes antes mencionados. Una posibilidad es añadir la zeolita cargada al concentrado que entra a la fundición, la otra es utilizar técnicas hidrometalúrgicas (elusión de una cama de zeolita con

una disolución de cloruro sódico de elevado pH seguido de recuperación electrolítica). Esta técnica también se puede utilizar para el tratamiento de los efluentes y estériles ácidos de la minería de sulfuros.

• **Nutrición animal:** La adición de zeolitas a los piensos de alimentación animal mejora la eficiencia alimenticia del pienso, mejorando así la calidad de la carne y la cantidad de leche o huevos producida. En el caso de rumiantes, la adición de zeolitas permite la absorción del amoníaco que se forma al contener el pienso compuesto con elevado contenido de nitrógeno, que es posiblemente liberado lentamente durante la fase de fermentación, lo que contribuye a su fácil alimentación. Una adición de un 5% de clinoptilolita al pienso mejora el apetito de los animales con lo que se obtiene un mayor peso que con norma según datos de investigaciones realizadas en la ESPOL.

• **Acuicultura:** Se ha demostrado que las zeolitas y en especial la clinoptilolita y la mordenita pueden eliminar entre 97 y un 99% del amoníaco en aguas con contenidos de amoníaco de tan solo 0.3 mg/l. Esta propiedad es especialmente útil en las

piscifactorías donde el hinchamiento de peces puede provocar contenidos excesivos de amoníaco en el agua.

- **Control de Olores:** En este campo, los usos de las zeolitas pueden abarcar desde las camas de gatos hasta las plantillas para zapatos. La excelente capacidad de intercambio iónico y selectividad por el amoníaco, hace que las zeolitas sean especialmente aptas para estos usos

- **Tratamientos de suelo:** Las zeolitas también han resultado beneficiosas en el tratamiento de suelo, debido a sus propiedades de intercambio iónico y retención de agua. La elevada selectividad frente al amoníaco de la clinoptilolita da como resultado que este sea despreciado lentamente, al mismo tiempo que mejora la capacidad de retención de nitrógeno del suelo al aumentar la capacidad de intercambio iónico del conjunto.

• **Materiales de Construcción:** Para fabricar cemento, los tres aglomerantes empleados son la arcilla, la cal y el yeso, estos se reencuentran y suman sus propiedades particulares y consiguen producir el más importante material de construcción de los dos últimos siglos. Uno de los elementos que tardíamente se sumó a los tres anteriores es la puzolana (que ya la habían empleado los antiguos griegos y romanos), en forma de adición mineral activa, para mejorar las propiedades mecánicas del hormigón y sumar a estas la resistencia a agentes químicos agresivos, esta última combinación recibe el nombre de Cemento Compuesto, para diferenciarlo del Cemento Portland puro, sin adiciones

Se han utilizado zeolitas naturales como aditivos puzolanicos al cemento. Las rocas zeolíticas poseen actividad puzolánica que se traduce en la reacción del CaO con el aluminosilicato, así se obtienen los mismos productos que en la reacción directa del cemento natural y obteniendo mejoras en las propiedades estructurales. La actividad puzolánica de las zeolitas depende de su composición química y mineralógica. Las propiedades de puzolanidad de las zeolitas son debidas a su SiO_2 reactivo y Al_2O_3 que reaccionan con el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento y convirtiéndolo en los silicatos de hidróxido de calcio (C-S-H) y aluminatos.

2.4 Estado de arte del desarrollo de cementos activados alcalinamente

El cemento Portland es un cemento hidráulico principalmente compuesto con silicatos de calcio hidratados que al reaccionar con el agua (hidratación) fraguan y se endurecen, cuando a esta masa hidratada se le coloca un agregado como arena, piedra u otro material granular se forma el concreto.

Hoy existe la necesidad de reemplazar este cemento debido a factores medio ambientales y la necesidad de una mayor durabilidad (estructuras construidas hace solo unas décadas ya presentan desintegración y los casos de falla prematura son comunes). Mehta en su estudio “Concreto en un ambiente marino”, menciona un caso de desintegración de los pilotes base de 12 años de antigüedad y el de un túnel en Dubái que requirió de mantenimiento completo después de 11 años de construcción. Gjorv “Corrosión del acero en estructuras de acero expuestas al medio ambiente marino de Noruega”, presenta estudios de puentes de cemento Portland e indica que el 25% de los construidos a partir de 1970 ya presentan corrosión. Así otros autores demuestran que el 40% de los 600.000 puentes de concreto en

Norteamérica ya presentan problemas de corrosión y requieren reparaciones (5).

La opción más acertada a seguir son los aglutinantes (cementos) activados alcalinamente y los cementos con adición puzolánica. Estos en ciertos casos no solo igualan las propiedades del cemento Portland sino que las superan. Además existen otras ventajas para su uso como es el ahorro energético en su producción en comparación al Portland, pues su fuente de aluminosilicato suele requerir de muy poca energía o es un subproducto industrial, y el aumento en la resistencia a la corrosión.

Para que estos aglutinantes sean viables se requiere de mayor investigación acerca de las propiedades y mecanismos de los cementos alcalinos (cementos activados alcalinamente), mantener un seguimiento del comportamiento de morteros de este cemento, el uso de materiales desechados en la industria, y por ende utilizar menos energía y generar menor cantidad de desechos.

El presente estado del arte muestra investigaciones y estudios realizados en el campo de los activadores alcalinos en áreas como el

reemplazo con aglutinantes activados alcalinamente y la utilización de zeolitas como material cementante.

Los estudios de cementos alcalinos inician y se basan en la activación alcalina de escoria de alto horno en la ex Unión soviética, Escandinavia, y el este de Europa. Pero la activación alcalina para estimular las propiedades puzolánicas de un material ha sido utilizada desde la antigüedad. Glukhovsky el primer autor que investigo el uso de los aglutinantes en construcciones de la Antigua Roma y Egipto en su estudio “silicatos térreos”, concluyo que estos aglutinantes eran compuestos de aluminosilicato de calcio hidratado similar al del cemento Portland, y de fases cristalinas de asnalcita, una roca natural, lo que explicaría la duración de esos aglutinantes. Basado en esa investigación Glukhovsky desarrollo un tipo de aglutinantes llamados “cementos de tierra” (soil-cements), obtenido a partir de la mezcla de aluminosilicatos y desechos industriales altamente alcalinos. Campbell y Folk en su publicación “Las antiguas pirámides egipcias – rocas o concreto” demostraron que la durabilidad de los aglutinantes usados en la antigüedad se debía a los altos niveles de compuestos de zeolita. También Davidovits compara los concretos de la antigüedad con los modernos y señala la tendencia a utilizar desechos industriales para producir cerámicas enlazadas químicamente, cerámicas que resultan de

una reacción química que ocurre a temperaturas cercanas al medio ambiente.

Las investigaciones en el campo de la activación alcalina incrementaron luego de la investigación del autor francés Davidovits “Síntesis de nuevos geo-polímeros de alta temperatura para compuestos plásticos reforzados”. En esta, desarrolló y patentó un aglutinante obtenido de la activación alcalina de metacaolín, nombrado geo-polímero en 1978, desarrollado bajo la marca Pyrament en 1980. utilizando un proceso similar al usado por los romanos y egipcios. Davidovits se basó en estudios químicos y minerales para determinar que las pirámides no fueron hechas de piedra natural sino de aglutinantes artificiales, una mezcla de piedra caliza, arena, hidróxido de calcio, carbonato de calcio y agua.

Otros autores Langton y Roy, hicieron observaciones sobre construcciones antiguas en Italia, Grecia, Y Egipto, y notaron que cuando estas se reparaban con concreto Portland la reparación se empezaba a degradar alrededor de diez años después, mientras que el antiguo concreto se mantenía durante más de 2000 años, ellos también encontraron zeolita en cementos antiguos, lo que sugiere que las zeolitas son una fase final de un largo proceso de conversiones, y

predijeron el aumento de durabilidad en cementos de similar composición.

Los mecanismos de reacción que explican el formado y endurecimiento de los aglutinantes activados alcalinamente no es totalmente entendido, aunque se cree que depende de la materia prima y del activador alcalino. La mayoría de los autores coinciden en que la mayoría de los mecanismos de reacción propuestos indican una fase inicial de disolución, luego una fase de transportación y policondensación (ó, disolución – orientación - endurecimiento). Sin embargo, estas fases ocurren casi simultáneamente, evitando su análisis individual.

Glukhovski y Krivenko, investigaron compuestos de aluminosilicatos naturales y de desechos, y probaron que estos últimos y las sales metálicas alcalinas, así como los silicatos, aluminatos y aluminosilicatos, reaccionan en un medio alcalino acuoso cuando la concentración del mismo es suficiente. Esta interacción sucede también con arcillas minerales, con aluminosilicatos de origen natural o artificial, en los cuales el calcio está ausente y también en sistemas con calcio bajo condiciones normales, formando un producto resistente al agua análogo a las zeolitas naturales.

Wu, Roy, y Silsbee, investigaron sistemas compuestos por una variedad de reactivos, entre ellos cenizas volantes, humo de sílice y escoria, haciendo énfasis en el uso de metacaolín y ceniza baja en calcio como los mayores componentes, mostrando que al hidratarlos el producto presenta una resistencia al movimiento de ciertos iones solubles (5).

De acuerdo a Palomo (1999), dos modelos de activación alcalina se pueden establecer, el primero es el del caso de la activación de la escoria de alto horno (Si+Ca) con una suave solución alcalina, teniendo un cristal de silicato hidratado como el principal producto de la reacción. En el segundo modelo (Si+Al) el ejemplo general es la activación alcalina del metacaolín con soluciones alcalinas medias a altas, el producto final se caracteriza por un modelo polimérico y altas resistencias mecánicas. Este último modelo tiene similitudes a la formación de la zeolita. Por lo cual se puede concluir que la activación del metacaolín produce un polímero amorfo como la zeolita.

Según Jaarsveld “El efecto de la composición y la temperatura en las propiedades de los geo-polímeros a partir de cenizas volantes y caolinita” muestra que la formación del geo-polímero es similar al de la zeolita en tres aspectos; a) la disolución debida a los iones de hidróxido

OH- b) la orientación de la disolución c) la condensación y endurecimiento de la estructura en un sistema polimérico inorgánico.

En teoría cualquier material compuesto de sílice y aluminio puede ser activado alcalinamente hasta ahora se han realizado experimentos e investigaciones con; arcillas caoliníticas, metacaolín, cenizas volantes, escoria de altor horno, mezclas de ceniza y escoria, ceniza y metacaolín, escoria y metacaolín, escoria y lodo rojizo, y mezclas de ceniza con materiales no calcinados como caolín y estibita.

Xu y Deventer estudiaron la activación de 16 minerales naturales de aluminosilicato, reportando que todos ellos mostraban ser reactivos. La estibita activada con hidróxido de potasio mostró la mayor resistencia mecánica. A partir de sus resultados encontraron que el porcentaje de CaO y K₂O y la proporción de Si/Al en el mineral base tienen una directa relación con la resistencia mecánica obtenida (12).

De acuerdo a Fernández–Jiménez y Palomo investigaron, y hallaron que los parámetros más relevantes en la resistencia de los morteros son, la naturaleza alcalina del activador, la concentración del activador, la temperatura de curado y en al menos un caso la finura grano Blaine (2). Estos autores también encontraron que la concentración óptima del

activador alcalina con respecto a la masa de la escoria varía entre un 3% y 5% de Na_2O . Estos estudios fueron realizados con varios activadores de distinta concentración de Na_2O desde 5% a 15%. Ellos concluyeron que el contenido de la proporción $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y la relación agua/sólido base influyen la resistencia mecánica.

Es obvio que mucha investigación se ha realizado desde principio de 1940 en el tema de los cementos alcalinos, sin dejar de mencionar el aporte de Krivenko a partir de su publicación "Cementos activado: terminología, clasificación y aspectos de durabilidad", hallamos que el autor clasifica los cementos en cinco categorías: 1) Geo-cementos, 2) cementos de escoria activada, 3) ceniza volante alcalina, 4) cementos alcalinos Portland y 5) Cementos alcalinos de aluminio. Aunque la clasificación no es completa es de gran ayuda para resumir las numerosas aplicaciones que se han encontrado para los cementos en mención, en especial a partir de 1970. Entre estas se encuentran creciendo en importancia el manejo de desechos y la inmovilización de metales tóxicos, los cementos activados se pueden usar como barreras para encapsular desechos, los compuestos que se forman en las reacciones de arcillas alcalinas (zeolitas) son análogos a jaulas de cristal que pueden atrapar iones o moléculas de material desechado. Pero otras funciones para este tipo de cemento se han hecho presentes

a partir de los setenta en áreas de industria, agricultura, transportación y cementos con funciones específicas.

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Trabajo de Campo

- **Recolección de Muestras de Zeo 1 y Zeo 2**

La primera parte del trabajo de campo fue la recolección de las muestras de zeolita. Para este fin se utilizó la información y datos de mapas geológicos y topográficos realizados durante el Componente 6 del Proyecto VLIR-ESPOL en el que se investigaron materiales no metálicos de la costa ecuatoriana, además de la tesis del Ing. Walter Correa Gonzales para ubicar los yacimientos existentes mediante un GPS y un mapa geológico de la zona de Ayampe. La recolección de muestras se hizo a lo largo del Rio Ayampe, en una distancia de 4km de barrido. Se recogieron un total de cuatro lotes de muestras (1km de distancia

entre lotes) de la zeolita denominada “Zeo 2”, previamente caracterizada, en la zona. La ubicación en coordenadas de estos 4 lotes se muestra en la tabla 4.

**TABLA 4 COORDENADAS EN SISTEMA UTM DE LOS
PUNTOS DE RECOLECCION DE ZEO 2**

Coordenada UTM (datum horizontal PSAD-56)	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
Este	528357	528699	529635	550406
Norte	9815922	9815442	9814976	9743860

Las muestras se separan en 2 grupos (Zeo 1 y Zeo 2) según la zona en que fueron recolectadas. Las muestras identificadas como Zeo 1 (rocas compactas de color marrón con tonos verdes claros que presentan además láminas de color ocre) fueron recolectadas en las faldas de la cordillera Chongón-Colonche de la Provincia del Guayas en los depósitos de la actual cementera Holcim en trabajos anteriormente realizados, y se encontraban almacenadas en el laboratorio. Y las muestras identificadas como Zeo 2 (son rocas compactas de color verde y marrón con tonos

verdes claros que presentan ciertas láminas de color verde oscuro) fueron recolectadas en Manglaralto, Provincia de Santa Elena a lo largo del Río Ayampe.

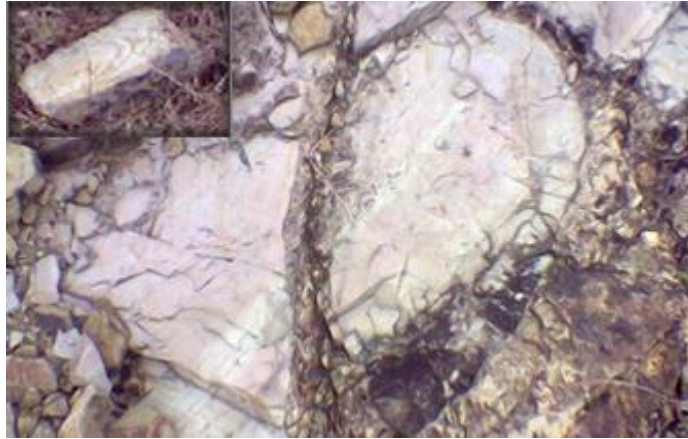


Foto. 3.1 Zeo1 del depósito de Holcim. Fuente Tesis de Walter Correa.



Foto. 3.2 y 3.3 Recolección de muestras Zeo 2

3.2 Preparación de muestras

- **Reducción del tamaño de partículas de la zeolitas**

Durante el trabajo de campo realizado se recolectaron alrededor de 10 kg de zeolita 2 utilizando un pico y una pala y una cantidad similar de zeolita 1 fue obtenida de las muestras que el laboratorio previamente recolectó en el yacimiento señalado. Al llegar al laboratorio las pedazos de roca pesaban entre 100 – 400 g cada uno. Para la reducción del tamaño de partículas se utilizaron 3 métodos mecánicos: la trituración con un martillo para la disminución del tamaño hasta aproximadamente 25 mm, la molienda gruesa se realizó en el molino de bolas disminuyendo su tamaño a 5mm, y finalmente la molienda fina con el molino planetario PM100, en la cual se obtuvo un material con granulometría inferior a 45 μm , que se considera pasante malla 325, para ser usado en los cementos según la norma ASTM C 618-01. Es importante mencionar que esta norma ha sido adaptada al uso en morteros de zeolita pura ya que no existen especificaciones para este tipo de cementos aún. El proceso se describe en detalle a continuación.

1. Se redujo las muestras de zeolita mediante golpes con un combo y un cincel para llevarlas a un tamaño menor a 25 mm y que puedan ser molidas en el molino de bolas.



Foto 3.4 Trituración de Zeo 2

2. La zeolita triturada se alimentó al molino de bolas, llenándolo hasta el 30% de su capacidad con un 70% de esferas de cerámica a una velocidad de 55 rpm durante 1.5 horas para disminuir su tamaño entre 1 y 5 mm.



Foto 3.5 Molino de Bolas

3. Utilizando un vaso precipitado de 100 ml se midieron cargas de 50 ml, para llevar al vaso tipo “C” de óxido de zirconio del molino planetario y utilizando 6 esferas de cerámica, las zeolitas pre-trituradas con martillo y pre-molidas en el molino de bolas, se molieron durante 5 min, en intervalos de 30 segundos y una velocidad de 460 rpm.



Foto 3.6 y 3.7 Molino Planetario, vaso y esferas

4. Una vez terminados estos procesos, se pesaron las cargas de 100 g. de zeolita y se tamizaron en los tamices 8, 60, 100, 325, durante 30 min. utilizando el agitador de tamices.



Foto 3.8 Agitador de tamices

5. Se separó el material con un tamaño de grano mayor a 45 μm , y se repitió el proceso desde el segundo paso, hasta obtener 70 gramos o más de material en el fondo, a partir de los 100 g con que se cargó el agitador de tamices. Lo que asegura que el 70% de la muestra tuvo granulometría inferior a 45 μm .

La tabla 15 muestra el número de tamiz con su respectivo tamaño de partículas.

TABLA 5 TAMAÑO DE PARTÍCULAS POR TAMIZ

TAMIZ N°	TAMAÑO DE PARTICULA
8	2.36 mm
60	250 μm
100	150 μm
325	45 μm

- **Preparación del activador y Proporcionamiento de los morteros (adaptado de la norma ASTM C305-99)**

1. Para la preparación de los morteros primero se separó las porciones de zeolita e hidróxido de sodio así como la cantidad de agua destilada con que se realizó la mezcla. (el agua destilada se utilizó para disolver el NaOH y luego se adhirió la zeolita)

2. Utilizando la balanza analítica del laboratorio con una precisión de centésimas de gramo se pesó y separó las porciones de zeolita e hidróxido de sodio para mezclar, estas se almacenaron en una funda con cierre hermético para evitar que sus contenidos reaccionen con la humedad del ambiente.

**TABLA 6 PROPORCIONAMIENTO DE LOS 18 MORTEROS
DE ZEO 1**

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)	Masas totales (g)
Masa zeolita 1 x18	2974.50	3368.88	6343.38
Masa Ca(OH)_2 x18	921.78	552.78	1474.56
Masa agua destilada x18	519.23	519.23	1038.46

**TABLA 7 PROPORCIONAMIENTO DE 18 MORTEROS DE
ZEO 2**

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)	Masas totales (g)
Masa zeolita 2 x18	2831.58	3207.06	6038.64
Masa Ca(OH)_2 x18	921.78	572.78	1494.56
Masa agua destilada x18	519.23	519.23	1038.46

3. Las mezclas se realizaron en el recipiente metálico, utilizando cargas con la cantidad de materiales necesaria para llenar dos moldes de bronce, es decir para 6 cubos, tomando en cuenta una pérdida de material de 10%. Primero se diluyó el hidróxido de sodio en la masa de agua respectiva, se batió hasta que estuvo totalmente disuelto (aproximadamente 3 min).
4. Luego se adicionó la zeolita, cuidando de mantener una mezcla homogénea. Y se permitió que se absorba la parte líquida durante 30 segundos.



Figura 3.9 Zeolita activada durante mezcla

5. Se inició con la mezcladora a baja velocidad (140 rpm +/- 5 rpm) durante 30 segundos.

6. Se detuvo la mezcla durante 15 segundos y se raspó con la paleta la superficie del tazón para ayudar a la homogeneidad de la mezcla.
7. Se inició nuevamente la mezcladora a una velocidad media (285 rpm $\pm$ 10 rpm) durante 1 minuto.
8. En ciertos casos se adicionó agua en cantidades de 25 ml hasta obtener una mezcla homogénea con un flujo aproximado a los 110($\pm$ 5).

- **Moldeo de Morteros**

1. Para la formación de los moldes se volvieron a mezclar los morteros a una velocidad media durante 15 segundos.
2. Se aplicó una leve capa de aceite a las paredes de los moldes de bronce.
3. Se procedió a llenar los compartimentos de los moldes hasta la mitad aproximadamente.
4. Se asentaron los morteros en los compartimentos en la compactadora dándoles 32 golpes en 10 segundos, 4 veces seguidas girando el molde 90 grados después de cada ciclo.
5. Se terminó de llenar los compartimentos con la mezcla y repitió el proceso de compactación.

6. Una vez terminada la compactación se eliminaron los excesos del material del tope de los compartimentos y se suavizó la cara superior del molde.
7. Finalmente se almacenó los moldes durante 7 días para liberar los excesos de solución alcalina antes del desmolde.



Foto 3.10 Moldes de morteros de zeolita

- **Curado de los Morteros**

Los moldes fueron curados durante 7, 14 y 28 días, el periodo de curado se inició el mismo día que termino el pre-curado y fueron desmoldados. El periodo de Pre-curado fue adaptado al procedimiento de curado debido a que a diferencia de los morteros de cemento tipo Portland, los de zeolita no pueden

desmoldarse al siguiente día de moldeados. Los morteros de zeolita fueron pre-curados a temperatura ambiente (27 °C) con una humedad relativa 55%-65% durante 7 días y en ciertos casos hasta 10 días. Luego fueron desmoldados y llevados a los respectivos hornos eléctricos. Los hornos fueron programados a 60 y 80 °C. Se etiquetaron los cubos apropiadamente para facilitar los ensayos de compresión.

3.3 Ensayos de laboratorio

- **Ruptura o Prueba de Resistencia a la Compresión**

Para la determinación de la resistencia a la compresión de los morteros, las muestras deben ser preparadas de acuerdo a la norma ASTM C 109/C 109M – 02.

Una vez que se terminó el proceso de compresión se procedió a retirar los cubos de los hornos, se los dejó enfriar durante 15 minutos a una temperatura de 20-22 °C y una humedad relativa de 50-55% (condiciones del laboratorio). El ensayo en la maquina universal se llevó a cabo para 3 cubos por cada tipo de

muestra, así se obtuvo un valor promedio que es el que se presenta en las tablas de la sección de resultados.

- **Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial Simultanea (TGA-DSC)**

La técnica de análisis TGA, consiste en registrar el cambio de masa de la muestra con relación al aumento de temperatura, desde 40 hasta 800 °C, en este caso en particular con una rampa de 20 grados/min. Este análisis requiere de gran precisión en la medición de tres propiedades: el peso, la temperatura y el cambio de temperatura. La curva de la derivada de la pérdida de peso puede ser utilizada para determinar los cambios más representativos de masa. Determinando los cambios de masa se puede determinar el grado de amorfización.

La técnica de DSC mide el flujo de calor en un material como función de la temperatura o el tiempo, en una atmósfera controlada. Esto permite diferenciar entre los cambios energéticos endotérmicos y exotérmicos, ocasionados por el cambio de temperatura.

En nuestro caso particular estas técnica fueron utilizadas para estudiar el comportamiento de las zeolitas amorfizadas, en donde se analiza el grado de amorfización en muestras de los morteros obtenidas después de su ruptura.

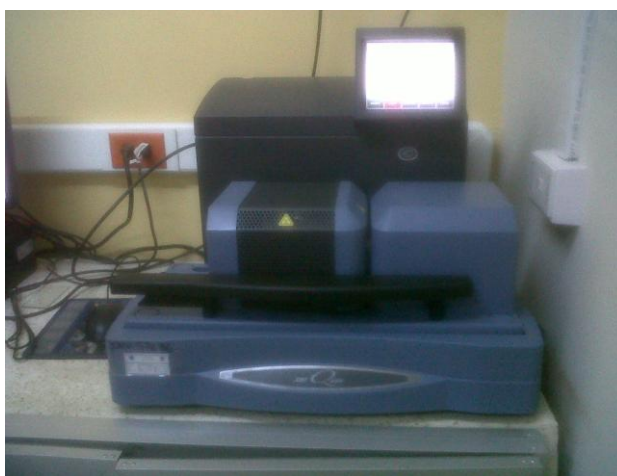


Foto 3.11 Analizador Térmico Simultáneo.

El equipo de análisis consiste en una sartén de platino acoplada a una balanza de alta precisión donde se ubica entre 8 a 10 mg de muestra, dentro de un horno eléctrico con una termocupla para controlar la temperatura. La atmósfera del horno es purgada con un gas inerte, dependiendo del tipo de muestra para evitar reacciones indeseadas como la oxidación.

El, analizó las muestras de entre 8 y 10 mg cada una, con un proceso de calentamiento 45 °C hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Se utilizaron crisoles de alúmina de 90 µL, una atmósfera de nitrógeno gaseoso con un flujo de 100 ml/min. Luego de cada corrida el sistema fue enfriado por medio del ventilador interno del equipo.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X permite un análisis no destructivo y rápido de la composición de muestras.

En el caso del presente trabajo el receptor utilizado fue el accesorio X'celerator para poder obtener una lectura rápida de los rayos difractados. Se identificaron las fases presentes en las muestras obtenidas.

Los parámetros de funcionamiento del difractómetro de rayos X fueron:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| - Inicio ($^{\circ}2\theta$): 5 | - Tiempo de barrido por |
| - Final ($^{\circ}2\theta$): 100 | paso (s): 10.16 |
| - Paso ($^{\circ}2\theta$): 0.017 | - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 25 |

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**



Foto 3.12 Microscópio electrónico de barrido

Este es un tipo de microscopia que crea una imagen de una muestra por medio del barrido de la misma con un haz de electrones de alta energía. En un SEM típico el haz de electrones es emitido de un filamento de tungsteno, el haz con una energía entre 0.5 a 40 kV es enfocado por medio de lentes en un punto de 0.4 a 5 nm de diámetro, lo que le da la alta resolución a la técnica. Cuando el haz penetra la muestra con una profundidad de 100 nm a 5 μm se crea un volumen de interacción, que tiene la forma de una lágrima que depende de la energía del haz, el número atómico de la muestra y la densidad de la muestra. Los electrones interactúan con los átomos de la

muestra produciendo distintos tipos de señales que contienen información de la topografía, composición y otras características del material evaluado.

Los tipos de señales que se producen en un SEM incluyen, electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos x característicos, luz cátodo-luminiscente, y electrones transmitidos entre otras.

Pero una sola máquina no siempre detecta todas estas señales, en su función más simple el SEM detecta electrones secundarios con los que se produce una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra. Esta imagen revela detalles con resolución de unos cuantos nanómetros y debido a lo angosto del haz de electrones utilizado las imágenes tienen una gran profundidad de campo, lo que da lugar a una apariencia tridimensional. La limitación en esta técnica es que las muestras deben ser conductoras de corriente eléctrica, es decir que muestras biológicas deben ser tratadas con un recubrimiento de oro o platino para ser analizadas.

En el caso particular de las zeolitas y las muestras obtenidas tras la ruptura de los cubos formados por los distintos morteros se utilizó la técnica para comparar las muestras de zeolita antes y después de la activación alcalina, y entre los distintos morteros de zeolita activada.

La desventaja que se presentó con esta técnica es que debido a que las muestras no eran conductoras solo se podían hacer observaciones utilizando el modo de bajo vacío (Low vacuum) este modo utiliza una atmosfera humedecida con vapor de agua para volver conductora a la muestra. Las mediciones se hicieron con los siguientes aumentos: 100x, 200x, 500x, 1000x, 1500x, 2000x, 2500x y 3000x en cada muestra de mortero de zeolita. Los parámetros utilizados para las mediciones fueron:

-Spot: 3.00

-Voltaje: 15 kV.

-Presión: 45 Pa.

-Distancia de trabajo: 8.5 - 9.0

-Tipo de vacío: Bajo vacío

- **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Este tipo de espectroscopia, o análisis de espectro, tiene que ver con la región infrarroja del espectro electromagnético, es decir la luz con mayor longitud de onda y menor frecuencia que la luz visible.

La técnica puede ser utilizada para análisis químicos. La porción infrarroja del espectro electromagnético está dividida en 3 regiones, “la cercana” (a la luz visible), “la media”, y “la lejana” (de la luz visible). La de mayor energía IR-cercana (aproximadamente entre los 14000 a 4000 cm^{-1} , con longitud de onda 0.8 a 2.5 μm) puede excitar vibraciones armónicas. La IR-media (aproximadamente entre 4000 a 400 cm^{-1} , con longitud de onda entre 2.5 y 25 μm) pueden ser utilizadas para estudiar las vibraciones fundamentales y la rotación y vibración asociada a la estructura. La IR-lejana (aproximadamente entre 400 a 10 cm^{-1} , y una longitud de onda entre 25 y 1000 μm justo al lado de la región de la microonda), tiene muy poca energía y puede ser utilizada para espectroscopia puramente rotacional.

La espectroscopia de la luz infrarroja explota el hecho de que las moléculas absorben frecuencias que son características de su estructura. Estas absorciones son frecuencias resonantes, es decir la frecuencia de la radiación que se absorbe es la misma que la frecuencia del enlace o del grupo que vibra.

Una de las técnicas de procesar los interferogramas es la técnica de la Transformada de Fourier, esta cambia los datos del interferograma en información como función de la longitud de onda, el espectro de la muestra se compara con un espectro de referencia. Una de las ventajas de esta técnica es que los datos de varias frecuencias son recolectadas al mismo tiempo, favoreciendo la velocidad del ensayo.



Foto 3.13 Espectrómetro FTIR



Foto 3.14 Ensayos en Espectrómetro FTIR

El espectro infrarrojo de una muestra se determina pasando un haz de luz infrarroja a través de la muestra. Cuando la frecuencia del haz IR es igual a la frecuencia por vibraciones de algún enlace en la muestra, la absorción se produce. Al analizar la luz transmitida a través de la muestra se revela cuanta energía se absorbió en cada longitud de onda. El análisis se puede lograr utilizando un haz monocromático creado por un Interferómetro, el detector de luz infrarroja cambia de longitud de onda con el tiempo, Y un espectro de transmitancia o absorbancia puede ser producido, revelando cuales longitudes de onda en la luz IR fueron absorbidas por la muestra y mediante análisis de los resultados se pueden determinar características de la estructura

molecular de la muestra. Estructuras moleculares más complejas producirán espectros de absorción/transmitancia más complejos, y espectros simples se obtienen de muestras con pocos enlaces IR activos y de alta pureza.

En el presente trabajo el análisis de luz infrarroja por transformada de Fourier es utilizado como un método de comprobar los resultados obtenidos en otras técnicas de caracterización con respecto al contenido de las muestras obtenidas de los restos de los distintos cubos sometidos a los ensayos de compresión. Esto se logra al comparar los espectrogramas de las muestras activadas alcalinamente con las de las muestras de zeo1 y zeo 2 sin activar y a su vez con tablas que relacionan los compuestos o fases minerales con las correlaciones de la espectroscopia encontradas en la bibliografía.

3.4 Equipos, materiales e insumos analíticos

- **Durante el trabajo de Campo:**

GPS.- Sistema de Posicionamiento Global, GPSmap-76 S, es un sistema de navegación basado en 24 satélites, que

proporcionan posiciones en tres dimensiones, velocidad y tiempo, las 24 horas del día, en cualquier parte del mundo y en todas las condiciones climáticas.

Mapa Geológico.- Para ubicar el lugar de muestreo, se utilizó un mapa de Manglaralto y de la ruta vía a la Costa en donde se representa la superficie mediante curvas de nivel que indican el relieve de la tierra.

Combo.- o martillo para poder romper la superficie del terreno donde se muestrea.

Fundas con cierre hermético.- Se utilizaron fundas para el almacenamiento de las muestras recolectadas en el trabajo de campo, alrededor de 16 kg en total.

- **En el proceso de reducción del tamaño de partículas:**
Trituración y molienda.

Martillo y Cincel.- se utilizó para romper las muestras de zeolita en pedazos que el molino pueda receptor.

Molino Planetario.- se utilizó un molino planetario de marca Retsch modelo PM 100 para triturar las muestras obtenidas del trabajo de campo hasta llegar a un tamaño que se pueda tamizar acorde a la norma ASTM C618-01, pasante malla 325. Con los siguientes parámetros:

Velocidad de giro: 400 rpm

Tiempo de molienda: 7 min

Numero de bolas moliendo: 6

Intervalos de giro: 30 segundos

Este equipo utiliza como accesorios un vaso de óxido de zirconio (ZrO_2) marca Retsch de 125 ml de capacidad total donde se pueden moler hasta 50 ml en cada corrida.



Foto 3.15 Molino Planetario

Tamices de ensayo.- De aberturas cuadradas y con los siguientes números: 14 – 18 – 40 – 50 – 100 – 200 – 325 – Fondo.

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

Zaranda.- Se utilizó un tamizador o zaranda eléctrica de marca Ro-Tap modelo B para retener material en cada uno de los respectivos tamices colocados por números desde los de abertura mayor hasta los de abertura menor.

- **Durante la prueba a la resistencia a la compresión:**

Moldes.- Se utilizaron moldes marca ELE de bronce forjado de acuerdo a la norma ASTM C 109/C 109M, para la confección de cubos de 5 cm de arista.

Apisonador.- Se utilizó un apisonador hecho de goma dura, frágil no absorbente y abrasivo. Con una sección transversal de 1 pulgada y una longitud de 5 pulgadas aproximadamente.

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

Mezcladora.- Se utilizó una mezcladora marca HOBART modelo N-50 con velocidad máxima de 1725 RPM, voltaje de 15 V, amperaje de 2,85 A y Temperatura máxima de 50°C.

Estufas electrónicas.- Se utilizaron estufas electrónicas marca MEMMERT modelo 100-800 reguladas por un termostato para que mantenga las temperaturas de 60°C y 80°C respectivamente durante los tiempos de curado de 7, 14 y 28 días.

Máquina de Ensayos.- Se utilizó una máquina ensayos universales marca SHIMADZU modelo UH-600KNi. Para los ensayos de compresión de las muestras de zeolitas curadas a 7, 14 y 28 días con un programa de ensayo de cubos de cemento hasta 120 kN y para las muestras de control de cemento Portland

curadas durante el mismo tiempo con un programa de ensayo de cubos de cemento hasta 600 kN.



Foto 3.16 Máquina de Ensayos

- **Durante el análisis cuantitativo con el Difractómetro de Rayos X.-**

Equipo de Difractometría de Rayos X.- Se utilizó un Difractómetro de rayos X marca PANALYTICAL modelo X'pert PRO, equipado con el accesorio marca PANALYTICAL modelo X'celerator.



Foto 3.17 Difractómetro de Rayos X

Balanza analítica.- Para la medición del peso de las muestras molidas se utilizó una balanza analítica marca LABNICS modelo LB 100A con una capacidad de carga máxima de 115 g y una precisión de ± 0.000001 g.

- **En la prueba de Termogravimetría.-**

Equipo TGA.- Se utilizó un equipo de análisis Termogravimétrico marca TA y modelo Q600 SDT, para analizar el comportamiento de las zeolitas con relación a la temperatura. Por citar, los cambios de peso de las zeolitas como una función del tiempo o de la temperatura, en una atmósfera controlada.

Crisoles.- Se utilizaron crisoles de alúmina de 90 μ l. de capacidad, reusables, en donde se ubicaron las muestras para ser utilizadas en el quemador del equipo TGA.

- **Para el análisis con microscopio electrónico de barrido.-**

Equipo Microscopio Electrónico de Barrido.- El MEB se utilizó para observar las muestras obtenidas tras la ruptura y compararlas con las muestras de zeolita sin activar.

- **Equipos Generales**

Balanza Electrónica.- Para el peso de muestras, líquidos y sólidos se utilizó una balanza electrónica marca Sartorius modelo CP4201 con una capacidad de carga máxima de 4200g y una precisión de ± 0.1 g.

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

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

Termómetro de inmersión.- Para registrar la temperatura que tiene una solución.

Vasos precipitados de 250 ml.- Envases de vidrio o plástico para colocar las muestras con indicador de volumen.

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

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

CAPÍTULO 4.

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 Presentación e interpretación de resultados.

- **Resultados de Prueba de Resistencia a la Compresión**

A continuación se muestran los resultados del ensayo de compresión a los cubos de morteros de cemento Portland tipo IP sin agregados y curados en húmedo, éstos se utilizaron como referencia para los morteros de zeolita activada.

**TABLA 9 RESULTADOS DE ENSAYOS DE COMPRESIÓN DE
CUBOS DE CEMENTO IP**

Tiempo de curado húmedo	Adición de agua (ml)	Tiempo en el molde (días)	Carga máxima (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
7 días	De acuerdo a Norma ASTM C 109	1	168.838	67.535
14 días	De acuerdo a Norma ASTM C 109	1	95.49	38.195
28 días	De acuerdo a Norma ASTM C 109	1	132.490	52.996

**TABLA 10 RESULTADOS DE ENSAYOS DE COMPRESIÓN
DE CUBOS DE MEZCLAS DE ZEO 1 Y ZEO 2 CURADAS
DURANTE 7 DÍAS**

Condiciones del Mortero	Adición de agua (ml)	Tiempo en el molde (días)	Carga max (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
Z1_75%_60C	No	17	NN **	
Z1_75%_80C	No	NN *		
Z1_85%_60C	150	4	52.4787	20.9915
Z1_85%_80C	150	4	23.5587	9.4235
Z2_75%_60C	No	6	61.1562	24.4625
Z2_75%_80C	No	6	56.7775	22.7109
Z2_85%_60C	200	10	39.4581	15.7832
Z2_85%_80C	200	10	14.99	5.996

**TABLA 11 RESULTADOS DE ENSAYOS DE COMPRESIÓN
DE CUBOS DE MEZCLAS DE ZEO1 Y ZEO2 CURADAS
DURANTE 14 DÍAS**

Condiciones del Mortero	Adición de agua (ml)	Tiempo en el molde (días)	Carga max (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
Z1_75%_80	No	N *		
Z1_75%_60	No	N *		
Z1_85%_80	150	10	N ***	
Z1_85%_60	150	10	N ***	
Z2_75%_80	250	10	38.0313	15.2125
Z2_75%_60	250	10	29.5641	11.8257
Z2_85%_80	300	10	N ***	
Z2_85%_60	300	10	N ***	

**TABLA 12 RESULTADOS DE ENSAYOS DE COMPRESIÓN
DE CUBOS DE MEZCLAS DE ZEO1 Y ZEO2 CURADAS
DURANTE 28 DÍAS**

Condiciones del Mortero	Adición de agua (ml)	Tiempo en el molde (días)	Carga max (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
Z1_75%_60C	No	N *		
Z1_75%_80C	No	N *		
Z1_85%_60C	150	6	N ***	
Z1_85%_80C	150	6	N ***	
Z2_75%_60C	No	7	17.5612	7.0245
Z2_75%_80C	No	7	39.9506	15.98025
Z2_85%_60C	250	7	N ***	
Z2_85%_80C	250	7	N ***	

(*) Inconformidad con la NORMA C 109 se da en la medición del flujo del mortero en conformidad con el METODO DE ENSAYO ASTM C 1437

(**) La muestra es descartada por inconformidad de la NOTA 7 NORMA C109: (Caras no paralelas)

(***) La muestra es descartada por fractura durante el curado.

Este ensayo es el que determinó qué muestras serían analizadas a través de los distintos métodos de caracterización. El resto de los morteros de zeolita activada no fueron analizados. Únicamente fueron sometidos a los ensayos o análisis restantes aquellas muestras obtenidas de los cubos que pudieron ser sometidos al ensayos de compresión.

La razón por la cual el resto de los morteros de zeolita activada no pudieron ser ensayados es que de una u otra manera no cumplieron con los requerimientos. En ciertos casos la mezcla nunca solidificó y al desmoldar se deshicieron los cubos, se observó que estos cubos durante la etapa de pre-curado aun liberaban hidróxido de sodio en solución acuosa y se llegó a la

conclusión de que la mezcla tuvo exceso de solución alcalina (Hidróxido de sodio químicamente puro y agua destilada). Si se observan las tablas de resultados de compresión se puede notar que este caso se dio siempre con los morteros de zeolita 1 con un 25% de solución alcalina.



Foto 4.1 Cubos de Morteros después del desmolde



Foto 4.2 Mortero de Z1_75%_80C_28d después del curado

El otro motivo que vale la pena mencionar por el cual los cubos de ciertos morteros de zeolita no pudieron ser ensayados fue que durante la etapa de curado el cubo se cuarteaba y se rompía producto de un curado excesivo, esto se dio principalmente en los cubos curados a 28 días y en ciertos casos en los cubos curados durante 14 días. A continuación una fotografía de un ejemplo de lo mencionado.



Foto 4.3 Mortero de Z1_85%_80C_28 D después de curado



Foto 4.4 Mortero de Z1_85%_80C_14D después de curado

**TABLA 13 MUESTRAS DE LOS CUBOS PASARON EL
ENSAYO DE COMPRESIÓN**

Condiciones del Mortero	Carga máxima (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
Z1_85%_60C_7 días	52.4787	20.9915
Z1_85%_80C_7 días	23.5587	9.4235
Z2_75%_60C_7 días	61.1562	24.4625
Z2_75%_80C_7 días	56.7775	22.7109
Z2_85%_60C_7 días	39.4581	15.7832
Z2_85%_80C_7 días	14.99	5.996
Z2_75%_80C_14 días	38.0313	15.2125
Z2_75%_60C_14 días	29.5641	11.8257
Z2_75%_60C_28 días	17.5612	7.0245
Z2_75%_80C_28 días	39.9506	15.98025

Los cubos de mortero con zeolita activada que pudieron ser ensayados a compresión se muestran en la tabla anterior. Nótese que aunque muchos cubos cumplieron con las condiciones para ser ensayados no alcanzaron resistencias de compresión significativas en comparación con el cemento Portland curado en húmedo. El motivo fue en muchos casos la fragilidad de las muestras por un periodo, o temperatura de curado muy alto. O el hecho de que los cubos llegaban al ensayo con fracturas indetectables que se mostraban durante el ensayo de compresión.

- **Resultados de Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial Simultánea (por sus siglas en inglés TGA-DSC).**

Los resultados obtenidos a partir de este análisis fueron utilizados para identificar algunas fases como Calcita, Hidróxido de Calcio y C-S-H. Fases importantes para el mecanismo de activación en cementos, y que influyen en la resistencia a la compresión. Si observamos la bibliografía ya sea en la activación del metacaolín o en el proceso de formación del OCP estas fases están presentes. Encontrarlas en los análisis SDT de los morteros activados en el presente trabajo confirma el proceso de activación alcalina de las zeolitas ecuatorianas.

El C3S y el C2S son dos fases mayoritarias en el Cemento Portland. Dada la hidratación del cemento se producen el Silicato de Calcio Hidratado o C-S-H por sus siglas en inglés, y el Ca(OH) llamado comúnmente CH. El C-S-H es el principal producto de la hidratación que contribuye a la obtención de las características cementantes de un mortero. La cantidad de CH debe estar cerca del 20% para que la pasta de cemento este totalmente hidratado en el caso del Cemento Portland. Aunque en este trabajo no se calculará la

cantidad de CH este dato nos puede servir en futuros trabajos para estimar la hidratación del cemento activado alcalinamente.

Los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido obtenidos de Javed-Miller, (2004) se muestran en la figura 4.1 y 4.2. Se observa que los picos endotérmicos de la deshidratación del C-S-H y del CH se presentan en 115 °C y en 480 °C respectivamente.

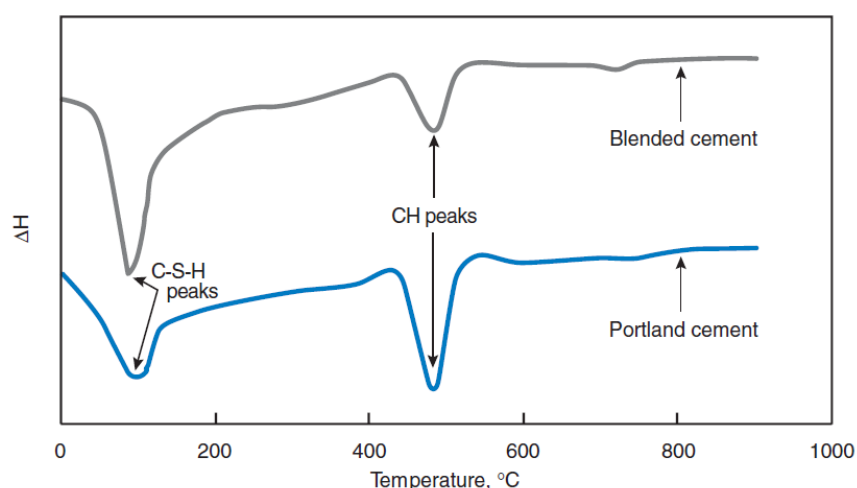


Figura 4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido del Cemento Portland

Fuente: (Javed-Miller, 2004)

También se puede encontrar la información referente a la calcita para poder utilizar este dato en la identificación de las fases a partir de los diagramas de DSC de las zeolitas activadas alcalinamente. Se observa en la Figura 4.2 que el pico endotérmico en 760 °C pertenecerá a la deshidratación de la calcita.

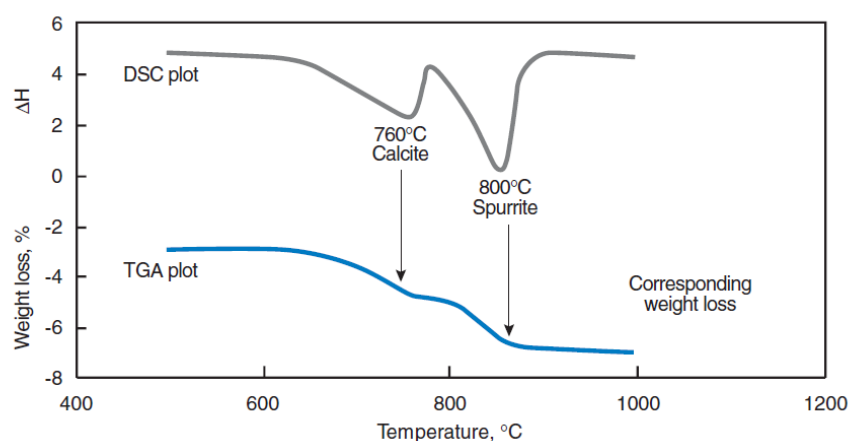


Figura 4.2 Calorimetría diferencial de barrido mostrando la Calcita y su respectiva pérdida de masa. Fuente: (Javed-Miller, 2004)

En la figura 4.3 se puede apreciar la superposición del análisis de calorimetría para todas las muestras. Aquí se pueden observar los picos endotérmicos antes mencionados resultantes de la deshidratación del C-S-H y el CH a las mismas temperaturas. Lo que confirma la activación alcalina de los morteros del presente estudio. Y en la figura 4.4 la pérdida de masa asociada a estos picos. Adicionalmente se puede observar en la Figura 4.5 que no se observa el pico endotérmico referente a la Calcita.

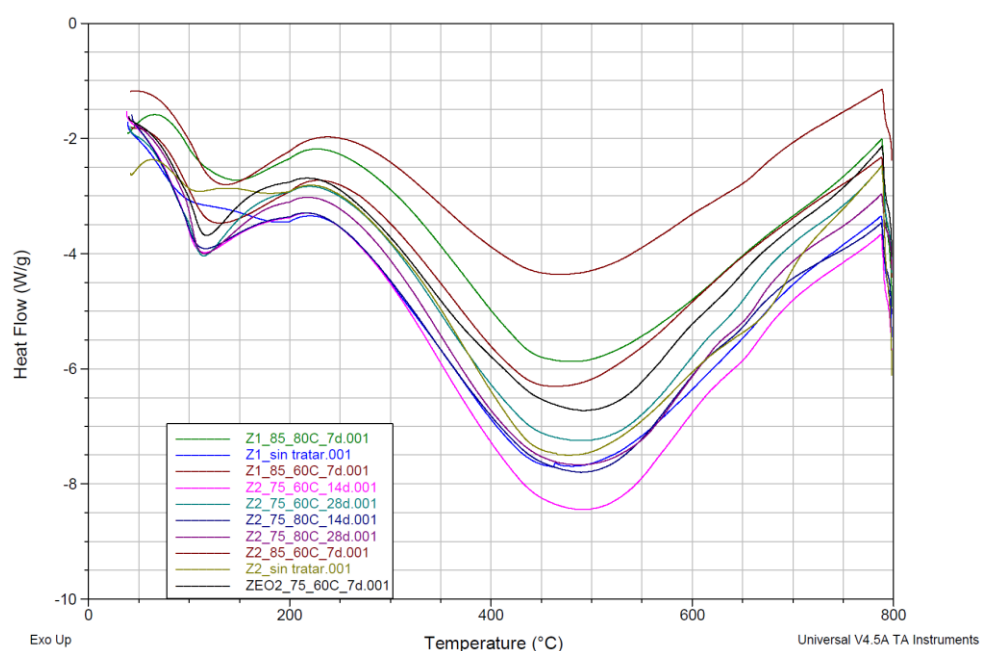


Figura 4.3 Superposición de Curvas de Flujo de Calor

• Resultados de Difracción de Rayos X

En el caso de los resultados hallados en la Difractometría cualitativa se analizaron las muestras de zeo1 y zeo2 ambas sin ningún tratamiento más, que el de disminuir el tamaño de grano hasta 45 μm . También se analizaron los difractogramas de las muestras que pasaron el ensayo de resistencia a la compresión. Las muestras recolectadas tras la ruptura se comparan con las de control.

Los resultados del análisis cualitativo en los difractogramas se presentan en la tabla a continuación.

TABLA 14 RESULTADO DE LA IDENTIFICACIÓN DE FASES DE DRX

<i>Zeolita 1 sin tratar</i>		
Nombre	Código de Referencia	Formula química
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Clinoptilolita	00-025-1349	(Na, K, Ca) ₆ (Si, Al) ₃₆ O ₇₂ 20H ₂ O
Barrerita	00-029-1185	(Na, K, Ca) ₂ (Si, Al) ₉ O ₁₈ 7H ₂ O
<i>Zeolita 2 sin tratar</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Heulandita	00-041-1357	Ca (Si ₇ Al ₂) O ₁₈ -6H ₂ O
Mordenita	00-006-0239	(Ca, Na ₂ , K ₂) Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ -7H ₂ O
<i>zeo2_75%_80C_7 días</i>		
Cuarzo	00-033-1161	(Si O ₂)
Sodium Aluminum Silicate Hydrate	00-031-1271	1.08Na ₂ O Al ₂ O ₃ 1.68SiO ₂ 1.8H ₂ O
<i>zeo2_85%_60C_7 días</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate	00-029-1185	(Na, K, Ca) ₂ (Si, Al) ₉ O ₁₈ 7H ₂ O
<i>Zeo1_85%_80C_7dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
<i>Zeo2_75%_60C_7dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Sodium Aluminum Chloride Silicate	00-020-0495	Na ₄ Si ₃ Al ₃ O ₁₂ Cl
<i>Zeo1_85%_60C_7dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate Hydrate	00-020-0452	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ 4H ₂ O
<i>zeo2_85%_80C_7dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate	00-041-1486	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Sodium Aluminum Silicate Hydrate	00-026-1382	Na ₂ (Al ₂ Si ₇)O ₁₈ 7H ₂ O
<i>Zeo2_75%_80C_14dias</i>		

Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Sodium Carbonate Hydrate	00-008-0448	Na ₂ CO ₃ · H ₂ O
Sodium Calcium Aluminum Silicate	00-041-1480	(Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈
Calcium carbonate	00-017-0763	CaCO ₃
<i>Zeo2_75%_60C_14dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate	00-041-1486	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Sodium aluminum silicate hydroxide hydrate	00-041-0009	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (OH) ₂ · 4H ₂ O
<i>Zeo2_75%_60C_28dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate	00-041-1486	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Amonium Aluminum Chloride Silicate	00-014-0017	(NH ₄) ₃ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl
<i>Zeo2_75%_80C_28dias</i>		
Cuarzo	00-033-1161	Si O ₂
Sodium Aluminum Silicate Chloride	00-037-0476	Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl
Calcium carbonate	00-017-0763	CaCO ₃
Calcium Silicate	00-045-0156	CaSiO ₃

Los difractogramas de las muestras que fueron analizadas se encuentran anexos a la sección de Apéndice A. El análisis cualitativo de los difractogramas muestran concordancia con las caracterizaciones realizadas en investigaciones previas.

En los difractogramas a mostrados a continuación también se puede destacar los picos característicos de la formación de los hidratos de

silicatos de calcio entre los 25 y 30 ($^{\circ}$ 2Th). También aparecen en los difractogramas los picos característicos del ZnO_2 , material utilizado como estándar para corregir un posible desalineamiento del diagrama, pero este por no ser una fase de las muestras no es incluido en la tabla.

Así mismo se puede observar que en la mayoría de las muestras existe un contenido de cuarzo, esto se debe a que las zeolitas no requieren de ningún proceso de limpieza previo a su activación alcalina y existen impurezas presentes en las muestras. Además de estos picos aparecen otros picos pertenecientes a minerales como zeolitas que son identificados en la tabla previa.

Al comparar los difractogramas de las muestras de zeo1 y zeo2 antes y después de la activación alcalina se puede observar que este proceso incluye una pérdida de las fases cristalinas, si bien ambas zeolitas presentan cierto grado de amorfización inicial, lo cual se determina por el halo formado en la línea base entre 20 y 40 ($^{\circ}$ 2Th), ciertos picos de clinoptilolita en la muestra de zeo1 desaparecen al activar alcalinamente el material.

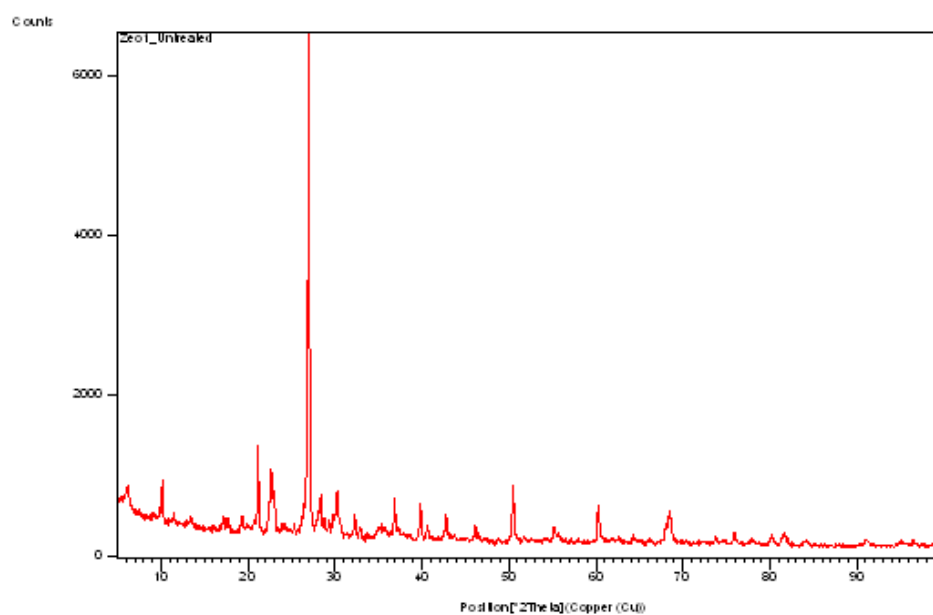


FIGURA 4.5 Difractograma de muestra de ZEO1 sin tratar

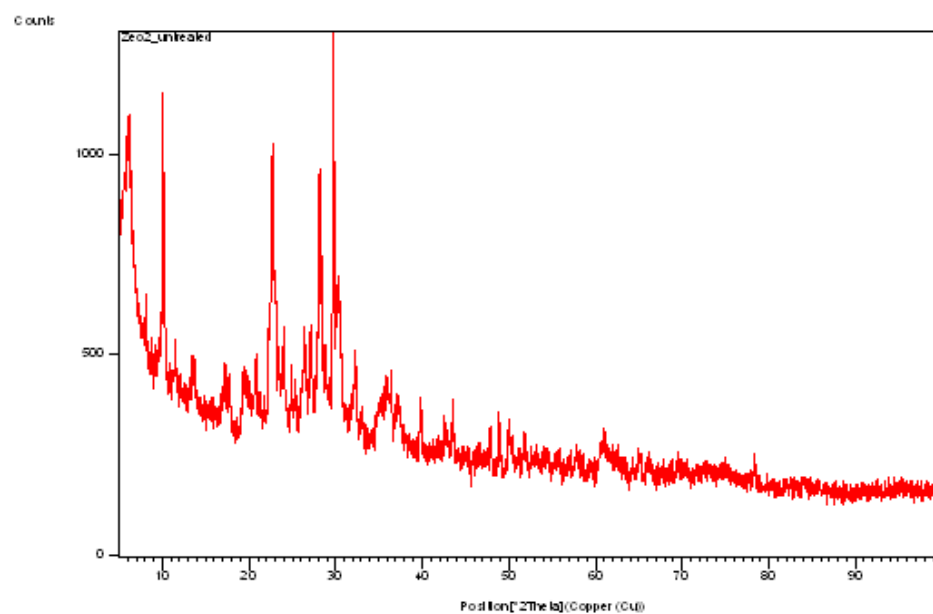


FIGURA 4.6 Difractograma de muestra de ZEO 2 sin tratar

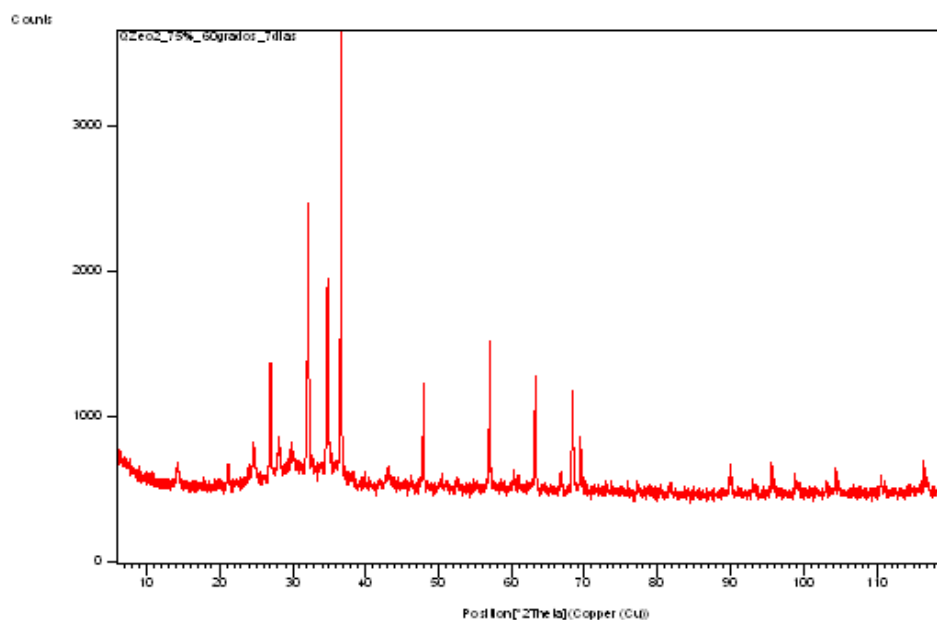


FIGURA 4.7 Difractograma de muestra Z2_75%_60C_7D

• Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido

Lo primero que se puede notar son las pequeñas partículas aglomeradas a los granos de zeolita de aproximadamente 45 μm , estas partículas son identificadas como impurezas principalmente compuestas por cuarzo. Estas aglomeraciones son más notables en la zeolita 1 que en la zeolita 2. Lo que indica su mayor contenido de impurezas. Esto influye negativamente en el proceso de activación, de acuerdo a Pacheco-Torgal (2007).

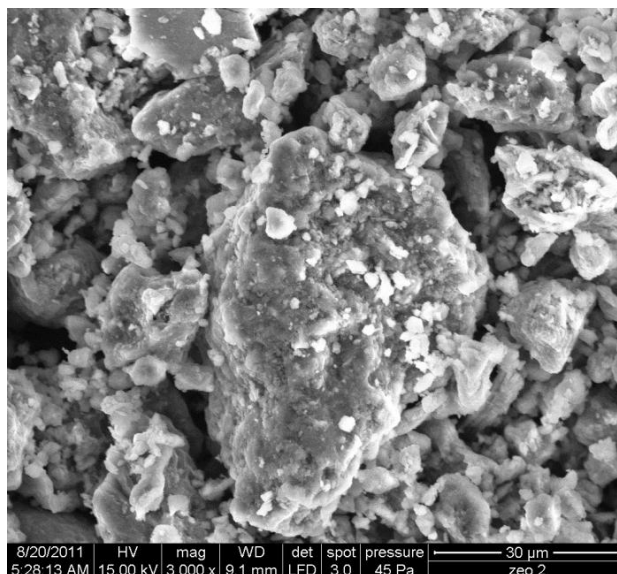


Figura 4.8 MEB muestra Z2 sin tratar a 3000x

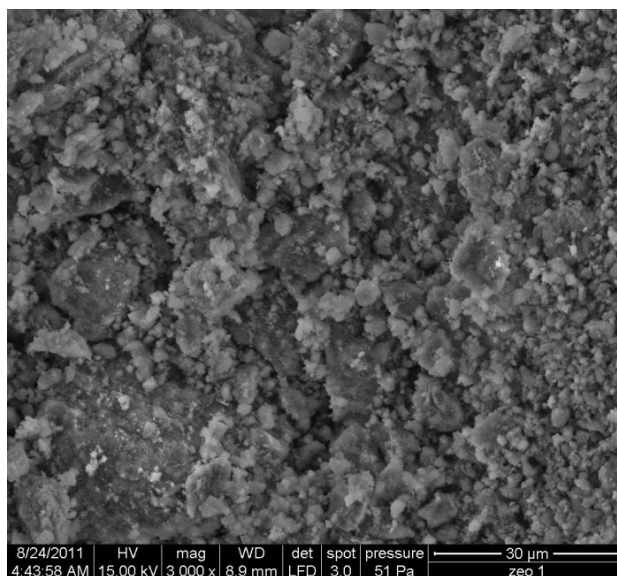


Figura 4.9 MEB muestra Z1 sin tratar a 3000x

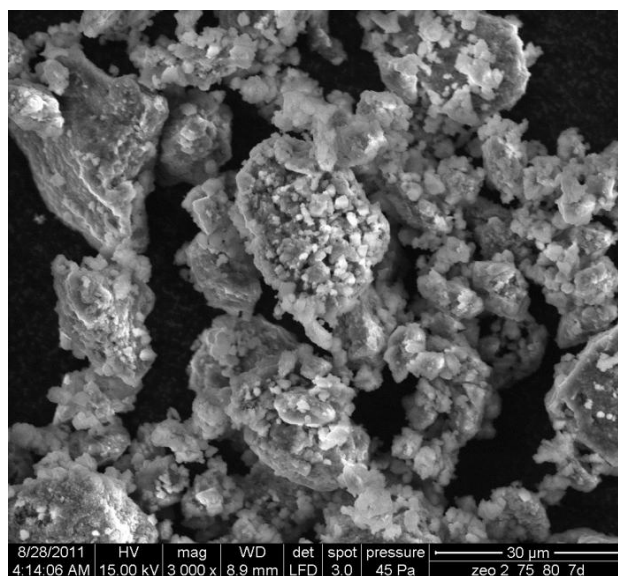


Figura 4.10 MEB muestra Z2_75%_80C_7d a 3000x

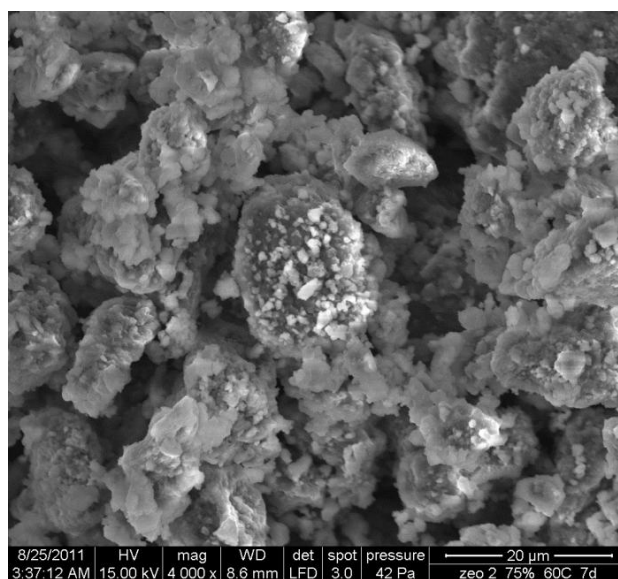


Figura 4.11 MEB muestra Z2_75%_60C_7d a 4000x

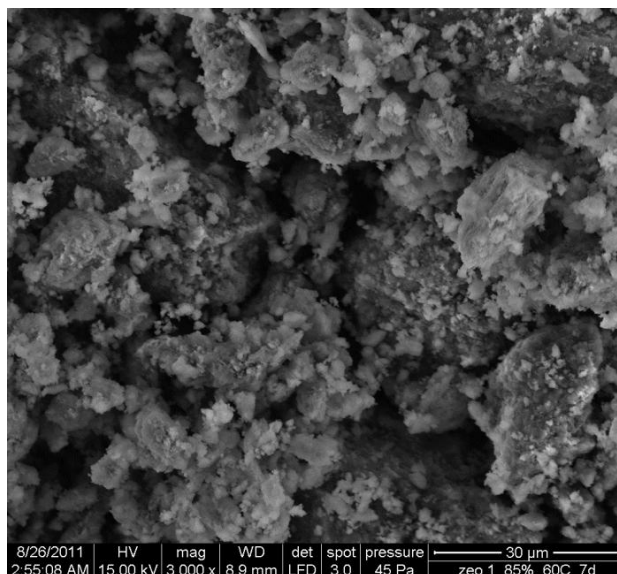


Figura 4.12 MEB muestra Z1_85%_60C_7d a 3000x

- **Resultados de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier**

En los espectrogramas de las zeolitas 1 y 2 sin activar y las mezclas de zeolita alcalinamente activada, se aprecia la similitud entre las muestras en casi todo el diagrama. En muchos casos una vibración de red cristalina típica se observa alrededor de los 950 cm^{-1} , esta indica la substitución isomorfa de la estructura Si o Al por otros átomos. Así mismo se puede apreciar una mayor intensidad en el pico de la banda de 1450 cm^{-1} para la zeolita 2 activada. De acuerdo a la bibliografía este pico corresponde a la vibración debida a la

presencia de Na_2CO_3 en la muestra, introducida durante la etapa de activación.

Si se observan los espectrogramas de zeolita 2 con un proporcionamiento de 75%, curados a 60°C durante 7, 14 y 28 días se puede observar que el pico presente en el rango de 3500 a 4000 cm^{-1} desaparece a medida que el tiempo de curado aumenta. Este pico corresponde a las vibraciones de los grupos de enlace OH, tales como Al y Si.

También se encuentra un pico en la región entre 1500 y 2000 cm^{-1} este corresponde a la vibración de los enlaces H-O-H. Esta banda suele estar ligada a la presencia de moléculas de agua que son atrapadas por las cavidades de la estructura del geopolímero formado. Lo cual indica que existe una deshidratación en el sistema a medida que aumenta el tiempo de curado.

Finalmente se puede observar que de acuerdo al tiempo de curado, las bandas ubicadas a menores longitudes de onda crecen y esto se relaciona a la formación del geopolímero, lo cual concuerda con el mecanismo de reacción presentado por Palomo (1999).

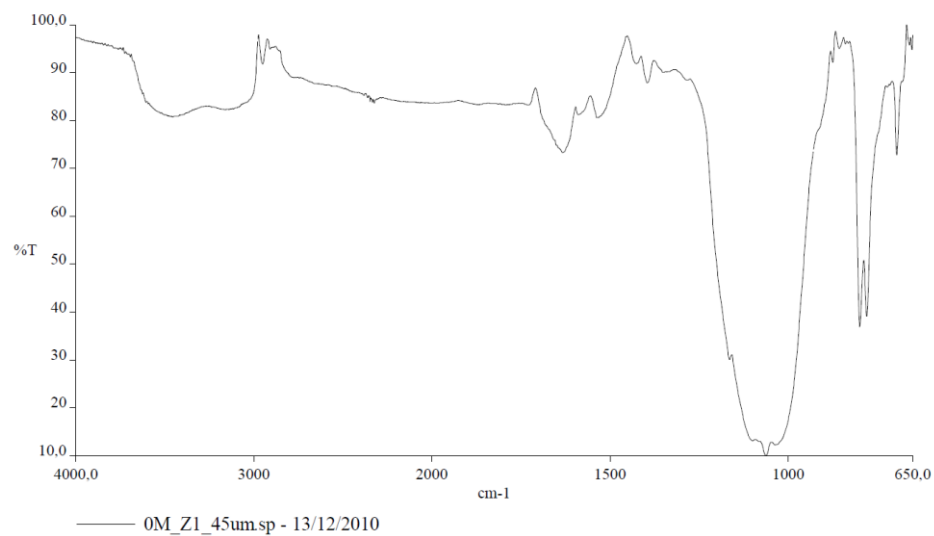


FIGURA 4.13 Espectrograma de muestra de ZEO 1 sin activar

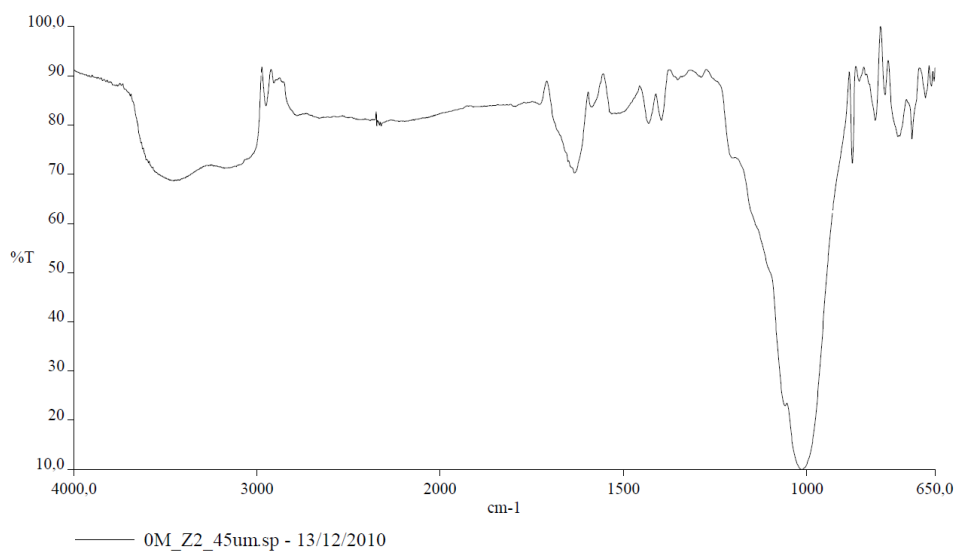


FIGURA 4.14 Espectrograma de muestra de ZEO 2 sin activar

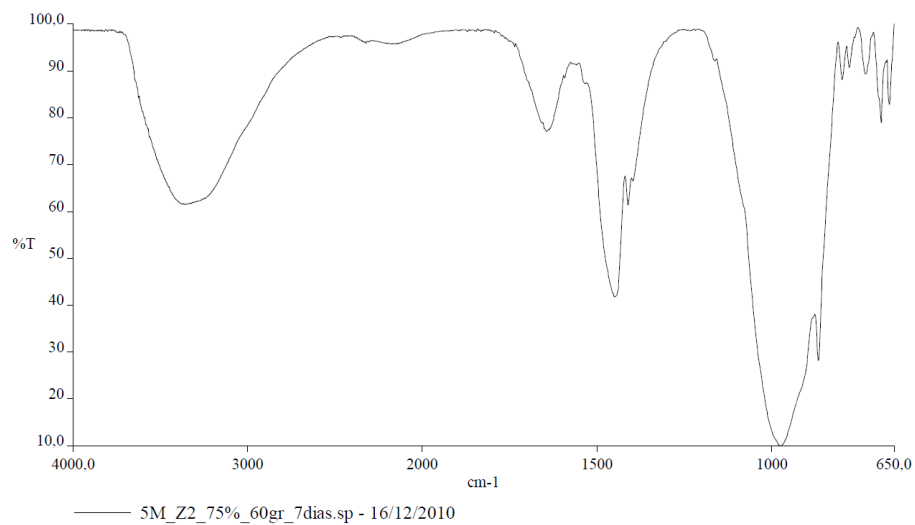


FIGURA 4.15 Espectrograma de ZEO 2_75%_60C_7d

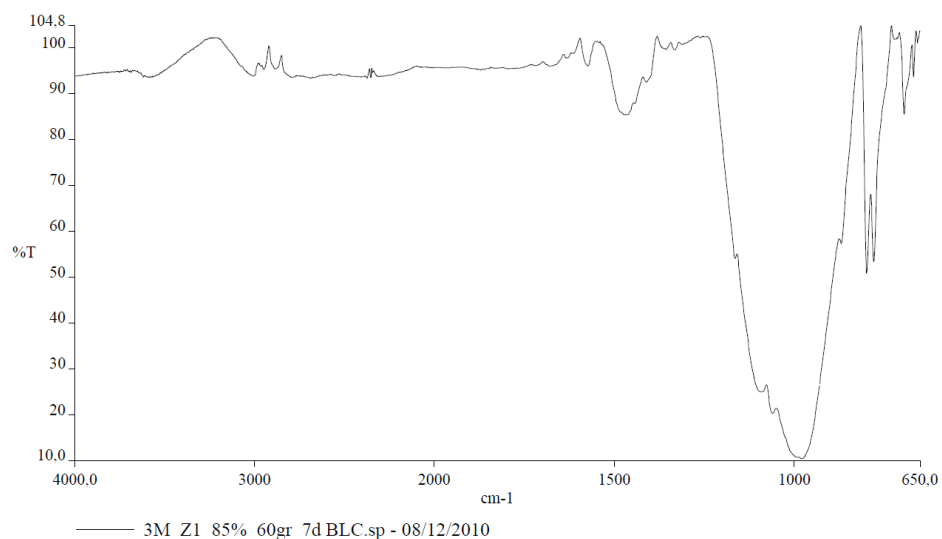


FIGURA 4.16 Espectrograma de ZEO 1_85%_60C_7d

CAPÍTULO 5.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Aunque el mecanismo de reacción de la activación alcalina de las zeolitas locales no fue estudiado propiamente en esta tesis, sino como afectan distintos factores a la resistencia a la compresión de un cemento hecho a base de zeolita, se pueden utilizar las observaciones para comentar sobre el desarrollo de la mezcla y el desarrollo de la resistencia a la compresión. A continuación se presentan conclusiones y recomendaciones referentes al presente trabajo:

1. Durante la etapa de mezclado la zeolita con la solución alcalina forman una masa gelatinosa esto concuerda con las investigaciones de Pacheco-Torgal (2007) y otros investigadores, que indican que la primera parte de la activación alcalina comprende la formación de un gel de silicato de calcio hidratado (por sus siglas en inglés C-S-H). En los análisis de calorimetría confirman la formación del C-S-H. Esto

indica que las muestras recolectadas presentan características apropiadas para la activación alcalina.

2. Es importante notar que los morteros de zeo1 con 75% de zeolita y 25% de solución alcalina, en los cuales fue necesario agregar agua para cumplir las condiciones de flujo de masa, posteriormente liberaron solución alcalina durante la etapa de pre-curado, y estos mismos moldes fueron los que no cumplieron con las condiciones de flujo durante el desmolde. Esta inconformidad con la norma no sucedió en ninguno de los morteros de zeo2. En la zeo2 todos los morteros cumplieron con las condiciones de flujo y pudieron ser desmoldados después de la etapa de pre-curado. Para trabajos futuros se recomiendan proporcionamientos con menos de 25% de solución alcalina para los morteros de zeo1. Esta medida también podría hacer que los morteros se solidifiquen lo suficiente para desmoldarlos en menos tiempo, es decir disminuir el tiempo de pre-curado, que en estos casos llegaba a ser mayor de 10 días.
3. Durante la etapa de curado a una temperatura de 60 y 80 °C. De acuerdo a observaciones realizadas el cubo empieza a solidificarse aumentando su resistencia a la compresión hasta los 7 días (esto lo podemos afirmar porque se tomaron mediciones a 7, 14, y 28 días)

pero aumentando también la fragilidad de la mezcla a niveles críticos a partir de los 14 días de curado para temperaturas de 80 grados centígrados y a partir de 28 días para temperaturas de curado de 60 grados centígrados. Estos tiempos de curado a las respectivas temperaturas resultaban destructivos para los cubos de zeolita. Dentro del presente trabajo los tiempos de curado y temperaturas más apropiados determinados son los de 7 o 14 días para temperaturas de 60 °C y máximo 7 días para la temperatura de curado de 80 °C. Para 14 días de curado las mezclas empezaban a deshidratarse y volverse frágiles. Es lógico suponer que la velocidad de formación del polímero es influenciada por las condiciones de curado. Pero se recomienda disminuir las temperaturas de curado para futuras investigaciones, hasta por lo menos 40 °C, durante 7, 14 y 28 días, para obtener mejores resultados. De acuerdo a Pacheco-Torgal (2007) los geopolímeros pueden ser curados a temperatura ambiente pero si los tiempos son extensos (más de 90 días) los cubos se vuelven frágiles.

4. Las 10 mezclas que pudieron formar cubos para el ensayo de compresión con resultados en el rango de 5.99 N/mm² hasta 24.46 N/mm². Fueron analizadas posteriormente por distintas técnicas. Aunque los resultados no alcanzan el 50% de la resistencia de los cubos de morteros de cemento Portland existe mucho campo por

investigar en esta aplicación, apenas se han cubierto ciertos rangos de los parámetros que afectan a la resistencia a la compresión. Esto representa oportunidades para optimizar el proceso con el fin de aumentar la resistencia mecánica.

5. La composición cualitativa de los productos depende de la materia prima, del componente alcalino y de las características de curado. Los DRX sirven para caracterizar la calidad de las materias primas. Es importante destacar de este análisis que la presencia de los montículos o halos que se pueden observar en los difractogramas entre 20 y 30 (2θ) de las muestras activadas alcalinamente en comparación a los difractogramas de las zeolitas sin activación confirma el incremento en la fase amorfa de las estructuras, en la zeo1 pues los picos correspondientes a 10 y 22 (2θ) desaparecen en las difractometrías del material activado, estos picos pertenecen a la fase de clinoptilolita. El motivo de este incremento en la fase amorfa puede ser la disminución del tamaño de grano, el curado o la misma reacción de activación. En cualquier caso es un efecto esperado.
6. Los interferogramas permiten apreciar los cambios en contenido amorfo de las distintas muestras. Desafortunadamente el método de ensayo para espectroscopía por transformada de Fourier no fue el

más apropiado para observar estos cambios. La técnica de pastillas de KBr en modo de transmisión es la más apropiada para investigaciones de las vibraciones de los enlaces estructurales. Para futuros trabajos se recomienda que se utilice esta técnica para identificar cambios en la fase amorfa.

APÉNDICES

APENDICE A RESULTADOS DE DIFRACTOGRAMAS

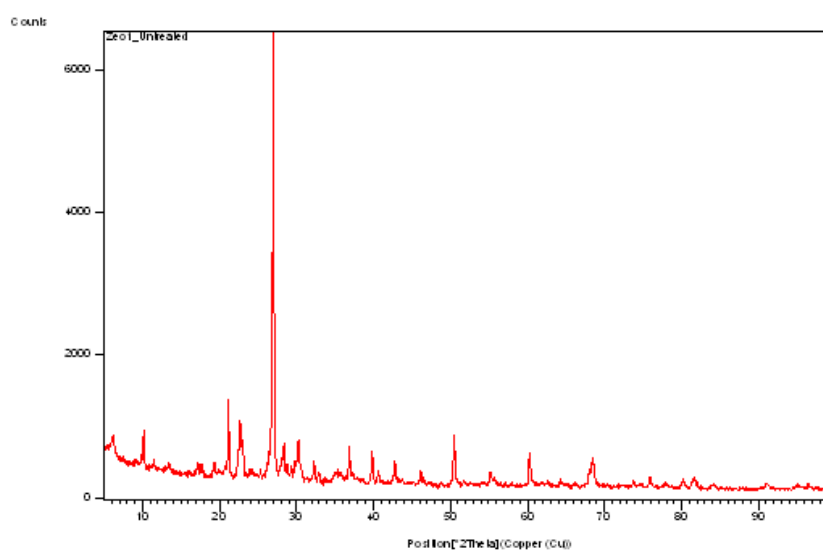


FIGURA A.1 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA DE ZEOLITA 1 SIN TRATAR

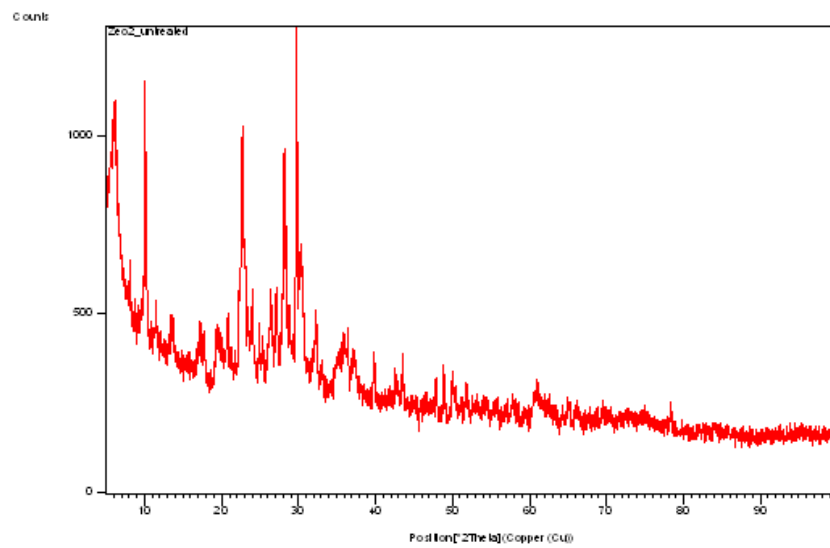


FIGURA A.2 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA DE ZEOLITA 2 SIN TRATAR

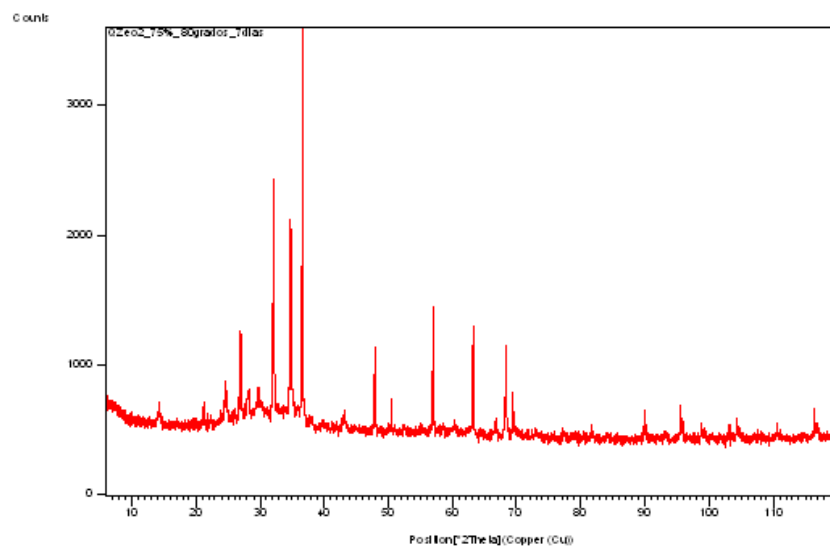


FIGURA A.3 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_7D

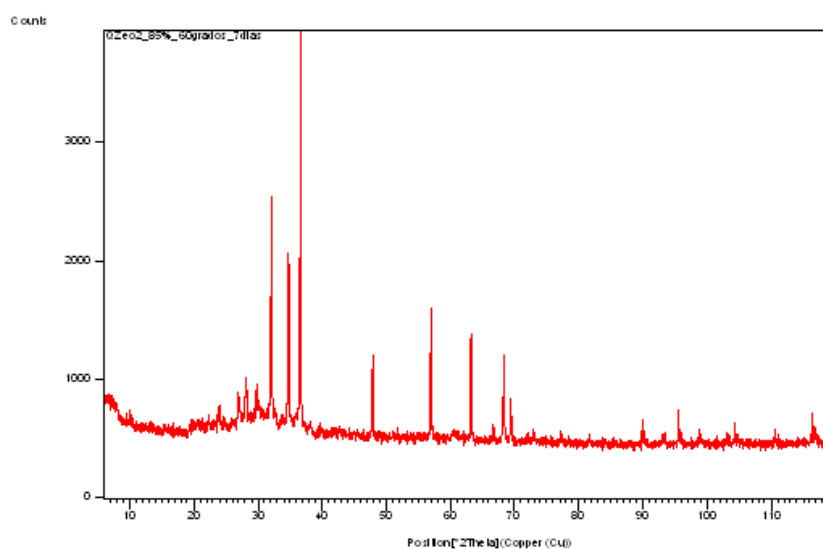


FIGURA A.4 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_85%_60C_7D

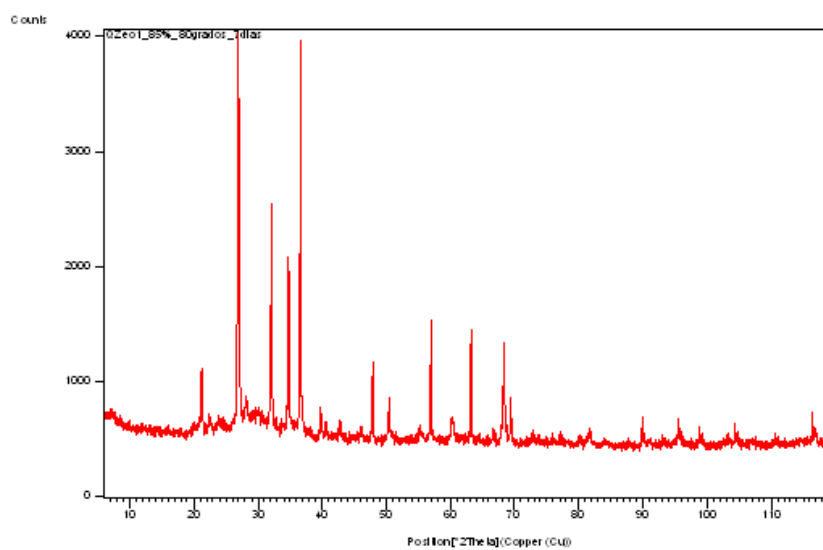


FIGURA A.5 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z1_85%_80C_7D

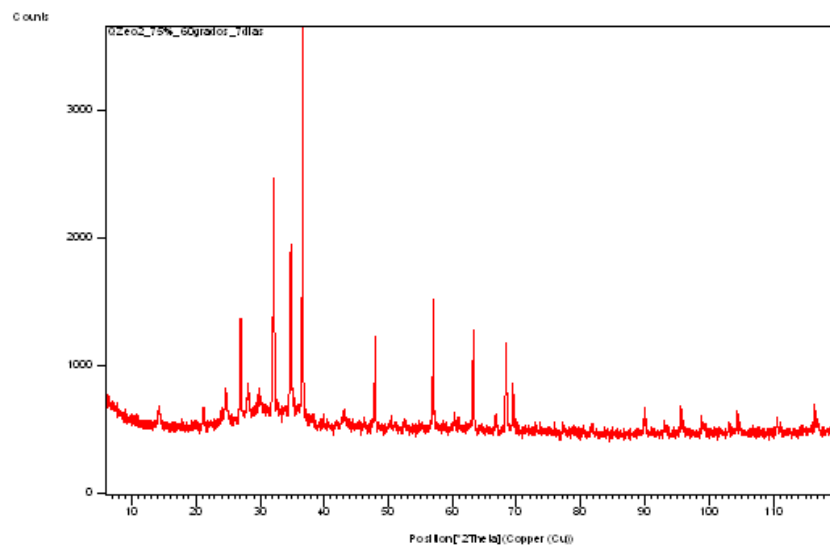


FIGURA A.6 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_7 DIAS

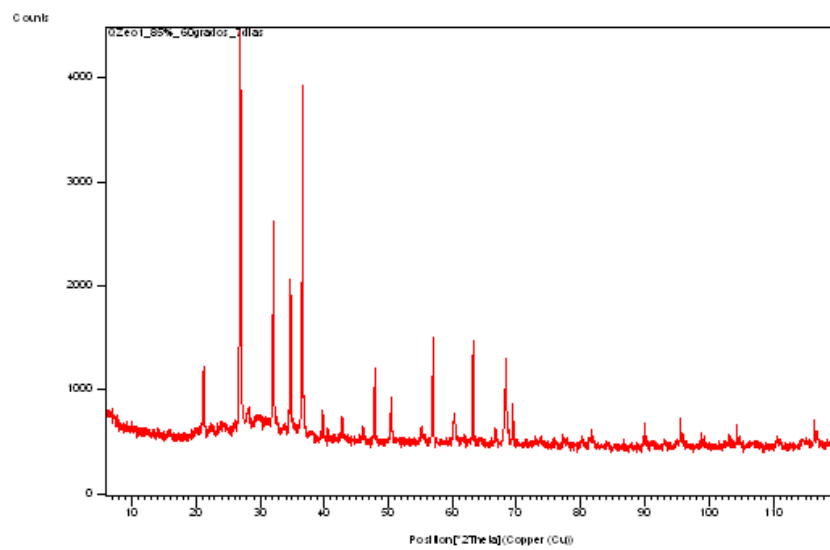


FIGURA A.7 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z1_85%_60C_7 DIAS

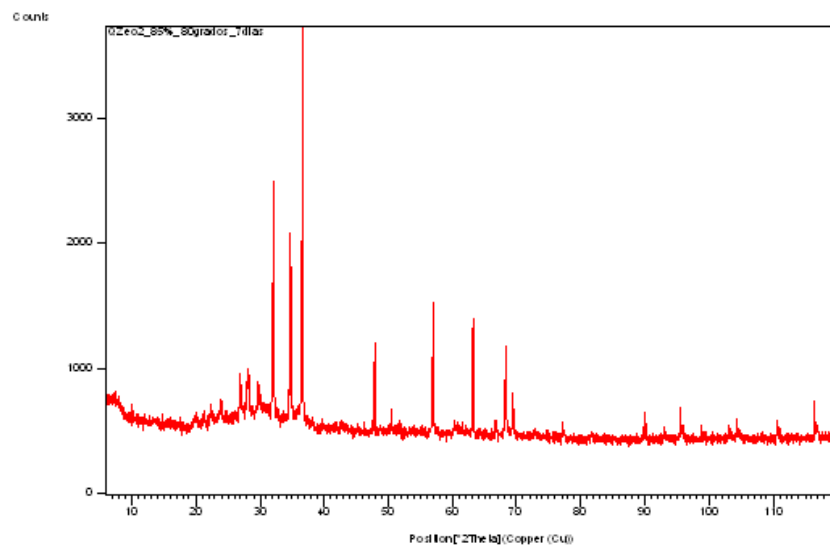


FIGURA A.8 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_85%_80C_7 DIAS

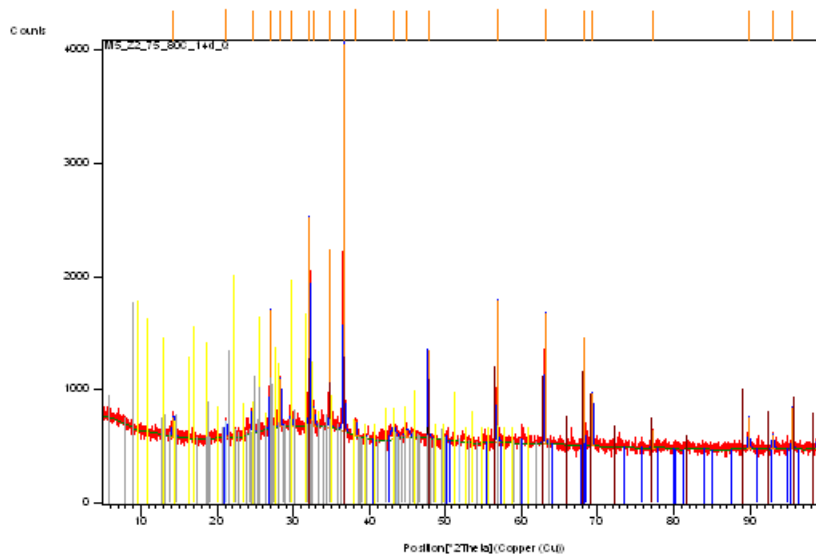


FIGURA A.9 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_14 DIAS

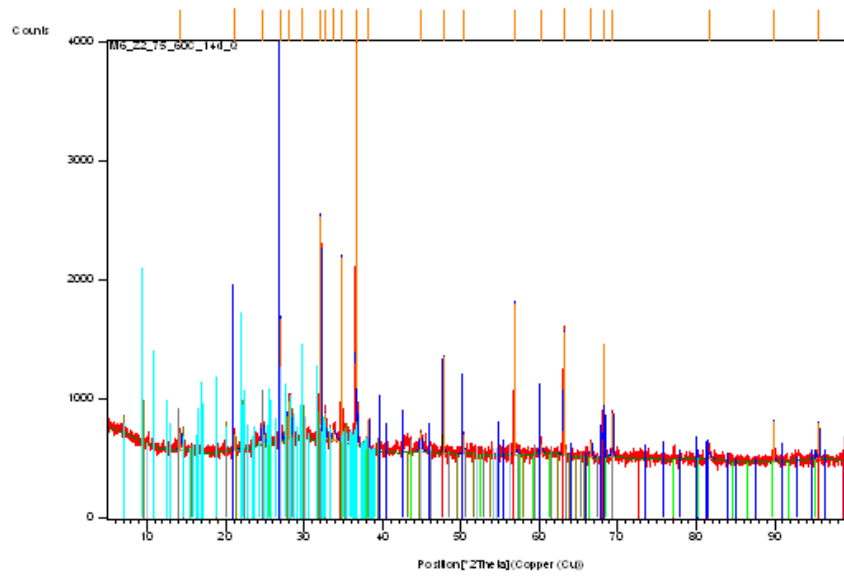


FIGURA A.10 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_14 DIAS

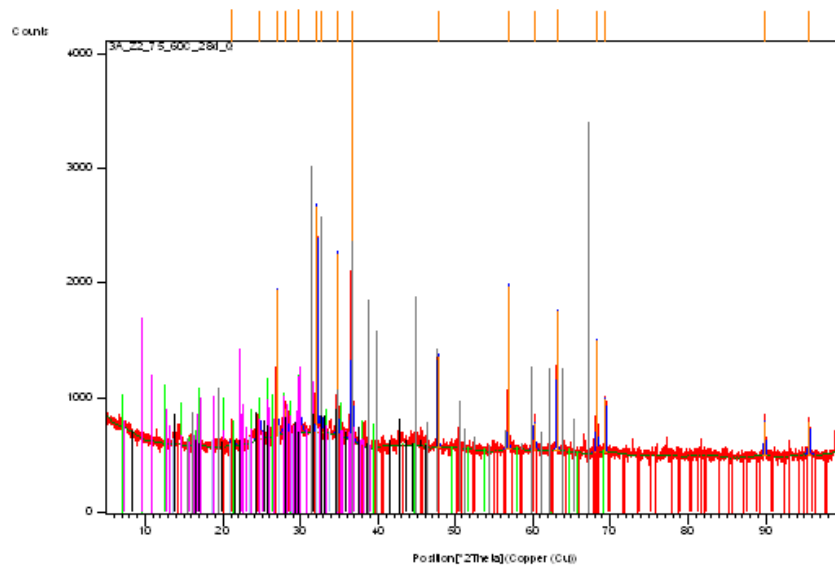


FIGURA A.11 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_28 DIAS

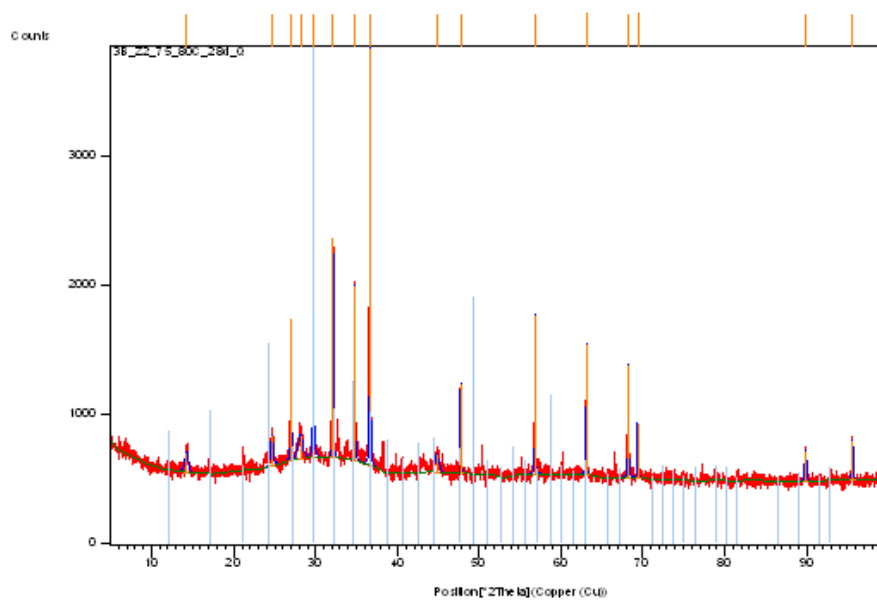


FIGURA A.12 DIFRACTOGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_28 DIAS

APÉNDICE B RESULTADOS DE ESPECTROGRAMAS

FTIR

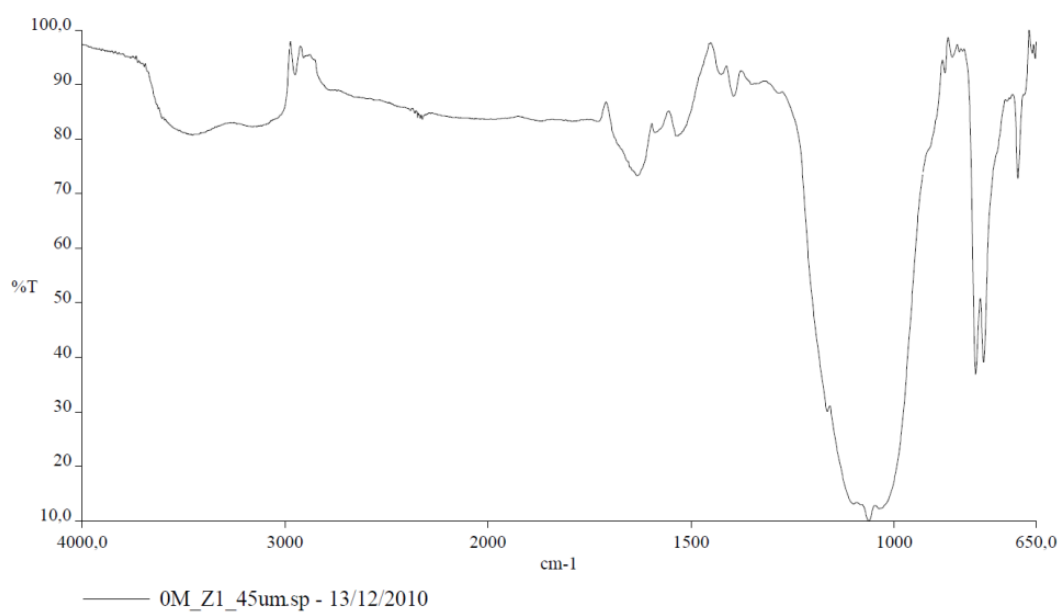


FIGURA B.1 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA DE ZEOLITA 1 SIN
ACTIVAR

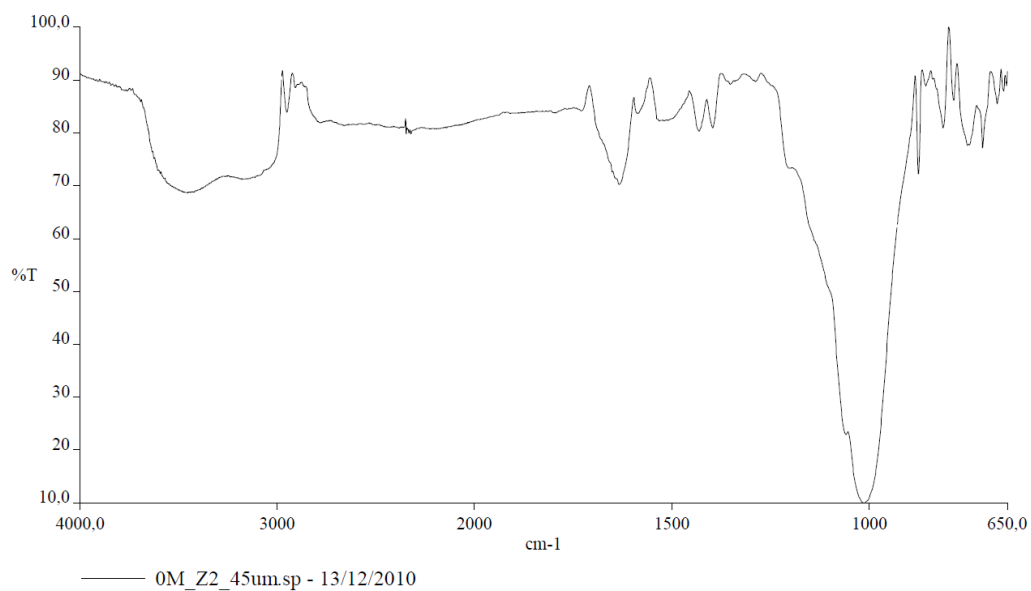


FIGURA B.2 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA DE ZEOLITA 2 SIN
ACTIVAR

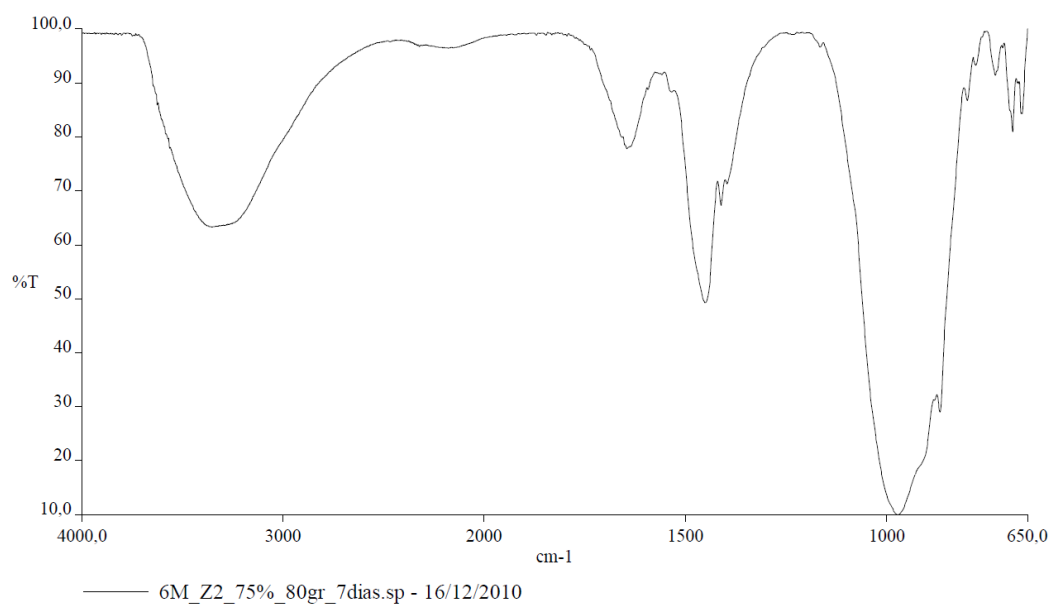


FIGURA B.3 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_7 DIAS

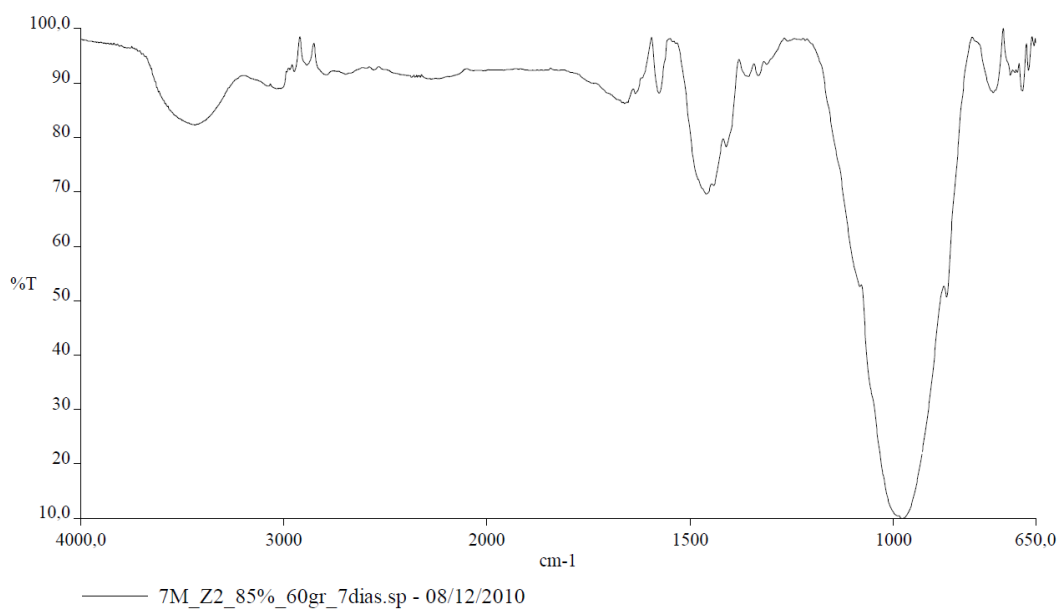


FIGURA B.4 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_85%_60C_7 DIAS

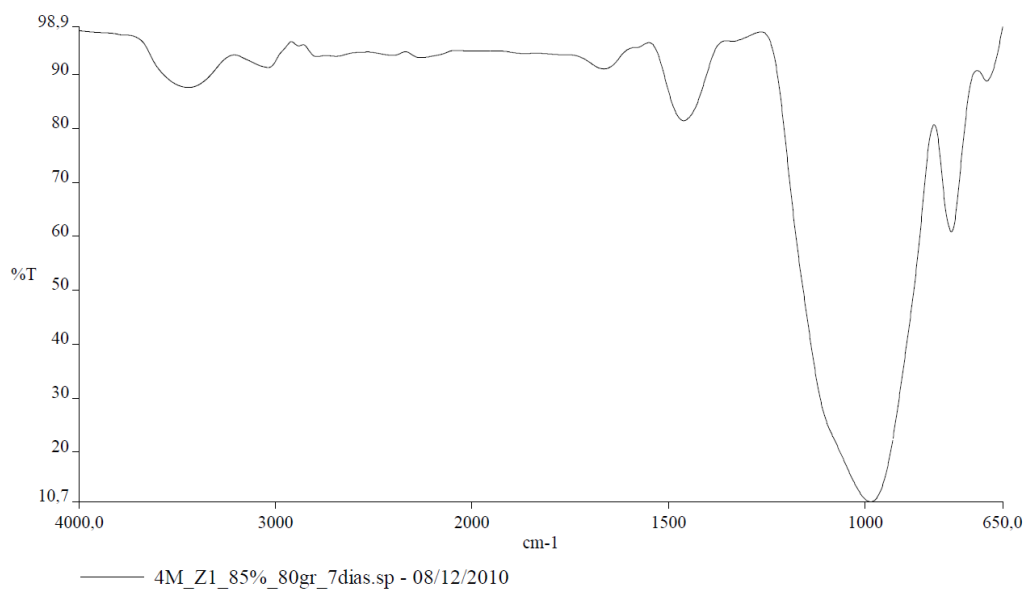


FIGURA B.5 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z1_85%_80C_7 DIAS

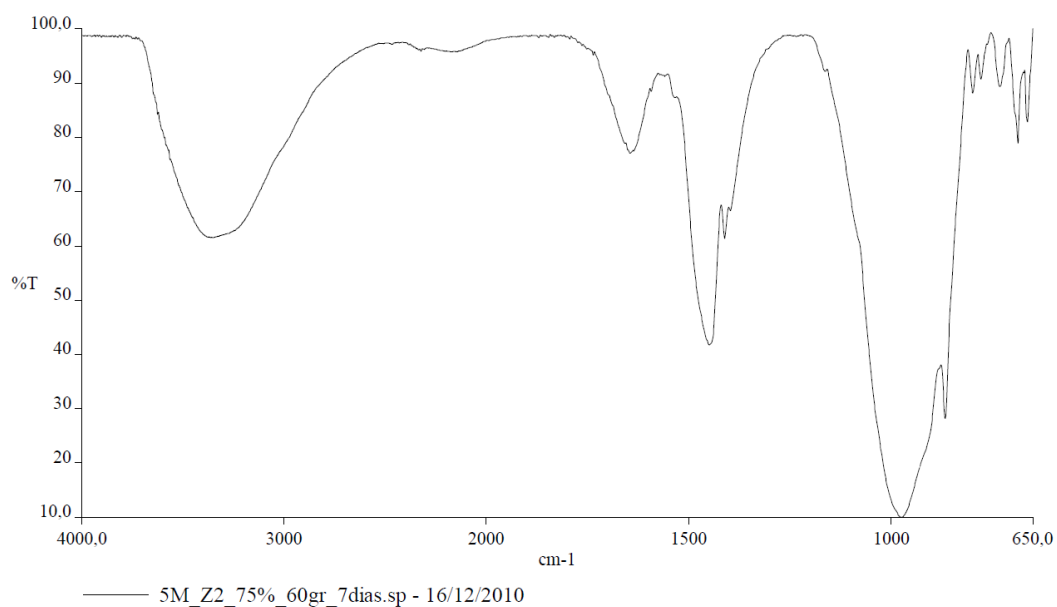


FIGURA B.6 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_7 DIAS

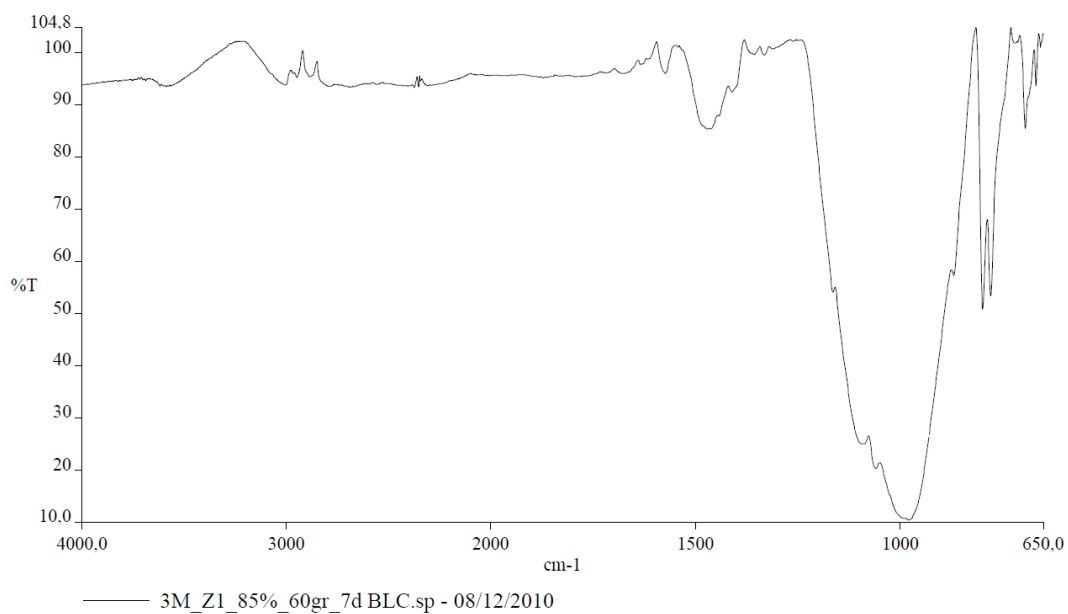


FIGURA B.7 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z1_85%_60C_7 DIAS

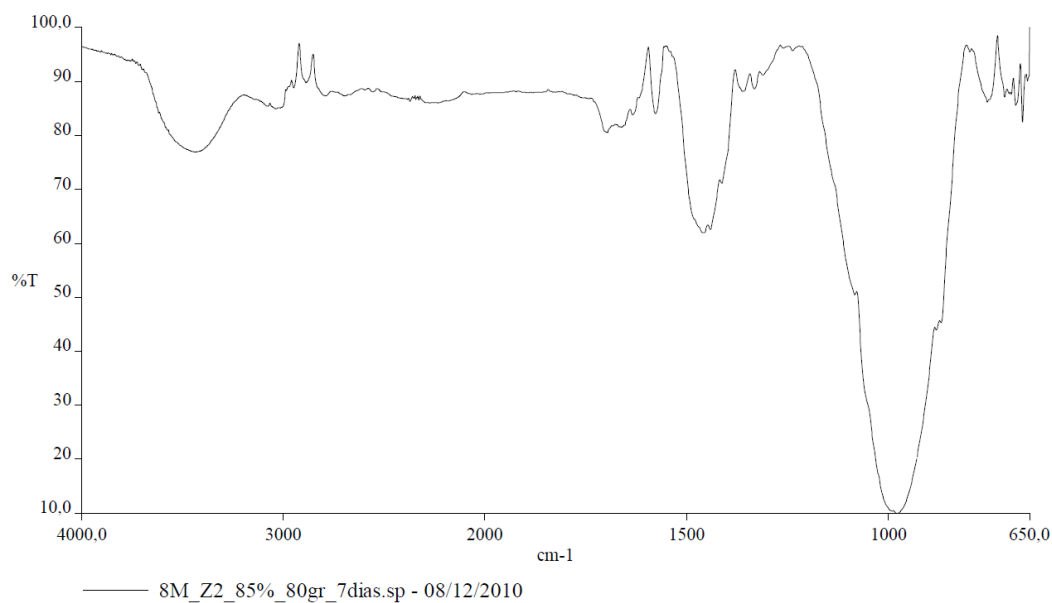


FIGURA B.8 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_85%_80C_7 DIAS

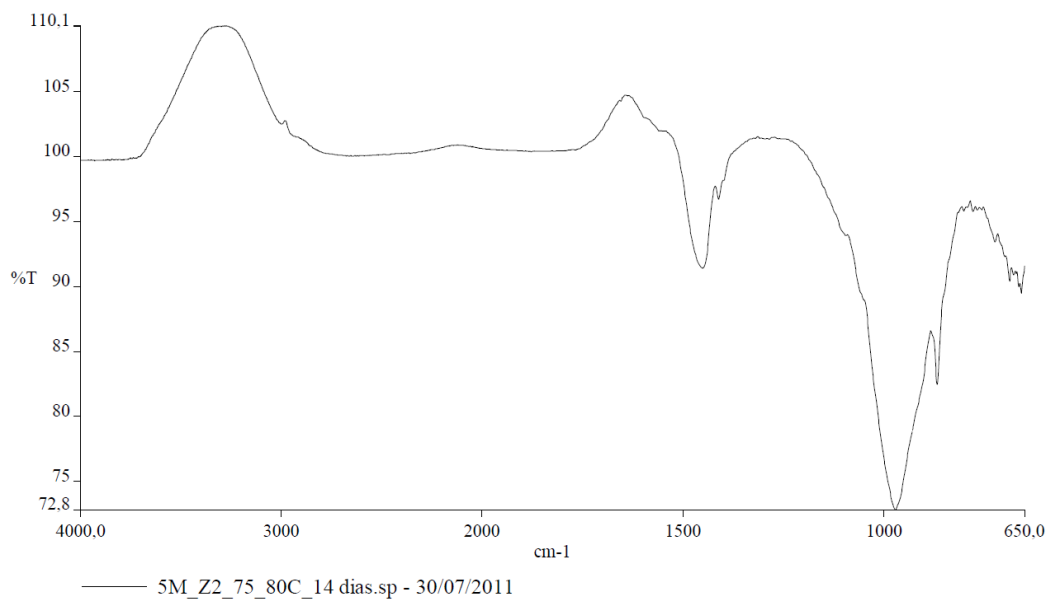


FIGURA B.9 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_14 DIAS

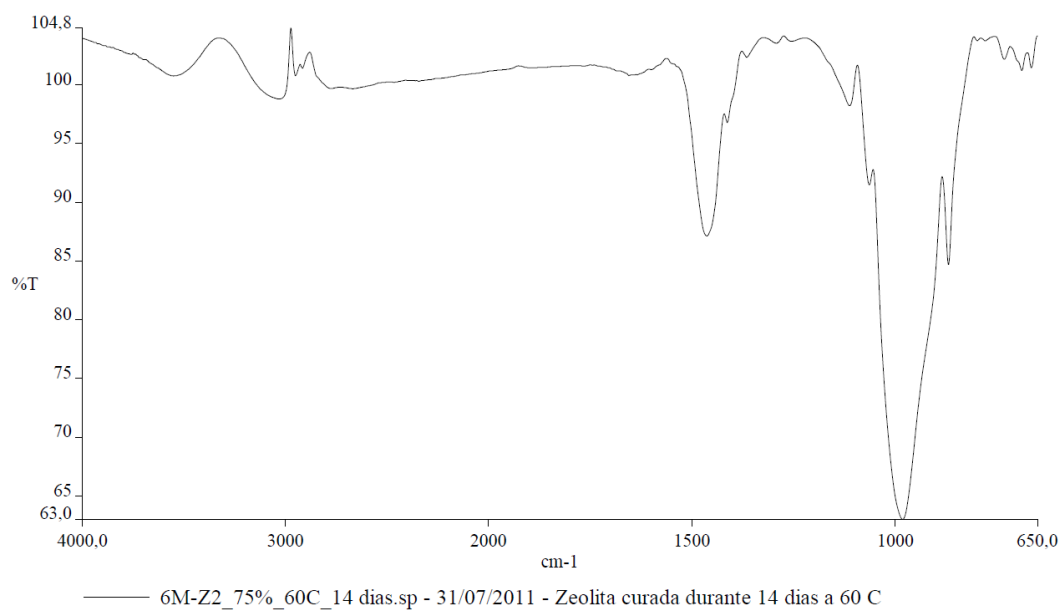


FIGURA B.10 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_14 DIAS

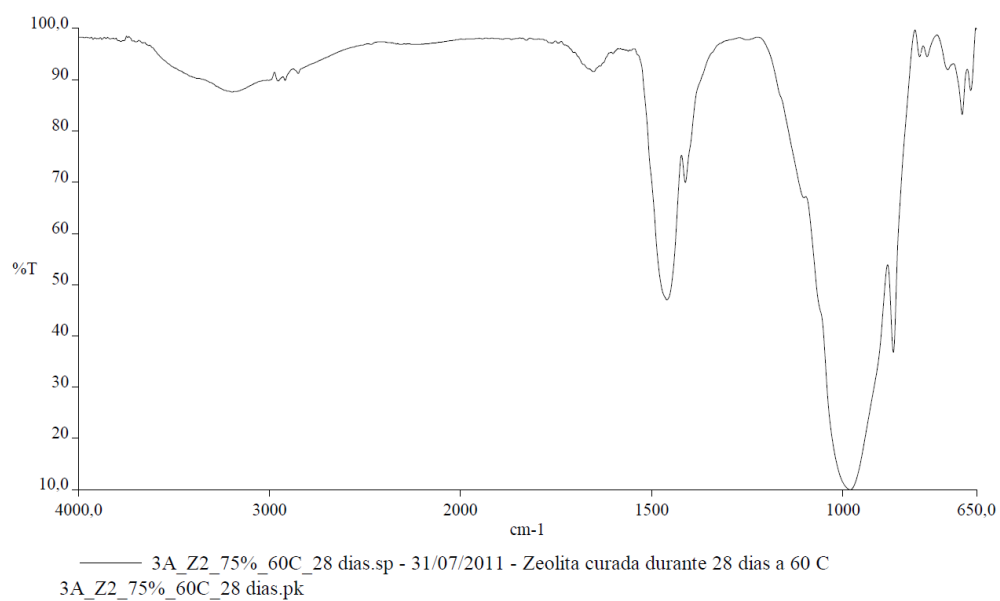


FIGURA B.11 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_60C_28 DIAS

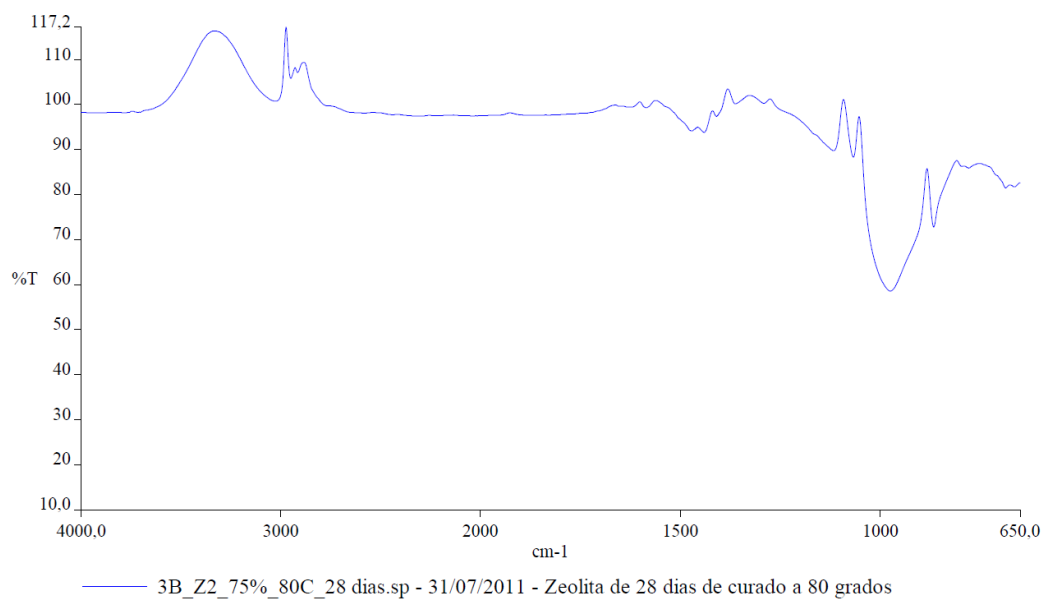


FIGURA B.12 ESPECTROGRAMA DE MUESTRA Z2_75%_80C_28 DIAS

APÉNDICE C RESULTADOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO

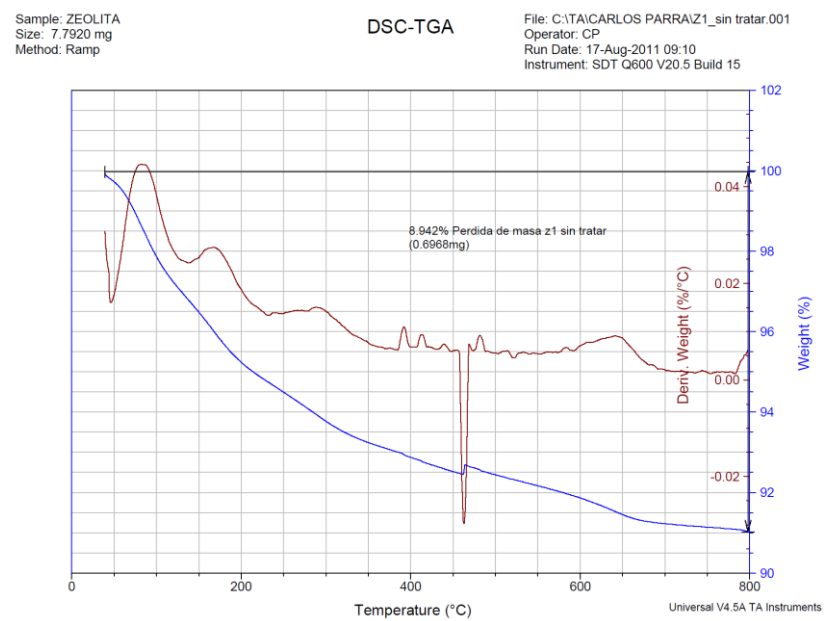


FIGURA C.1 Z1 SIN ACTIVAR

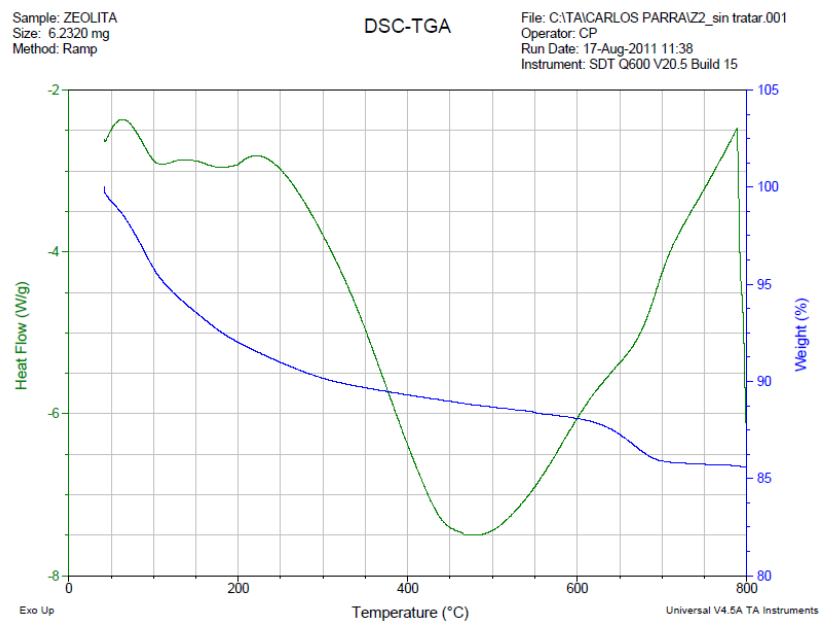


FIGURA C.2 Z2 SIN ACTIVAR

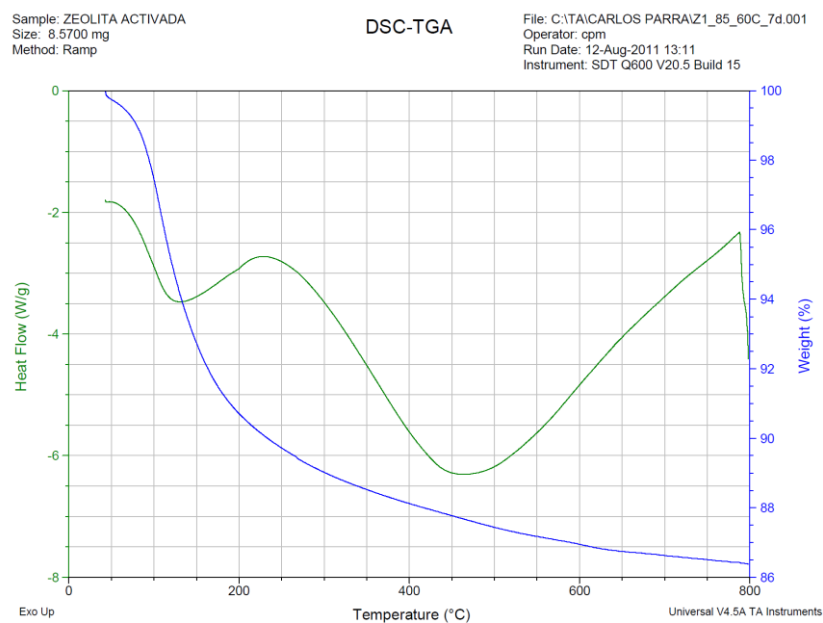


FIGURA C.3 Z1_85%_60C_7DIAS

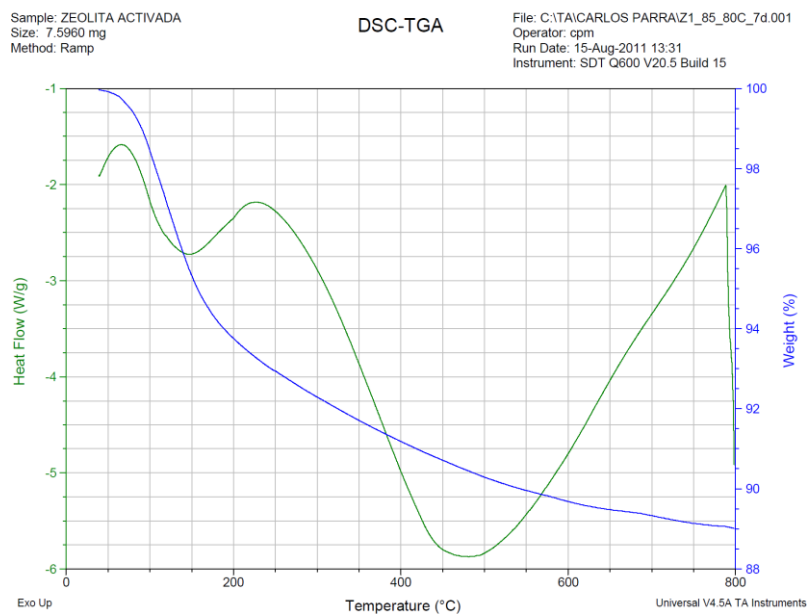


FIGURA C.4 Z1_85%_80C_7DIAS

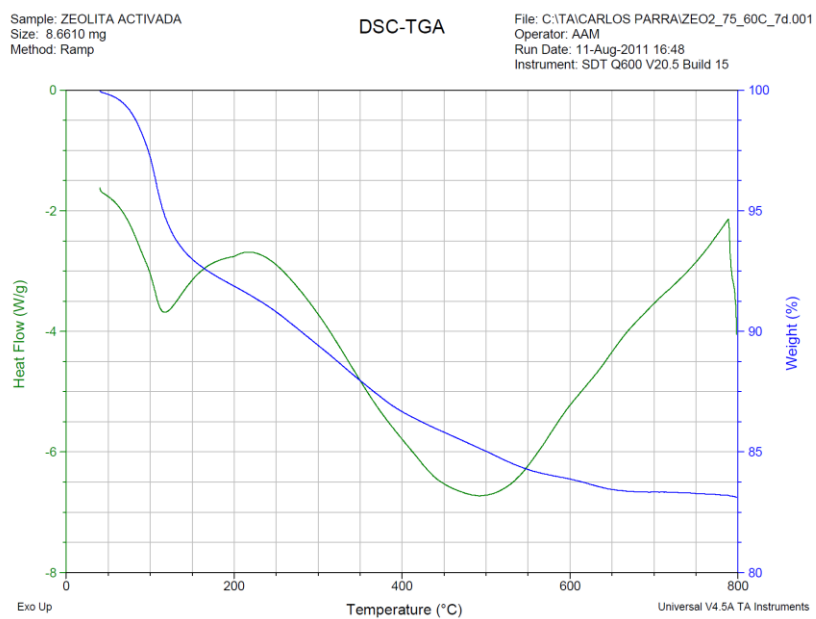


FIGURA C.5 Z2_75%_60C_7DIAS

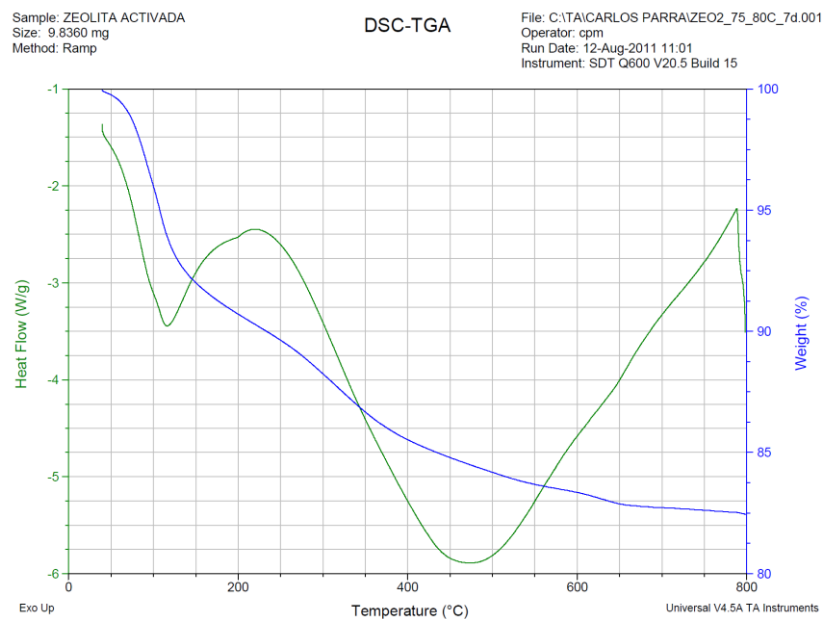


FIGURA C.6 Z2_75%_80C_7DIAS

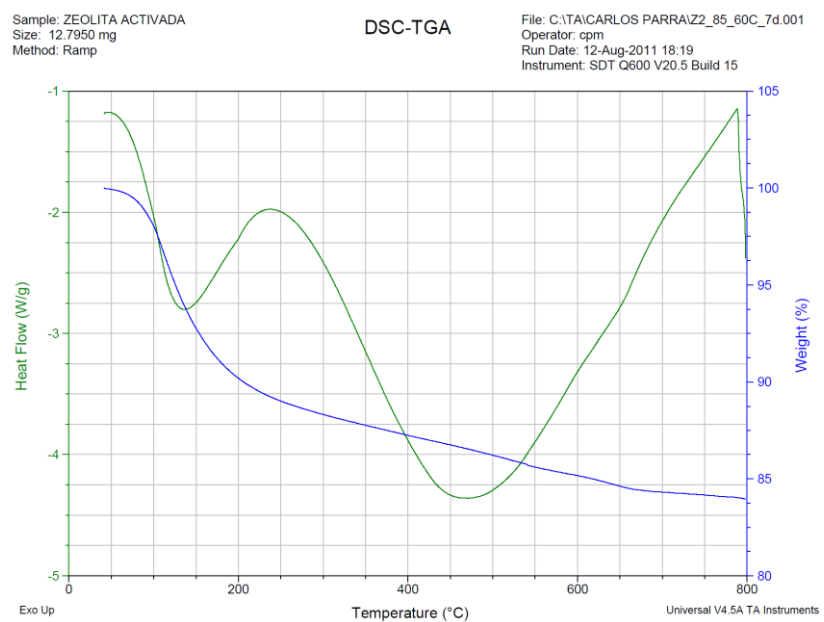


FIGURA C.7 Z2_85%_60C_7DIAS

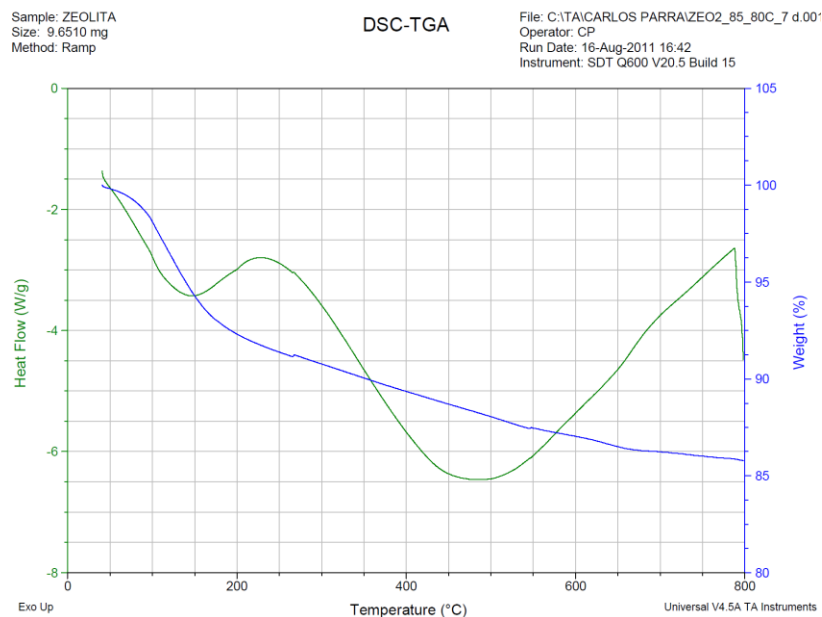


FIGURA C.8 Z2_85%_80C_7DIAS

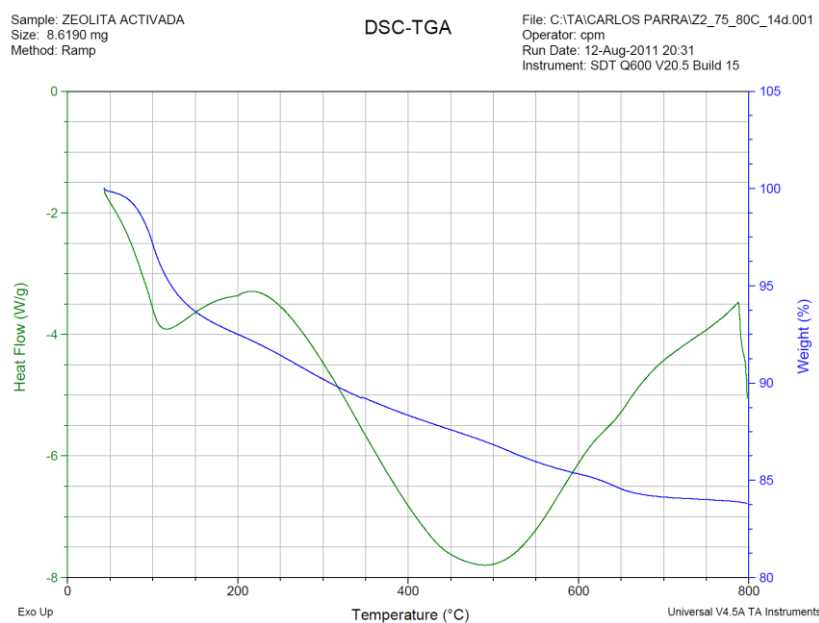


FIGURA C.9 Z2_75%_80C_14DIAS

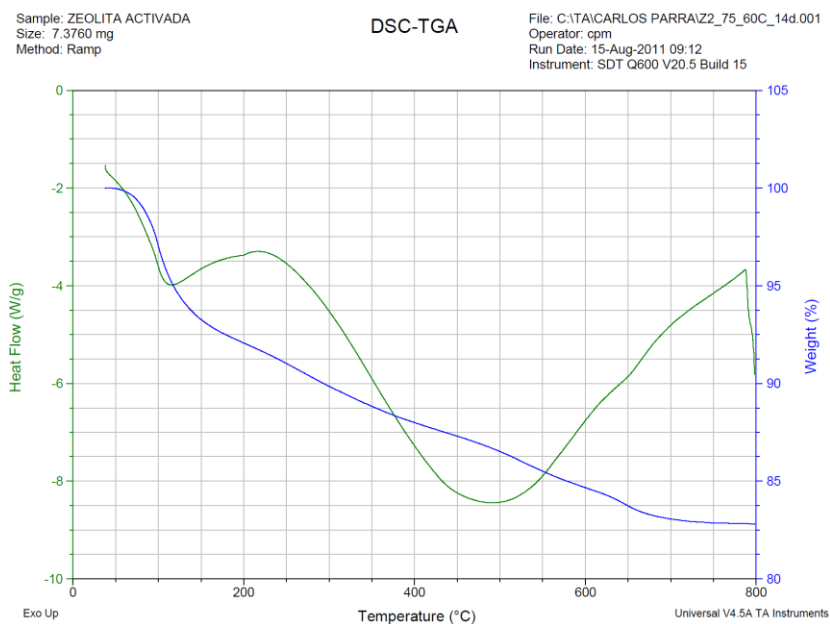


FIGURA C.10 Z2_75%_60C_14DIAS

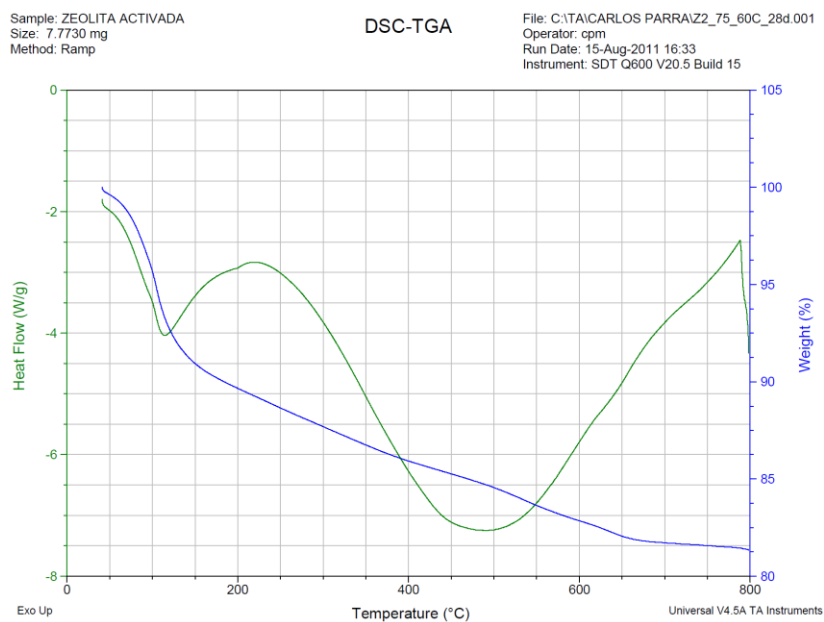


FIGURA C.11 Z2_75%_60C_28DIAS

Sample: ZEOLITA ACTIVADA
Size: 8.7490 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\TA\CARLOS PARRA\Z2_75_80C_28d.001
Operator: cpm
Run Date: 12-Aug-2011 15:23
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

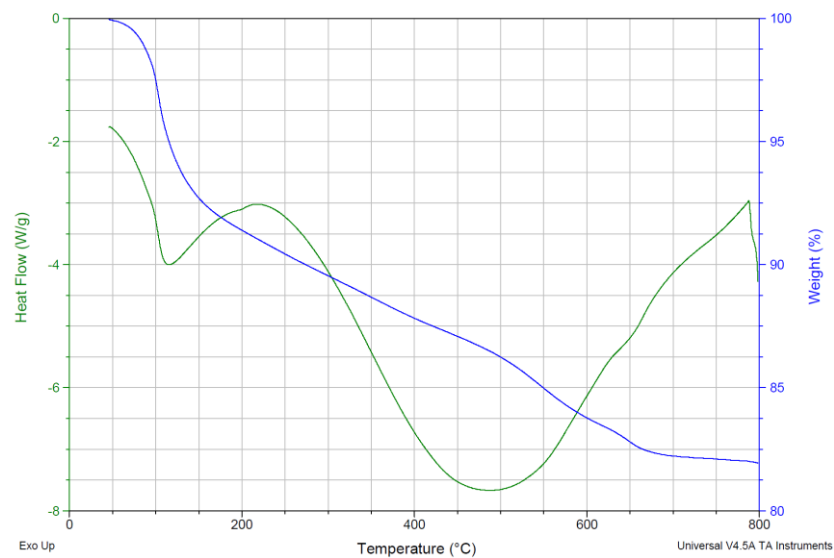
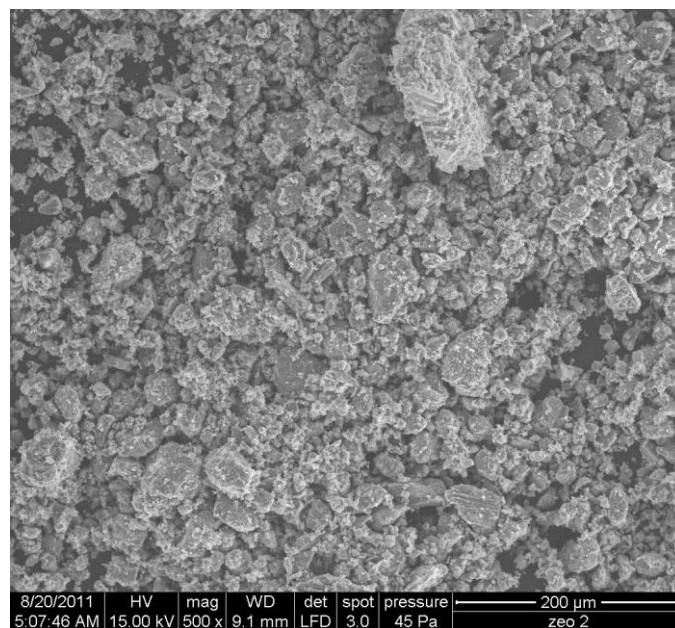


FIGURA C.12 Z2_75%_80C_28DIAS

APÉNDICE D FOTOGRAFÍAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO



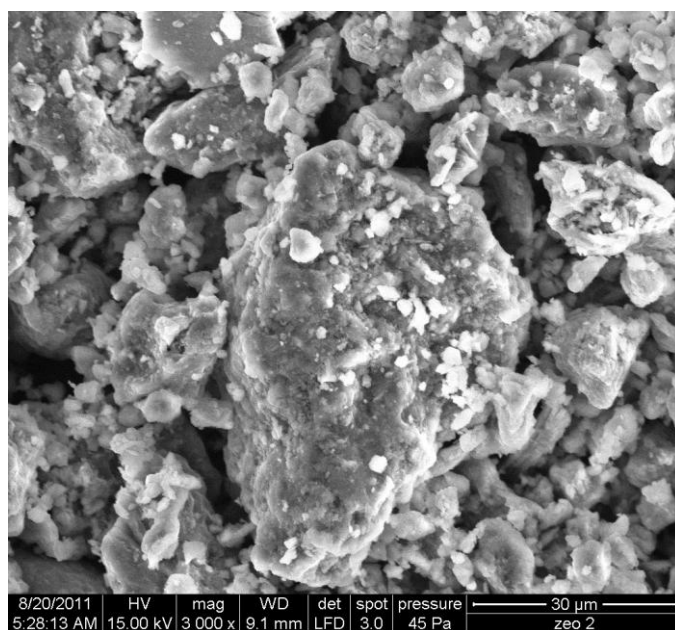
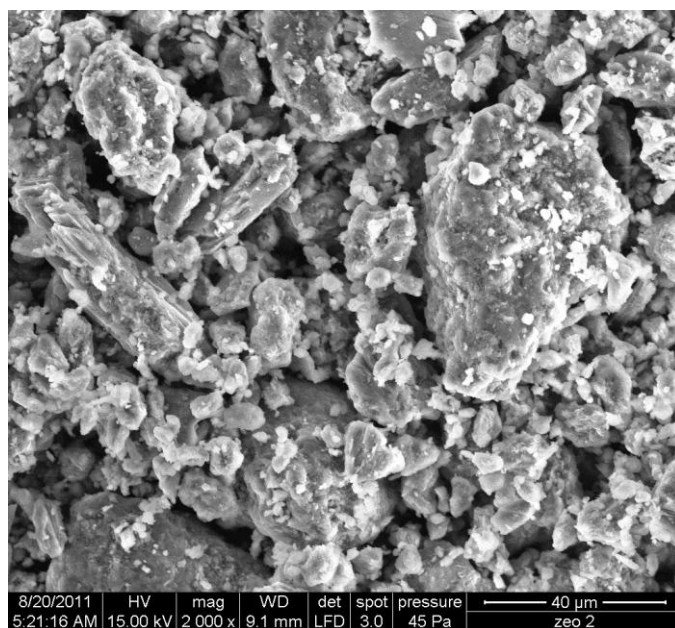
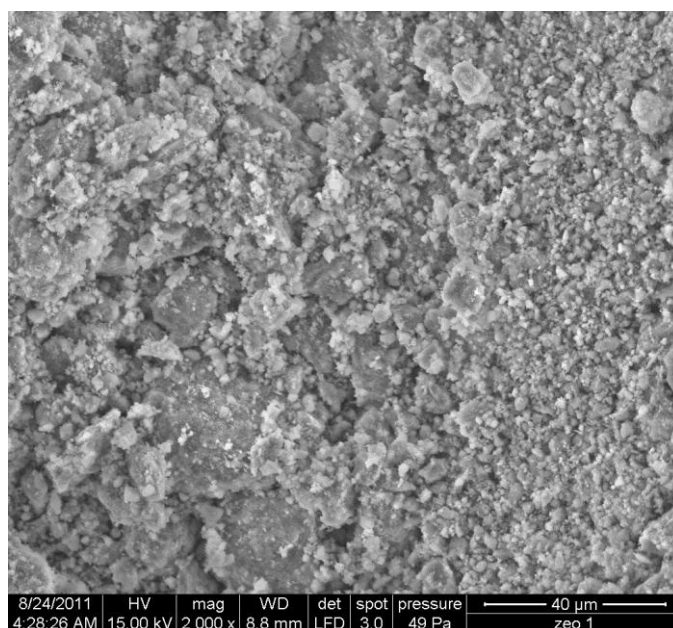
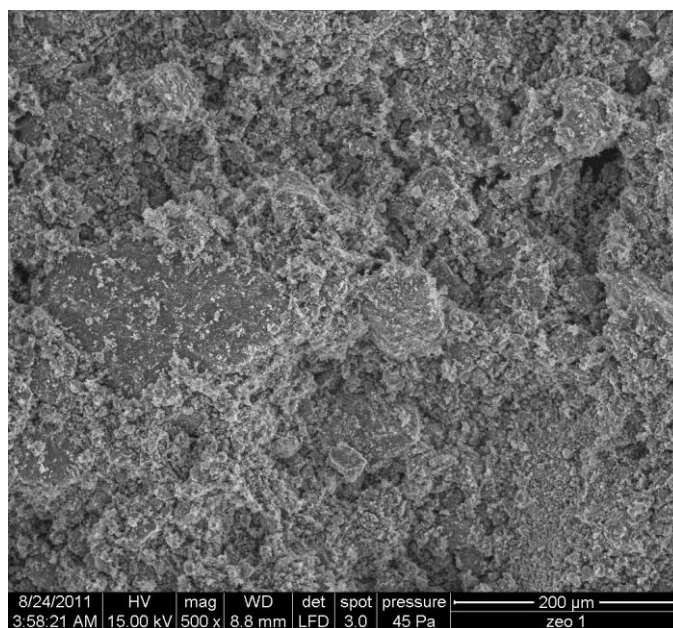


FIGURA D.1, D.2 Y D.3 Z1 sin tratar 500x, 2000x y 3000x



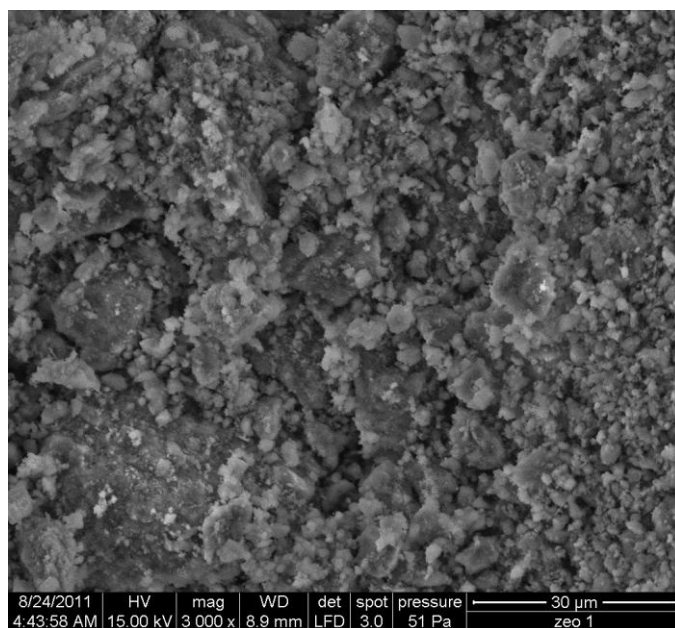
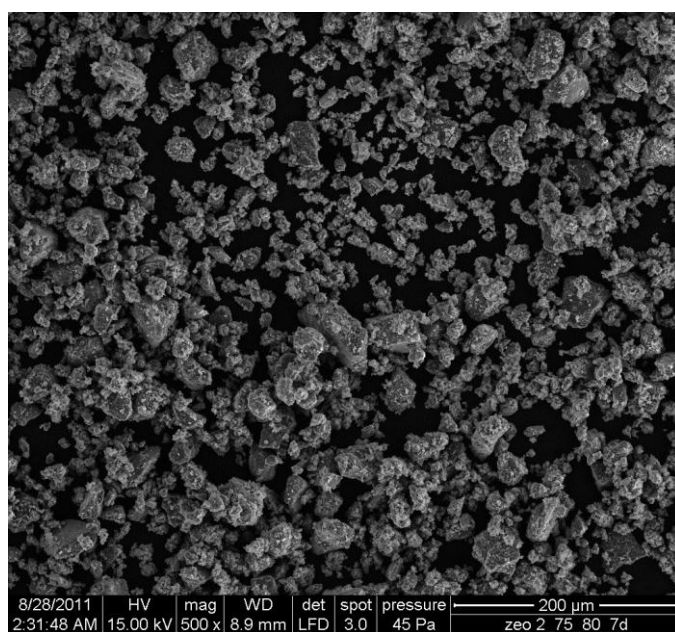


FIGURA D.4, D.5 y D.6 Z2 sin tratar 500x, 2000x y 3000x



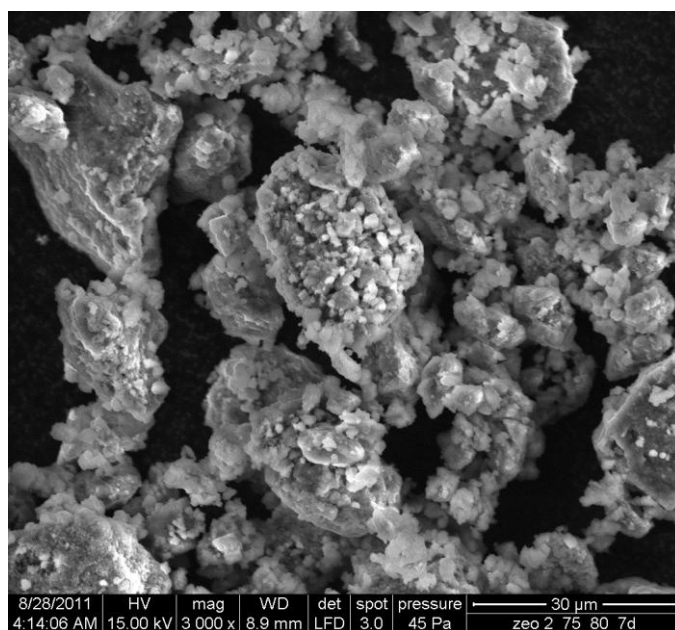
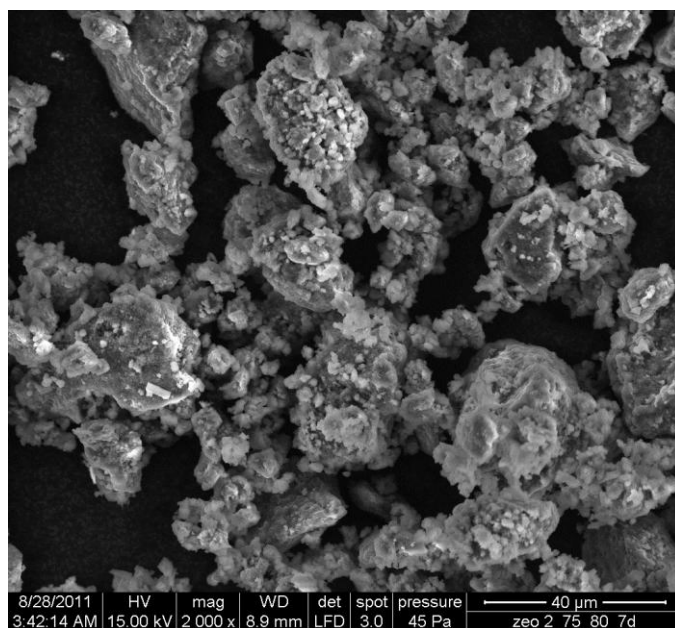
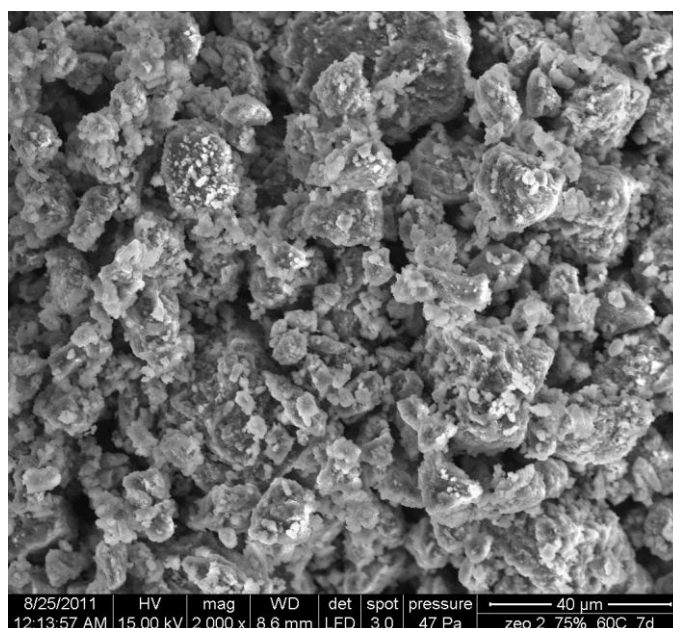
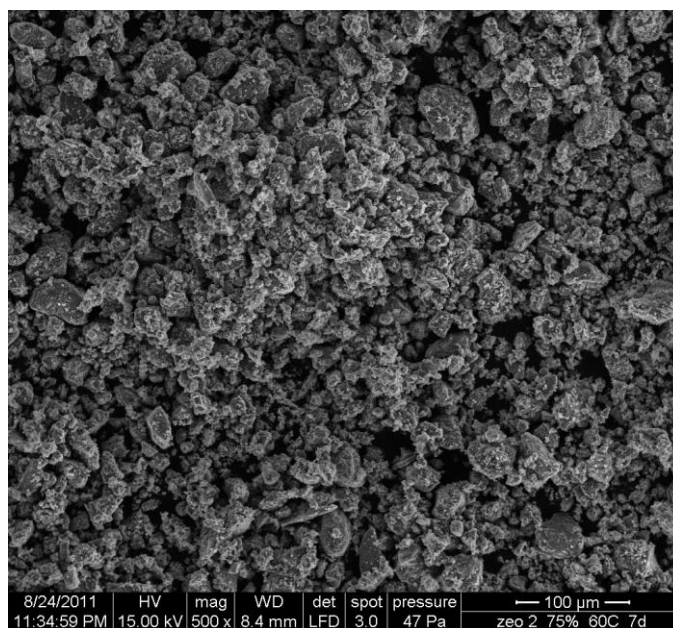


FIGURA D.7, D.8 y D.9 Z2_75%_80C_7d500x, 2000x y 3000x



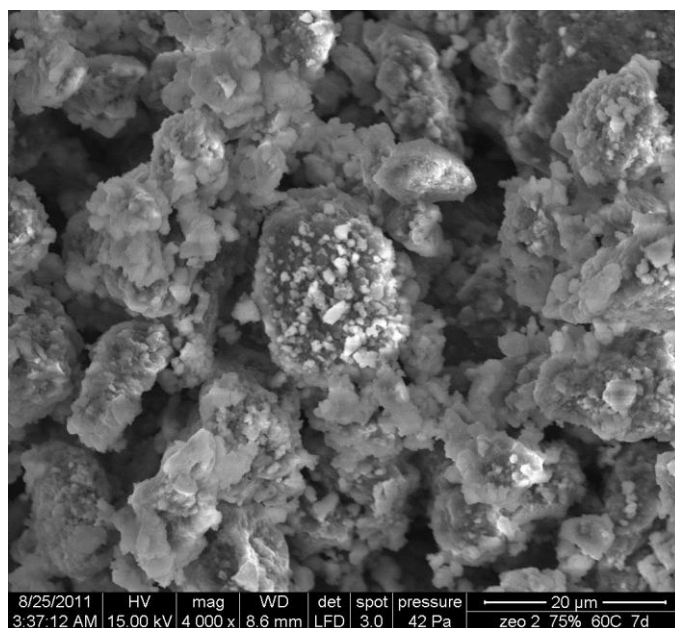
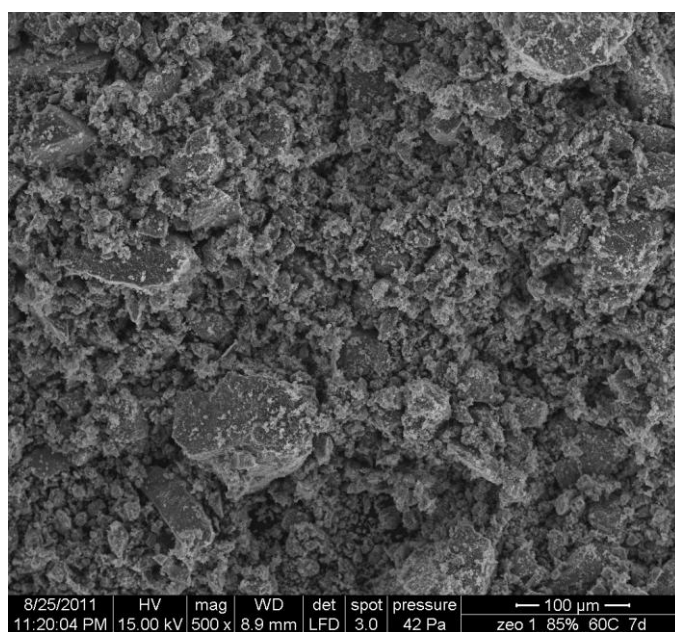


FIGURA D.10, D.11 y D.12 Z2_75%_60C_7d 500x, 2000x y 4000x



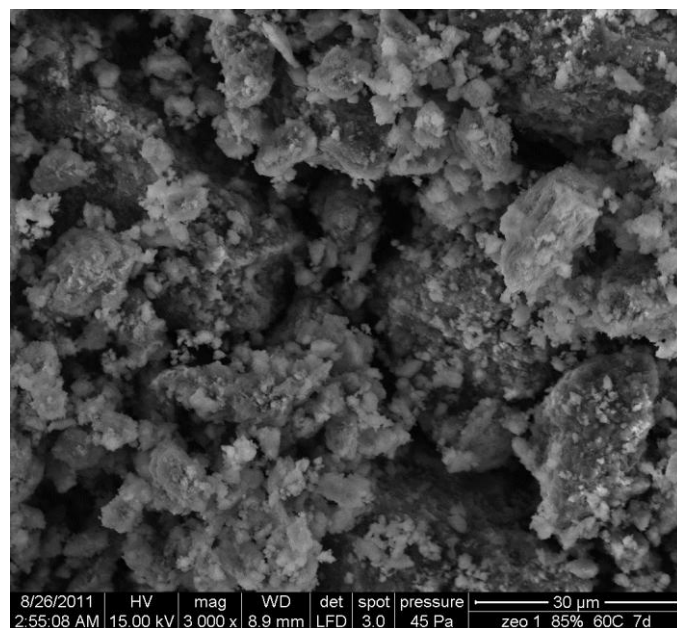
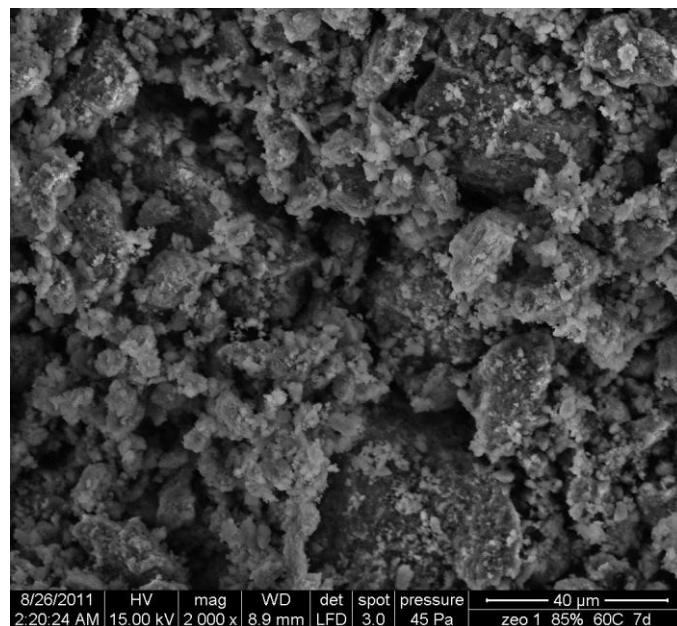


FIGURA D.13, D.14 y D.15 Z1_85%_60C_7d 500x, 2000x y 3000x

APÉNDICE E CÁLCULO DEL PROPORCIONAMIENTO DE MATERIALES PARA LOS MORTEROS.

Según la norma ASTM C109 para morteros de Cemento tipo Portland. Las dimensiones de los cubos requeridos para ensayos de compresión son: 5cm x 5cm x 5cm (125 cm³). Se utilizara una proporción en volumen de agua con respecto al volumen de los sólidos de 0.3 para el cálculo del proporcionamiento.

$$\text{Vol mortero} = \text{Vol agua destilada} + \text{Vol zeolita} + \text{Vol Ca(OH)}_2$$

$$\text{Vol agua destilada} = 0.3 \text{ Vol solidos} = 0.3(\text{Vol zeolita} + \text{Vol Ca(OH)}_2)$$

$$\Rightarrow 125\text{cm}^3 = 0.3(\text{Vol}_{zeolita} + \text{Vol}_{\text{Ca(OH)}_2}) + \text{Vol}_{zeolita} + \text{Vol}_{\text{Ca(OH)}_2}$$

$$125 = 1.3(\text{Vol}_{zeolita} + \text{Vol}_{\text{Ca(OH)}_2})$$

$$125 = 1.3\text{Vol}_{solidos}$$

$$\text{Vol}_{solidos} = \frac{125}{1.3}$$

$$\text{Vol}_{solidos} = 96.154\text{cm}^3$$

Para el volumen de solidos se utilizó dos mezclas

- Mezcla 1: 75% de zeolita y 25% de hidróxido de sodio
- Mezcla 2: 85% de zeolita y 15% de hidróxido de sodio

Mezcla	75% - 25%	85% - 15%
Vol de zeolita (cm ³)	72.155	81.731
Vol de Na(OH) (cm ³)	24.039	14.423
Vol de agua dest. (cm ³)	28.846	28.846

Calculo de masas a partir de los volúmenes y las densidades

Materiales	Densidades (g/cm ³)
zeolita 1	2.29
zeolita 2	2.18
Ca(OH) ₂	2.21
Agua destilada	1.00

Proporcionamiento para un solo mortero de Zeolita 1

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)
Masa zeolita 1	165.235	187.164

Masa Ca(OH)_2	53.126	31.875
Masa agua destilada	28.846	28.846

Proporcionamiento para un solo mortero de Zeolita 2

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)
Masa zeolita 2	157.298	178.174
Masa Ca(OH)_2	53.126	31.875
Masa agua destilada	28.846	28.846

Según el diseño experimental, para cada tipo de zeolita se tendrán dos mezclas distintas (75–25 y 85–15), a dos distintas temperaturas de curado (40°C y 80°C) para 7, 28 y 45 días, y para efecto estadístico se tendrán 3 cubos por muestra por ello el proporcionamiento de las masas se debe hacer para 18 morteros.

Proporcionamiento para todos los morteros de Zeolita 1

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)	Masas totales (g)
Masa zeolita 1 x18	2974.23	3368.952	6343.182
Masa Ca(OH)_2 x18	956.268	573.75	1530.018
Masa agua	519.228	519.228	1038.456

destilada x18			
---------------	--	--	--

Proporcionamiento para todos los morteros de Zeolita 2

Masas (g)	Mezcla 1 (75% - 25%)	Mezcla 2 (85% - 15%)	Masas totales (g)
Masa zeolita 2 x18	2831.364	3207.132	6038.496
Masa Ca(OH)_2 x18	956.268	573.75	1530.018
Masa agua destilada x18	519.228	519.228	1038.456

TOTAL DE MATERIALES REQUERIDOS

- Masa Zeo 1: 6343.182 g
- Masa Zeo 2: 6038.496 g
- Masa Ca(OH)_2 : 3060.036 g
- Masa agua destilada: 2076.912 g

BIBLIOGRAFÍA

1. D.M. Roy Alkali-activated cements oportunities and challenges, Materials research laboratory, The Pensilvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA, 1998
2. Fernandez-Jimenez A, Palomo J, Puertas F. Alkali activated slag mortars, Mechanical strength behaviour. Cem Concr Res 1999;29:1313-21
3. Glukhovsky VD, Rostovskaja GS, Rumyna GV. High strength slag alkaline cements. In: Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement, vol. 3; 1980. p. 164–8.
4. Jaarsveld JGS, Deventer JSJ, Lukey GC. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers. Chem Eng J 2002;89:63-73

5. Pacheco-Torgal F et al., Alkali-activated binders: A review, Constr Build Mater (2007), doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015]
6. Pacheco-Toral F., Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders, Constr Build Mater; 2007.
7. Palomo A, Grutzek MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. Cement Concrete Res 1999;29:1323-9
8. Purdon AO. The action of alkalis on blast furnace slag. J Soc Chem Ind 1940;59:191–202.
9. Villa C et al. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. Constr Build Mater (2010), doi:10.1016/
10. Walter A. Correa Sánchez, Analizar el efecto de lado de amorfización de dos diferentes zeolitas naturales por medio de tratamientos termomecánicos sobre la resistencia a la compresión de morteros. y su aplicación como puzolanas, Tesis de grado, Ingeniero Mecánico, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador, 2008.
11. Xavier Briz, Adsorción de contaminantes orgánicos por medio de zeolitas naturales, Tesis de grado, Ingeniero de Minas, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador, 2007
12. Xu H, Deventer JSJ. The geopolymerization of alumino-silicate minerals. Int J Miner Process 2000;59:247-66

