

Esta tesis presenta el desarrollo de morteros sostenibles para su aplicación en impresión 3D por extrusión. Se emplearon morteros de cemento y morteros de geopolímero incorporando materiales reciclados y provenientes de desechos industriales. Los morteros se caracterizaron física y mecánicamente. Se realizó, además, un análisis de ciclo de vida para evaluar su impacto ambiental y un análisis multicriterio para elección de las mezclas óptimas. Con las mezclas óptimas, se elaboraron arrecifes artificiales impresos en 3D que se sumergieron posteriormente en distintas costas del Atlántico Norte. Los resultados mostraron que los morteros de cemento fueron más adecuados para esta aplicación y que el empleo de arrecifes artificiales sirve para fomentar la vida marina.

This thesis presents the development of sustainable mortars for application in extrusion 3D printing. Cement mortars and geopolymer mortars were used incorporating recycled and industrial waste materials. The mortars were physically and mechanically characterised. A life cycle analysis was also carried out to assess their environmental impact and a multi-criteria analysis was carried out to choose the optimum mixes. Using the optimal mixtures, 3D printed artificial reefs were produced and subsequently submerged off different coasts of the North Atlantic. The results showed that cement mortars were more suitable for this application and that the use of artificial reefs serves to promote marine life.



TESIS  
DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA CIVIL EN  
RÉGIMEN DE COTUTELA



2023

FABRICACIÓN DE ARRECIFES ARTIFICIALES MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EMPLEANDO MORTEROS SOSTENIBLES

TESIS DOCTORAL

FABRICACIÓN DE ARRECIFES ARTIFICIALES  
MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EMPLEANDO  
MORTEROS SOSTENIBLES

PhD THESIS

MANUFACTURE OF ARTIFICIAL REEFS BY 3D  
PRINTING USING SUSTAINABLE MORTARS

AUTOR

ADRIÁN ISIDRO YORIS

DIRECTORAS

ELENA BLANCO FERNÁNDEZ

MARÍA JOSEFINA POSITIERI

BÁRBARA BELÉN RAGGIOTTI

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria

Santander 2023

UC



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
de Caminos, Canales y Puertos



Grupo de Investigación de  
Tecnología de la Construcción



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

Facultad Regional Córdoba

UTN  
Córdoba



Centro de Investigación, Desarrollo y  
Transferencia de Materiales y Calidad



Febrero 2023

Tesis doctoral co-tutelada:

# FABRICACIÓN DE ARRECIFES ARTIFICIALES MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EMPLEANDO MORTEROS SOSTENIBLES

*MANUFACTURE OF ARTIFICIAL REEFS BY 3D PRINTING USING SUSTAINABLE MORTARS*

Autor: Adrián Isidro Yoris  
Directoras: Elena Blanco Fernández (UC)  
María Josefina Positieri (UTN)  
Co-directora: Bárbara Belén Raggiotti (UTN)

Ni el mejor jardinero  
llega a saber todo lo que  
se origina en su jardín.



Este trabajo ha sido cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional a través del Programa Interreg Atlantic Area, en el marco del proyecto 3DPARE (EAPA\_174/2016) y refleja la opinión del autor, por lo que las autoridades del programa no son responsables del uso de la información aquí incluida.

Además, la culminación de esta tesis ha sido posible gracias a la Beca de Finalización de Doctorado (RESOL-2021-143-APN-DIR#CONICET) otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de la República Argentina.

*This work has been co-financed by the European Regional Development Fund through the Interreg Atlantic Area Programme, under the project 3DPARE (EAPA\_174/2016) and reflects the author' opinion, so the authorities of the programme are not responsible for the use of the information here included.*

*In addition, the finishing of this thesis has been possible thanks to the PhD Completion Grant (RESOL-2021-143-APN-DIR#CONICET) given by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) of the Argentine Republic.*



## Resumen

La protección y recuperación de ecosistemas terrestres y marinos son temas actuales de vital importancia que conllevan a establecer una serie de medidas ambientales ya sean preventivas o correctivas, tanto a nivel tecnológico como de gestión. En este sentido, la inmersión de arrecifes artificiales (ARs) en el medio marino es una forma de estimular la recuperación de ecosistemas empobrecidos, y la impresión 3D es una herramienta que permite elaborar formas y texturas orgánicas que simulan los entornos naturales. Para ello, es necesario abordar su implementación desde un enfoque multidisciplinar que analice los materiales, los diseños y el proceso de construcción de los ARs para garantizar su efectividad.

En esta tesis se presenta el proceso de fabricación de ARs, desde la selección de los materiales hasta la producción de los módulos para ser inmersos en las costas del Atlántico Norte, y así poder analizar su funcionamiento para mejorar la biodiversidad marina. Los ARs se elaboraron mediante impresión 3D empleando una técnica híbrida entre *Extruded Material System* (EMS) y *Powder Based System* (PBS). Los diseños propuestos cuentan con una combinación de formas prismáticas y aleatorias, con diferentes voladizos externos, así como agujeros interiores. Los diseños se basaron en criterios ambientales propuestos por biólogos marinos y por criterios tecnológicos definidos en función de las características propias de la impresora 3D.

Como “tinta” de impresión se emplearon morteros de cemento con bajo contenido en clínker y morteros de geopolímero. Se estudiaron distintas dosificaciones, incluyendo grandes reemplazos de cemento por adiciones provenientes de residuos industriales, como *fly ash* (F.A.) y polvo de ladrillos cerámicos rojos, además de áridos reciclados, como arena de conchas marinas (*seashells*) y arena de vidrio (*glass*). La composición básica de los geopolímeros fue de F.A., como precursor, e hidróxido sódico (NaOH), como activador.

Se elaboraron tanto probetas impresas en 3D como probetas moldeadas para analizar sus características particulares. Se dispusieron distintas condiciones de

curado y exposición para analizar la evolución de las resistencias mecánicas y la durabilidad de los distintos morteros. Los estudios incluyeron determinación de las propiedades reológicas para definir la imprimibilidad, determinación del coste de los materiales utilizados, determinación de la resistencia mecánica (flexión y compresión) y receptividad biológica en probetas prismáticas que se sumergieron en el mar durante 24 meses.

Para evaluar el impacto medioambiental de los materiales utilizados en la producción de los morteros se realizó un análisis del ciclo de vida (*Life Cycle Assessment - LCA*). Para elegir los morteros que reunían las mejores propiedades, se realizó un análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (*Multi-Criteria Decision-Making analysis – MCDM*). Los dos morteros con mejor calificación se emplearon para la fabricación de los ARs. También se analizaron las ventajas e inconvenientes del proceso de impresión 3D utilizado, comentando los pasos seguidos para lograr la impresión de los ARs.

Los resultados de esta investigación muestran que los morteros de cemento fueron los que mejor prestación tuvieron para ser empleados en impresión 3D, seguidos de los morteros de cemento con polvo cerámico. Los geopolímeros quedaron en último lugar debido a los altos costos de los materiales empleados y a las bajas resistencias logradas. Además, la metodología híbrida empleada fue efectiva para la impresión en 3D de ARs, ya que se logró crear huecos y voladizos, y las piezas fueron reproducciones fieles de los modelos digitales. Después de 2 años de monitorización, los ARs inmersos en el mar mostraron ser efectivos como módulos de recuperación de la biodiversidad en zonas costeras y como atracción de vida marina nueva.

**Palabras claves:** impresión 3D con morteros; arrecifes artificiales; morteros de cemento; morteros de geopolímero; arenas recicladas; adiciones industriales residuales.

# Índice general

<b>CAPÍTULO 1 PRESENTACIÓN</b>	<b>25</b>
1.1. Introducción	27
1.2. Estructura de tesis	29
1.3. Objetivos	31
<b>CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE</b>	<b>35</b>
2.1. Impresión 3D y aplicaciones en la construcción	37
2.2. Materiales empleados en impresión 3D	67
2.3. Propiedades de materiales imprimibles	82
2.4. Sostenibilidad e impresión 3D	97
2.5. Síntesis del estado del arte	100
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA</b>	<b>103</b>
3.1. Materiales y Métodos	105
3.2. Caracterización de materiales y dosificaciones	107
3.3. Propiedades físicas y de durabilidad	124
3.4. Propiedades mecánicas	126
3.5. Costo de materiales	129
3.6. Biorreceptividad	129
3.7. Imprimibilidad	131
3.8. Análisis de ciclo de vida (LCA)	136
3.9. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM)	140
3.10. Arrecifes artificiales impresos en 3D	145
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>155</b>
4.1. Caracterización de materiales	159
4.2. Propiedades físicas y de durabilidad	164
4.3. Propiedades mecánicas	174
4.4. Costo de materiales	202
4.5. Biorreceptividad	207
4.6. Imprimibilidad	209

4.7. Análisis de ciclo de vida (LCA) .....	216
4.8. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM) .....	221
4.9. Arrecifes artificiales impresos en 3D .....	231
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>239</b>
5.1. Conclusiones particulares .....	241
5.2. Conclusiones generales .....	247
5.3. Futuras líneas de investigación .....	248
<b>CAPÍTULO 6 ENGLISH VERSION .....</b>	<b>251</b>
6.1. Abstract.....	253
6.2. Introduction .....	254
6.3. Methodology.....	257
6.4. Analysis.....	258
6.5. Conclusions.....	260
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>269</b>
<b>PUBLICACIONES.....</b>	<b>289</b>
<b>A. ANEXO_I REÓMETRO CAPILAR.....</b>	<b>293</b>

# Índice detallado

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>PRESENTACIÓN</b>	<b>25</b>
1.1.	Introducción	27
1.2.	Estructura de tesis	29
1.3.	Objetivos	31
1.3.1.	<i>Objetivo general</i>	32
1.3.2.	<i>Objetivos específicos</i>	32
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>ESTADO DEL ARTE</b>	<b>35</b>
2.1.	Impresión 3D y aplicaciones en la construcción	37
2.1.1.	Etapas para la impresión de un modelo tridimensional	40
2.1.2.	Impresión 3D en la construcción	41
2.1.2.1.	Proyectos y aplicaciones	44
2.1.2.2.	Equipos de impresión 3D	50
2.1.2.3.	Componentes de una impresora 3D EMS	58
2.1.3.	Arrecifes artificiales impresos en 3D	62
2.1.4.	Situación de impresión 3D en España y Argentina	65
2.2.	Materiales empleados en impresión 3D	67
2.2.1.	Morteros de cemento	67
2.2.2.	Morteros de geopolímero	78
2.3.	Propiedades de materiales imprimibles	82
2.3.1.	Propiedades en estado fresco: Imprimibilidad	83
2.3.1.1.	Reología	83
2.3.1.2.	Edificabilidad	90
2.3.1.3.	Tiempo de fraguado	92
2.3.2.	Propiedades en estado endurecido	93
2.3.2.1.	Propiedades físicas y de durabilidad	93
2.3.2.2.	Propiedades mecánicas	95
2.4.	Sostenibilidad e impresión 3D	97
2.5.	Síntesis del estado del arte	100
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>103</b>
3.1.	Materiales y Métodos	105
3.2.	Caracterización de materiales y dosificaciones	107

3.2.1. Caracterización físico-química .....	108
3.2.2. Dosificaciones y elaboración de probetas .....	111
3.2.2.1. Morteros de cemento y de geopolímero .....	112
3.2.2.2. Morteros de cemento con polvo cerámico (Ce) .....	120
3.3. Propiedades físicas y de durabilidad .....	124
3.4. Propiedades mecánicas .....	126
3.5. Costo de materiales .....	129
3.6. Biorreceptividad .....	129
3.7. Imprimibilidad .....	131
3.7.1. Análisis cualitativo .....	132
3.7.2. Análisis cuantitativo mediante reómetro .....	133
3.7.3. Prueba de edificabilidad .....	136
3.8. Análisis de ciclo de vida (LCA) .....	136
3.9. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM) .....	140
3.9.1. Ponderación de los criterios .....	141
3.9.2. Clasificación de preferencias .....	143
3.10. Arrecifes artificiales impresos en 3D .....	145
3.10.1. Equipo de impresión 3D empleado .....	146
3.10.2. Diseño de los ARs y metodología de impresión .....	147
3.10.3. Instalación y monitorización de los ARs .....	152
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>155</b>
4.1. Caracterización de materiales .....	159
4.2. Propiedades físicas y de durabilidad .....	164
4.2.1. Morteros de cemento y de geopolímero: densidades, absorción y porosidad .....	165
4.2.2. Morteros CeS: densidades, absorción y porosidad .....	170
4.2.3. Morteros de cemento y de geopolímero: avance del frente de carbonatación .....	172
4.3. Propiedades mecánicas .....	174
4.3.1. Probetas impresas en 3D de mar .....	174
4.3.2. Probetas impresas en 3D de socios .....	180
4.3.3. Probetas moldeadas: morteros de cemento y geopolímero .....	181
4.3.4. Probetas impresas en 3D de comparación .....	188
4.3.5. Probetas moldeadas: morteros de cemento con polvo cerámico (morteros Ce). .....	195
4.4. Costo de materiales .....	202
4.4.1. Costos. Elección de mezclas de los ARs .....	204
4.4.2. Costos. Elección de mezclas optimizadas .....	205
4.5. Biorreceptividad .....	207
4.6. Imprimibilidad .....	209

4.7. Análisis de ciclo de vida (LCA) .....	216
4.7.1. LCA. Elección de mezclas de los ARs.....	217
4.7.2. LCA. Elección de mezclas optimizadas .....	219
4.8. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM) .....	221
4.8.1. MCDM. Elección de mezclas de los ARs.....	222
4.8.2. MCDM. Elección de mezclas optimizadas.....	225
4.9. Arrecifes artificiales impresos en 3D .....	231
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>239</b>
5.1. Conclusiones particulares .....	241
5.2. Conclusiones generales .....	247
5.3. Futuras líneas de investigación .....	248
<b>CAPÍTULO 6 ENGLISH VERSION .....</b>	<b>251</b>
6.1. Abstract.....	253
6.2. Introduction .....	254
6.3. Methodology.....	257
6.4. Analysis.....	258
6.5. Conclusions.....	260
6.5.1. Particular conclusions .....	260
6.5.2. General conclusions.....	265
6.5.3. Future lines of research .....	266
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>269</b>
<b>PUBLICACIONES .....</b>	<b>289</b>
<b>A. ANEXO_I REÓMETRO CAPILAR .....</b>	<b>293</b>



## Lista de tablas

Tabla 2-1. SCM más comunes y sus respectivos efecto sobre las propiedades frescas y de durabilidad de las secciones impresas en 3D. Fuente: [78].	69
Tabla 3-1. Dosificación_1 de morteros de cemento y geopolímeros [kg/m <sup>3</sup> ].	113
Tabla 3-2. Dosificación_2 de morteros de cemento y geopolímeros [kg/m <sup>3</sup> ].	113
Tabla 3-3. Metodología de mezclado para los morteros de cemento.	115
Tabla 3-4. Metodología de mezclado para los morteros de geopolímero.	115
Tabla 3-5. Metodología de mezclado para los morteros Ce.	120
Tabla 3-6. Combinaciones generadas con el DoE para los morteros Ce.	120
Tabla 3-7. Dosificación_3 de morteros CeS [kg/m <sup>3</sup> ].	123
Tabla 3-8. Dosificación_3 de morteros Ce [%].	123
Tabla 3-9. Resumen de cantidad de probetas experimentales (4 × 4 × 16 cm.)	124
Tabla 3-10. Costo individual de los materiales.	129
Tabla 3-11. Conjunto de datos GaBi V9.1 para el LCA.	138
Tabla 3-12. Fuentes del inventario del LCA.	139
Tabla 3-13. Categorías medioambientales CML 2001 (enero de 2016).	139
Tabla 3-14. Factores de ponderación aplicados a los resultados del LCA.	140
Tabla 4-1. Densidades y absorción de las arenas y adiciones.	161
Tabla 4-2. Fases cristalinas con mayor abundancia, en % de peso.	162
Tabla 4-3. Composición química en porcentaje de peso (wt%).	163
Tabla 4-4. Suma de los compuestos principales de los F.A.	163
Tabla 4-5. Suma de los compuestos principales de CeS y CeA.	164
Tabla 4-6. Diferencia entre probetas impresas en 3D y moldeadas.	166
Tabla 4-7. Diferencia entre las propiedades de 364 días y 28 días de edad.	169
Tabla 4-8. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de las propiedades físicas de los morteros CeS y P – <i>Step 1</i> .	172
Tabla 4-9. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de las propiedades físicas de los morteros CeS y P – <i>Step 2</i> .	172
Tabla 4-10. <b>Cemento:</b> diferencias relativas de resistencias mecánicas entre las distintas condiciones de curado respecto a AC.	182
Tabla 4-11. <b>Geopolímero:</b> diferencias relativas de resistencias mecánicas entre las distintas condiciones de curado respecto a AC.	185
Tabla 4-12. Correlación de Spearman entre diferentes parámetros y la resistencia a compresión, considerando los resultados a 28 y 364 días.	194
Tabla 4-13. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de resistencia mecánica en morteros Ce – <i>Step 1</i> .	197
Tabla 4-14. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de resistencia mecánica en morteros Ce – <i>Step 2</i> .	197

Tabla 4-15. Correlación de Spearman entre propiedades físicas, de durabilidad, mecánicas y variables de composición de los morteros CeS. ....	201
Tabla 4-16. <b>Morteros de cemento</b> (dosificación_1 y dosificación_2). Costo de materiales. ....	202
Tabla 4-17. <b>Morteros de geopolímero</b> (dosificación_1). Costo de materiales. ....	203
Tabla 4-18. <b>Morteros Ce</b> . Aporte de cada material y costo por tonelada. ....	204
Tabla 4-19. Calificación visual ( <i>score</i> ), altura alcanzada en los objetos ( <i>height</i> ) y formas de colapso de los morteros impresos ( <i>collapse</i> ). ....	212
Tabla 4-20. Correlación de Spearman entre variantes de dosificación de morteros CeS, CeA, P y sus propiedades de imprimibilidad. ....	216
Tabla 4-21. Impactos medioambientales normalizados y ponderados en probetas impresas en 3D de socios a <b>3 meses</b> de inmersión en el mar. ....	217
Tabla 4-22. Morteros CeS <b>28 d</b> . Impactos medioambientales normalizados y ponderados. ....	219
Tabla 4-23. Pesos asignados a cada uno de los escenarios. Morteros de cemento y geopolímero con resistencia a compresión a <b>3 m</b> . ....	222
Tabla 4-24. Valores de los 4 criterios. Morteros de cemento y de geopolímero con resistencia a compresión a <b>3 m</b> . ....	223
Tabla 4-25. Pesos asignados a cada uno de los escenarios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a <b>28 d</b> y <b>91 d</b> . ....	226
Tabla 4-26. Valores de los 3 criterios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a <b>28 d</b> . ....	227
Tabla 4-27. Valores de los 3 criterios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a <b>91 d</b> . ....	227
Tabla 4-28. Cantidad de material empleado en la impresión de los 36 ARs. ....	233
Tabla 4-29. Número de especies contabilizadas en cada campaña. Santander. ....	234

## Lista de figuras

Figura 2-1. Trabajos realizados con la máquina de construir muros, 1930. Fuente: [38].	39
Figura 2-2. Principales técnicas de fabricación aditiva en la construcción.	43
Figura 2-3. (a) Impresión 3D mediante <i>D-Shape</i> . (b) Impresión 3D mediante <i>Contour Crafting</i> . Fuente: [47,48].	43
Figura 2-4. CONCR3DE: Escultura de Notre-Dame impresa en 3D. Fuente: [51].	44
Figura 2-5. ICON: (a) Prototipo de vivienda impreso en 3D. Fuente: [52]. (b) Búnker impreso en 3D y montaje. Fuente: [53].	45
Figura 2-6. WASP: módulos habitables impresos con arcilla cruda. Fuente: [54].	46
Figura 2-7. Winsun: muro de protección costera impreso en 3D. Fuente: [55].	46
Figura 2-8. Apis Cor: impresión en 3D de edificio de 2 plantas y 640 m <sup>2</sup> . Fuente: [48].	47
Figura 2-9. PERI: (a) Edificio residencial de 160 m <sup>2</sup> impreso en 3D. (b) Impresión de edificio de apartamentos de 840 m <sup>2</sup> cubiertos. Fuentes: [57,58].	48
Figura 2-10. TAM: Casa modular impresa en obrador y montada insitu. Fuente: [60].	48
Figura 2-11. BAM: Puente peatonal de 29 m de longitud impreso en 3D. Fuente: [61].	49
Figura 2-12. ETH Zurich: puente impreso en 3D sin refuerzo estructural. Fuente: [62].	49
Figura 2-13. Prototipo de sección de base de turbina de 10 m de altura. Fuente: [63].	50
Figura 2-14. Studio RAP: fachada con baldosas cerámicas impresas en 3D. Fuente: [64].	50
Figura 2-15. Impresora de brazo robótico fija y móvil respectivamente. Fuente: CyBe.	51
Figura 2-16. Impresora de brazo hidráulico. Fuente: Construction-3D.	52
Figura 2-17. Impresora delta para piezas de hasta 1m <sup>3</sup> de volumen. Fuente: Wasp.	53
Figura 2-18. Impresora delta en obra insitu. Fuente: Wasp.	53
Figura 2-19. Sistema impresión cartesiana fijo. Fuente: COBOD.	54
Figura 2-20. Sistema de impresión cartesiana móvil. Fuente: Black Buffalo.	55
Figura 2-21. Sistema de impresión polar fijo porticado. Fuente: Wasp.	56
Figura 2-22. (a) Sistema polar fijo puntual. (b) Sistema polar móvil: Fuente: Apis Cor.	56
Figura 2-23. Sistema de impresión por cables tensores. Fuente: CIM UPC.	57
Figura 2-24. Sistema <i>D-Shape</i> . Fuente: [66].	57
Figura 2-25. (a) Sistema de alimentación directo. Fuente: allplan. (b) Sistema de alimentación indirecto. Fuente: 3dnatives.	59
Figura 2-26. Sistema de alimentación indirecto mediante bomba peristáltica. Fuente: [67].	60
Figura 2-27. Sistema de alimentación directa mediante tornillo sin fin. Fuente: [68].	60
Figura 2-28. (a) Boquilla con descarga directa. Fuente: centro3D. (b) Boquilla con descarga indirecta. Fuente: [69].	61
Figura 2-29. (a) Impresión con estrías en los cordones. Fuente: hastnew. (b) Sistema <i>contour crafting</i> . Fuente: [65].	62
Figura 2-30. (a) AR modular impreso con material cerámico. (b) ARs de una sola pieza impresos en 3D mediante PBS. Fuente: www.reefdesignlab.com.	63

Figura 2-31. Primeros ARs impresos en 3D. Fuente: [15].	64
Figura 2-32. (a) Impresión de baldosas de terracota. (b) Siembra de corales en las baldosas de ARs inmersas en el parque marino de Hong Kong. Fuente: [73].	64
Figura 2-33. (a) Puente peatonal impreso mediante PBS. (b) Réplica impresa del Arco románico de San Pedro de las Dueñas. Fuente: [75,76].	65
Figura 2-34. Morfología de partículas de <i>fly ash</i> (5000 X). Fuente: [86].	69
Figura 2-35. <i>Static yield stress</i> ( $\tau_s$ ) de diferentes tipos de mezclas. Fuente: [88].	71
Figura 2-36. Tiempo de fraguado de distintas mezclas con RBP. Fuente: [88].	71
Figura 2-37. Compresión en morteros con distintos tipos de cemento. Fuente: [92].	72
Figura 2-38. Fotografías e imágenes SEM de: (a) y (d) cemento tipo I; (b) y (e) sepiolita; (c) y (f) Nano-montmorillonita. Fuente: [85].	73
Figura 2-39. Micrografía SEM de vidrio triturado. Fuente: [94].	74
Figura 2-40. Conchas marinas sin triturar y trituradas. Fuente: [99].	75
Figura 2-41. (a) Conchas de vieiras. (b) Conchas de mejillones.	76
Figura 2-42. Efecto de la forma de conchas trituradas sobre la fluidez. Fuente: [102].	77
Figura 2-43. Variación en el asentamiento de pastas mediante el uso de diferentes dosis de S.P. a base de naftaleno (NP) y S.P. a base de policarboxilato (PC). Fuente: [124].	81
Figura 2-44. El efecto de distintos superplastificante (a base de naftaleno: N y a base de policarboxilato: PC) sobre la fluidez de pastas de geopolímero frescas con F.A.: Slag = 85:15 (G-15) y 95:15 (G-5). Fuente: [125].	82
Figura 2-45. (a) Reómetro oscilatorio. Fuente: [80]. (b) Reómetro rotacional. Fuente: [67].	84
Figura 2-46. Determinación experimental del valor de tixotropía. Fuente: [81].	86
Figura 2-47. Esquema gráfico y ecuación del modelo Bingham. Fuente: [135].	87
Figura 2-48. Esquema gráfico y ecuación del modelo Herschel-Bulkley. Fuente: [135].	87
Figura 2-49. (a) Curva flujo de <i>shear rate</i> controlado. (b) Protocolo para determinar <i>static yield stress</i> . Fuente: [85].	88
Figura 2-50. Prueba escalonada. Determinación <i>aparent viscosity</i> . Fuente: [85].	89
Figura 2-51. (a) Curva fluyo <i>shear rate</i> controlado. (b) <i>Viscosity recovery</i> . Fuente: [136].	89
Figura 2-52. Protocolo escalonado para medición de reología. Fuente: [96].	90
Figura 2-53. (a) Configuración de la prueba (Unidad: mm) y (b) trayectorias de carga de la prueba de carga incremental. Fuente: [67].	91
Figura 2-54. Configuración. (a) Pared recta impresa. (b) Cilindro hueco. Fuente: [67].	92
Figura 2-55. Detección de poros con imágenes tridimensionales mediante X-CT. Caracterización de cortes longitudinales impresos en 3D. Fuente: [86].	94
Figura 2-56. Resistencia a flexión y compresión de probetas 3DCP. Fuente: [69].	96
Figura 2-57. Esquema de proceso simultáneo para la impresión de materiales graduados funcionalmente. Fuente: [148].	98
Figura 2-58. Viga diseñada con optimización topológica e impresa en 3D. Fuente: [152].	100
Figura 3-1. (a) Ladrillos cerámicos comunes. (b) Ladrillos cerámicos huecos.	107
Figura 3-2. (a) Equipo de Los Ángeles. (b) Bolas de acero. (c) Bolas de alúmina.	108
Figura 3-3. (a) Equipo para tamizado mecánico. (b) Método del densímetro.	109
Figura 3-4. (a) Picnómetros para determinar $\rho_a$ . (b) Equipos para determinar $WA$ .	110

Figura 3-5. (a) Volumenómetro de Le Chatelier. (b) Recipiente para determinar $\rho_b$ .	110
Figura 3-6. Mezcladora planetaria y moldes metálicos para la elaboración de morteros.	115
Figura 3-7. (a) Esquema del sentido de impresión en 3D y ubicación de las probetas cortadas en las placas de mortero. (b) Impresión en 3D de una placa de mortero.	117
Figura 3-8. Aserrado de probetas impresas que se sumergieron en el mar.	117
Figura 3-9. Esquema e imagen de impresión en 3D de las placas de comparación.	118
Figura 3-10. Curado de las placas de comparación una vez impresas.	119
Figura 3-11. (a) Lugar de exposición de las probetas. (b) Ensayo de carbonatación. (c) Instrumento de medición de temperatura y humedad ambiente.	126
Figura 3-12. Máquinas de ensayo universal. (a) Zwick/Roell Z100. (b) Zwick/Roell Z250.	127
Figura 3-13. (a) Dispositivo para ensayo de resistencia a flexión. (b) Dispositivos para ensayo de resistencia a compresión.	127
Figura 3-14. Disposición de las probetas impresas en 3D que se sumergieron en el mar.	130
Figura 3-15. Impresión 3D con mortero de cemento: (a) calificación 3 – muy bueno; (b) calificación 2 – bueno; (c) calificación 1 - pobre.	132
Figura 3-16. Reómetro rotacional y detalle del recipiente cilíndrico.	133
Figura 3-17. Programa de ensayo en reómetro.	134
Figura 3-18. Representación cartesiana de un fluido tipo Bingham.	135
Figura 3-19. Prueba de edificabilidad en morteros.	136
Figura 3-20. (a) Impresora 3D tipo delta. (b) Cabezal de impresión. (c) Piezas del cabezal: motor con tornillo sin fin, tolva y boquilla.	146
Figura 3-21. Modelos digitales de ARs.	147
Figura 3-22. Tamaño de los ARs y distribución de huecos.	149
Figura 3-23. Secuencia de avance en la fabricación de los ARs.	150
Figura 3-24. Impresión de ARs. Secuencia correspondiente con las filas de agujeros.	150
Figura 3-25. (a) Pallet con placa de acero dispuesto para comenzar la impresión. (b) Pallet con tablas de madera y placa de acero.	151
Figura 3-26. Materiales empleados para la impresión de los ARs.	152
Figura 3-27. Despliegue de los ARs durante la inmersión en el mar.	153
Figura 3-28. Secuencia de traslado e inmersión de los ARs.	154
Figura 4-1. Granulometría de arenas y adiciones.	159
Figura 4-2. Materiales sólidos empleados en las dosificaciones.	160
Figura 4-3. Determinación de absorción de (a) <i>Limestone</i> , (b) <i>Seashells</i> y (c) <i>Glass</i> .	162
Figura 4-4. Registro de temperatura y humedad en ambiente de laboratorio.	164
Figura 4-5. Propiedades físicas y de durabilidad de los morteros de cemento y de geopolímeros impresos y moldeados.	165
Figura 4-6. Presencia de huecos y oquedades en probetas aserradas impresas en 3D.	168
Figura 4-7. Aguas de exposición: morteros moldeados luego de 12 meses de exposición.	170
Figura 4-8. Propiedades físicas y de durabilidad de los morteros CeS y P a los 28 días de edad en probetas moldeadas.	171
Figura 4-9. Probetas de cemento y de geopolímero. Avance del frente de carbonatación.	173

Figura 4-10. <b>Cemento:</b> evolución de la resistencia mecánica en probetas impresas en 3D de mar y comparación según las condiciones de exposición. ....	175
Figura 4-11. <b>Geopolímero:</b> evolución resistencia mecánica en probetas impresas en 3D de mar y comparación según las condiciones de exposición. ....	177
Figura 4-12. Diferencia entre valores de resistencia mecánica de probetas de cemento y de geopolímero agrupadas según tipo de arena empleado y condición de exposición. ....	179
Figura 4-13. Probetas impresas en 3D de socios: resistencia a compresión después de 3 meses de inmersión en el mar. ....	180
Figura 4-14. <b>Cemento:</b> evolución de la resistencia mecánica en probetas moldeadas y comparación según las condiciones de exposición. ....	181
Figura 4-15. <b>Geopolímero:</b> evolución de la resistencia mecánica en probetas moldeadas y comparación según las condiciones de exposición. ....	184
Figura 4-16. Diferencias en resistencias a flexión y compresión entre probetas moldeadas expuestas a la condición AC (cemento y geopolímero). ....	188
Figura 4-17. Cemento y geopolímero: resistencias a flexión y compresión en probetas impresas en 3D de comparación y sus correspondientes moldeadas. ....	189
Figura 4-18. <b>Cemento:</b> diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas. ....	190
Figura 4-19. <b>Geopolímero:</b> diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas. ....	191
Figura 4-20. Morteros de geopolímero impresos en 3D y moldeados. Resultados promedios de resistencias mecánicas. Fuente: [204]. ....	191
Figura 4-21. Diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D con sentido de carga $\perp$ y $\parallel$ (cemento y geopolímero).....	192
Figura 4-22. Esquema y sentido de carga de probetas impresas en 3D. Fuente: [69]. ....	193
Figura 4-23. Resistencia a flexión en probetas P, CeS, CeA y CG-WC.....	195
Figura 4-24. Resistencia a compresión en probetas P, CeS, CeA y CG-WC. ....	196
Figura 4-25. Diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas CeS y CeA. ....	196
Figura 4-26. <b>Flexión - CeS.</b> Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón. ....	198
Figura 4-27. <b>Flexión - CeA.</b> Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón. ....	198
Figura 4-28. <b>Compresión - CeS.</b> Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón.....	199
Figura 4-29. <b>Compresión - CeA.</b> Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón.....	199
Figura 4-30. <b>Flexión.</b> Incremento de resistencias de <b>7 a 28</b> días. ....	200
Figura 4-31. <b>Flexión.</b> Incremento de resistencias de <b>28 a 91</b> días. ....	200
Figura 4-32. <b>Compresión.</b> Incremento de resistencias de <b>7 a 28</b> días.....	201
Figura 4-33. <b>Compresión.</b> Incremento de resistencias de <b>28 a 91</b> días.....	201
Figura 4-34. Costos normalizados de la dosificación_1. Probetas a <b>3 m</b> de inmersión. ....	205
Figura 4-35. Costos normalizados: morteros de cemento (dosificación_2) y morteros de cemento CeS y P(dosificación_3). Probetas a <b>28 días</b> de edad. ....	206
Figura 4-36. Costos normalizados: morteros de cemento (dosificación_2) y morteros de cemento CeS y P (dosificación_3). Probetas a <b>91 días</b> de edad. ....	206
Figura 4-37. Contenido de biomasa según tipo de mortero y ubicación de probetas después de 3 meses de inmersión en el mar. ....	207
Figura 4-38. Resultados de biomasa en probetas de cemento y geopolímero. España. ....	208

Figura 4-39. Evolución de la biomasa en las probetas sumergidas en Santander, España. ....	209
Figura 4-40. <i>Initial shear stress</i> ( $\tau_0$ ) vs <i>shear rate</i> ( $\gamma$ ) en morteros CeS-0.41-25 y CL. ....	210
Figura 4-41. <i>Initial shear stress</i> ( $\tau_0$ ) y <i>viscosity</i> ( $\eta$ ) en morteros CeS, CeA y P. ....	211
Figura 4-42. <i>Initial shear stress</i> ( $\tau_0$ ) y <i>viscosity</i> ( $\eta$ ) en morteros de cemento y de geopolímero. .	211
Figura 4-43. Análisis cualitativo de los morteros CeS. ....	213
Figura 4-44. <i>Initial shear stress</i> ( $\tau_0$ ) y <i>viscosity</i> ( $\eta$ ) vs calificaciones visuales (1, 2 y 3). ....	214
Figura 4-45. Morteros CeS y P. Altura alcanzada en los objetos impresos ( <i>height</i> ) y <i>viscosity</i> ( $\eta$ ) de las mezclas. ....	215
Figura 4-46. Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados en probetas impresas en 3D de socios a <b>3 meses</b> de inmersión en el mar. ....	218
Figura 4-47. Hipotéticos impactos medioambientales normalizados y ponderados de morteros de geopolímeros reduciendo al 50% las adiciones y activador. ....	218
Figura 4-48. Morteros de cemento y morteros CeS con resistencia a compresión a <b>28 d</b> . Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados. ....	220
Figura 4-49. Morteros de cemento y morteros CeS con resistencia a compresión a <b>91 d</b> . Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados. ....	221
Figura 4-50. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y de geopolímero según métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión y biorreceptividad a <b>3 m</b> . ....	224
Figura 4-51. Relación entre WASPAS (JPS) y TOPSIS (CC). (a) Primer escenario; (b) segundo escenario; (c) tercer escenario. Compresión y biorreceptividad a <b>3 m</b> . ....	225
Figura 4-52. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y morteros CeS según los métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión a <b>28 d</b> . ....	228
Figura 4-53. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y morteros CeS según los métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión a <b>91 d</b> . ....	229
Figura 4-54. Relación entre los métodos WASPAS (JPS) y TOPSIS (CC). (a) Primer escenario; (b) segundo escenario; (c) tercer escenario. (1) Resistencia a compresión a <b>28 d</b> ; (2) Resistencia a compresión a <b>91 d</b> . ....	230
Figura 4-55. <i>Random ARs</i> . Modelos digitales (arriba) e impresos en 3D (abajo). ....	231
Figura 4-56. <i>Cubic ARs</i> y <i>Control AR</i> . Modelos digitales (arriba) e impresos en 3D (abajo). ....	232
Figura 4-57. Ubicaciones de inmersión de los ARs. ....	234
Figura 4-58. Ubicación de los ARs en Santander (ARs) y los sitios de referencia natural (Nat) y artificial (Art). ....	235
Figura 4-59. ARs en España. Monitorización septiembre 2021. ....	236
Figura 4-60. ARs en Portugal. Monitorización septiembre 2021. ....	236
Figura 4-61. ARs en Reino Unido. Monitorización septiembre 2021. ....	237
Figura 4-62. ARs en Francia. Monitorización septiembre 2021. ....	237
Figura A-1. Esquema del reómetro capilar desarrollado. ....	294
Figura A-2. Primer prototipo de reómetro en funcionamiento. ....	296
Figura A-3. (a) Impresión del capilar. (b) Partes básicas impresas en PLA. ....	296
Figura A-4. Esquema tridimensional del prototipo de reómetro capilar. ....	297
Figura A-5. Despiece del prototipo de reómetro capilar. ....	297



## Nomenclaturas

- $\eta$ : *plastic viscosity* [Pa s] (viscosidad plástica).
- $\dot{\gamma}$ : *shear rate* [ $s^{-1}$ ] (taza de cizallamiento o tasa de corte).
- $\rho$ : densidad real de las adiciones.
- $\rho_a$ : densidad aparente de las partículas de arena.
- $\rho_b$ : *bulk density* [ $kg/m^3$ ] (densidad aparente).
- $\rho_b$ : densidad aparente en seco de arenas y materiales finos.
- $\rho_d$ : *dry density* [ $kg/m^3$ ] (densidad en seco).
- $\rho_{fb}$ : *fresh bulk density* [ $kg/m^3$ ] (densidad aparente en estado fresco).
- $\tau$ : *shear stress* [Pa] (esfuerzo de cizallamiento o esfuerzo de corte).
- $\tau_0$ : *initial shear stress or yield stress* (esfuerzo de corte inicial o límite de elasticidad).
- 3DCP**: *3D Concrete Printing* (impresión 3D de hormigón).
- A%**: *absorption* [%] (absorción).
- AC**: *Air Cured* (probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio).
- AM**: *Additive Manufacturing* (fabricación aditiva).
- ARs**: *Artificial Reefs* (arrecifes artificiales).
- CC**: *Closeness Coefficient*.
- CDW**: *Construction and Demolition Waste* (Residuos de construcción y demolición).
- Ce**: morteros de cemento con polvo cerámico, independientemente de su origen.
- CeA**: *Ceramic from Argentina* (polvo cerámico de origen Argentina).
- Cem III/B**: Cemento tipo III/B 32.5 N-SR.
- CeS**: *Ceramic from Spain* (polvo cerámico de origen España).
- CG**: *Cement Glass* (mortero de cemento y arena caliza con reemplazo del 50% de por vidrio triturado).
- CL**: *Cement Limestone* (mortero de cemento y 100% de arena caliza).
- CS**: *Cement Seashells* (mortero de cemento y arena caliza con reemplazo del 50% por conchas marinas).
- DoE**: *Design of Experiments* (diseño de experimentos).
- EMS**: *Extruded Material Systems* (sistema de material extruido).

- F.A.:** *Fly ash* (ceniza volante).
- FDM:** *Fused Deposition Modeling* (modelado por deposición fundida).
- GITECO:** Grupo de Investigación de Tecnología de la Construcción
- GG:** *Geopolymer Glass* (mortero de geopolímero y arena caliza con 30% de reemplazo por vidrio triturado).
- GL:** *Geopolymer Limestone* (mortero de geopolímero y 100% arena caliza).
- GS:** *Geopolymer Seashells* (mortero de geopolímero y arena caliza con 50% de reemplazo por conchas marinas).
- IW7:** *Immersion Water 7 days* (probetas curadas al aire por 7 días y sumergidas posteriormente en agua de grifo, ambas condiciones en ambiente de laboratorio).
- JPS:** *Joint Performance Score* (valor de la puntuación conjunta de rendimiento).
- LCA:** *Life Cycle Assesment* (análisis de ciclo de vida).
- LCI:** *Life Cicle Inventory* (inventario del ciclo de vida).
- LCIA:** *Life Cycle Impact Assessment* (evaluación del impacto ambiental).
- LOI:** *Loss on Ignition* (pérdida por calcinación).
- M.S.:** *Microsilica* (microsílice).
- MCDM:** *Multi-Criteria Decision-Making analysis* (análisis de toma de decisiones con criterios múltiples).
- N.S.:** *Nanosilica* (nanosílice).
- NaOH:** Hidróxido de sodio.
- OPC:** *Ordinary Portland Cement* (cemento Portland ordinario).
- P%:** *water accessible porosity [%]* (porosidad accesible al agua).
- P:** probetas patrón.
- PBS:** *Powder-Based Systems* (sistema a base de polvos).
- pIW:** *previous Immersion Water* (probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio y sumergidas en agua de grifo por 24 h el día previo al ensayo).
- S.P.:** *Superplasticizer* (superplastificante).
- SCM:** *Supplementary Cementitious Materials* (materiales cementantes suplementarios).
- SWC:** *SeaWater Cured* (probetas curadas en agua de mar en ambiente de laboratorio).
- TC40:** *Cured Temperature 40°C* (probetas curadas en estufa a 40 °C por 48 h luego de haber sido desmoldadas, y mantenidas al aire en ambiente de laboratorio).

**TOPSIS:** *Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution.*

**w/B:** *water/Binder* (agua/aglomerante).

**WA:** absorción de las partículas de arena.

**WASPAS:** *Weighted Aggregates Sum Product Assessment.*

**WC:** *Water Cured* (probetas curadas en agua de grifo en ambiente de laboratorio).

**WPM:** *Weighted Product Model.*

**WSM:** *Weighted Sum Model.*

**XRD:** *X-Ray Diffraction* (difracción de rayos X).

**XRF:** *X-Ray Fluorescence* (espectrometría de fluorescencia de rayos X)





# CAPÍTULO 1

# PRESENTACIÓN



## 1.1. Introducción

La sobreexplotación de los recursos marinos y el vertido de desechos como parte de la actividad humana, tiene especial impacto en los ecosistemas marinos [1,2]. En este sentido, la conservación o restauración de la biodiversidad en estos ambientes tiene un impacto directo para las plantas y animales, pero a su vez, en forma indirecta produce beneficios en las actividades humanas, como pueden ser la pesca comercial, estabilización de costas marinas o turismo de buceo recreativo. Una forma de mitigar estos impactos y restaurar la biodiversidad en zonas costeras degradadas es mediante el empleo de arrecifes artificiales (*artificial reefs – ARs*) [3–5]. Estos arrecifes son estructuras creadas por el ser humano que se despliegan en los fondos marinos y cuya historia se remonta al Imperio Romano y la Antigua Grecia, aunque en esa época, los ARs respondían a otros fines, como defensa de embarcaciones enemigas [6].

El empleo de ARs en costas marinas generalmente tiene impactos positivos en el medio ambiente; sin embargo, es necesario realizar un seguimiento y monitorización a largo plazo en el entorno natural donde se implementan, ya que también existe el riesgo de que se produzcan impactos negativos, como exacerbar la sobrepesca regional a largo plazo, facilitar la propagación de especies invasoras, alterar el hábitat bentónico alrededor de ARs, contribuyendo a la contaminación marina, entre otros. Una planificación adecuada y correcto seguimiento podría reducir o evitar estos impactos negativos, de ahí la necesidad de un mayor conocimiento sobre estos ecosistemas. Además, el despliegue de ARs no debe usarse como excusa para permitir la destrucción o degradación del hábitat natural, ya que los ARs no son sustitutos de los entornos naturales [7].

Después de la segunda guerra mundial, el uso de ARs se extendió a casi todo el mundo, siendo Japón y Estados Unidos los principales impulsores [8,9]. Desde esa época hasta la actualidad, se han empleado distintas estructuras para conformar los ARs, por ejemplo: restos de automóviles, naufragios, neumáticos viejos, bloques de hormigón, entre otros [10]. Los primeros bloques de hormigón empleados eran estructuras de diseño muy simple, que se fabricaban con hormigón ordinario mediante colado en encofrados. Las formas variaban desde simples cubos o tubos

llamados Bonna hasta estructuras geométricas más elaboradas llamadas Typi y Babel, en montones caóticos u organizados [11,12].

La complejidad de los diseños de ARs es fundamental para lograr un hábitat más asequible, tanto para la fauna como flora marina [13,14]. En este sentido, la impresión 3D con hormigón o mortero es una técnica relativamente reciente que tiene gran potencial en la fabricación de ARs, ya que permite lograr diseños complejos y texturas rugosas que son propicias para el hábitat marino y que no se podrían lograr mediante métodos tradicionales. Las primeras experiencias de fabricación de ARs mediante impresión 3D datan del año 2012 [15], por lo que aún existen retos importantes que afrontar y a los cuales dar solución; uno de ellos es la posibilidad de fabricar estructuras con huecos y voladizos en sistemas por extrusión, por lo que en esta tesis se aborda dicho problema y se propone una solución híbrida entre los métodos de fabricación *Powder-Based Systems (PBS)* y *Extruded Material Systems (EMS)*.

Los materiales y técnicas de fabricación de los ARs corresponden a la industria de la construcción, y desde un enfoque global, este sector es considerado como una de las principales fuentes de contaminación ambiental a nivel mundial, fundamentalmente por el gran volumen de recursos naturales que demanda y por la cantidad de residuos que genera [16]. En este sentido, el uso de materiales sostenibles se considera hoy en día un requisito relevante, y aún más importante en la fabricación de ARs debido a su notable carácter medioambiental. Algunas líneas de investigación apuntan al uso de aglomerantes alternativos [17–20] o de bajo contenido en clínker y el empleo de adiciones, que reducen las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la producción de morteros u hormigones [21–24]; otros proponen la sustitución de los áridos naturales por áridos reciclados o subproductos industriales [25–27]; e incluso algunos, un poco más radicales, investigan sobre formulaciones de lodos biopoliméricos y fibras de desecho lignocelulósicas [28].

Hay otro enfoque que se centra en la optimización de los procesos y recursos productivos para reducir los impactos ambientales en la construcción. En este sentido, la impresión 3D tiene un gran potencial, ya que aportaría grandes beneficios al sector, como la capacidad de realizar construcciones sin encofrados,

diseños geométricos con libertad de formas y más complejos, menor desperdicio de materiales, entre otros [29].

Considerando el potencial de la impresión 3D, en esta tesis se propone el empleo de morteros como material de impresión para la fabricación de ARs, los cuales se desarrollan con cemento de bajo contenido en clínker, geopolímeros, adiciones y áridos reciclados, con el objetivo de lograr materiales de impresión sostenibles y de bajo impacto ambiental.

Esta tesis, además, forma parte de un proyecto financiado por la convocatoria europea *Interreg Atlantic*, denominado “*Artificial Reef 3D Printing for Atlantic Area (3DPARE)*”, en el cual participan las siguientes instituciones (socios):

- Universidad de Cantabria, UC (España) – Coordinador.
- *École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction de Caen, ESITC (France)*.
- *Instituto Português do Mar e da Atmosfera, IPMA (Portugal)*.
- *Universidade do Porto, UP (Portugal)*.
- *Bournemouth University, BU (United Kingdom)*.

**Aclaración:** por estar basada en un proyecto europeo, en esta tesis se utilizan nomenclaturas y expresiones en inglés, al igual que el texto de las tablas y figuras.

## 1.2. Estructura de tesis

La tesis se estructura en 6 capítulos:

### Capítulo 1: Presentación

Corresponde al actual capítulo, en el que se presentan los argumentos que motivan esta investigación, a partir de los cuales se plantea un objetivo general y objetivos específicos. Se indican las tareas que sirvieron para cumplir con los objetivos y se presenta la estructuración de la tesis.

### Capítulo 2: Estado del arte

Este capítulo se divide en cinco apartados:

### Impresión 3D y aplicaciones en la construcción

Se comenta sobre los métodos de impresión 3D aplicados en la industria de la construcción y se analizan algunas obras y aplicaciones en las cuales se empleó la impresión 3D como método de fabricación. Se destacan las fortalezas que presenta esta tecnología y se estudian los desafíos a los cuales se enfrenta. Se realiza una búsqueda sobre el estado de situación de la impresión 3D en la construcción, tecnologías y casos de aplicación, tanto en España como en Argentina.

### Materiales empleados en impresión 3D

Se analizan distintos materiales que se han empleado en la elaboración de morteros con aplicación en impresión 3D en la construcción. Particularmente se abordan los morteros de cemento y de geopolímero y los distintos materiales que suelen componer las dosificaciones.

### Propiedades de materiales imprimibles

Se analizan las principales propiedades en estado fresco y endurecido de los morteros empleados en impresión 3D. Se dan a conocer las técnicas y equipamientos empleados para la caracterización en cada caso.

### Sostenibilidad e impresión 3D

Se analiza el rol de la impresión 3D en la sostenibilidad de la construcción y se dan a conocer algunos análisis realizados al respecto.

### Síntesis del estado del arte

Se presenta un resumen de los retos detectados en el estado del arte y demarcación de los que serán abordados en esta tesis.

## Capítulo 3: Metodología

Este capítulo se divide en 10 apartados y en él se describen los materiales empleados para la fabricación de los morteros, las técnicas aplicadas para las caracterizaciones físicas, químicas y mecánicas y las metodologías aplicadas para llevar adelante el programa experimental.

## Capítulo 4: Resultados y análisis

Este capítulo se divide en 9 apartados que se corresponde con los apartados 3.2 a 3.9 del capítulo 3. Se presentan los resultados obtenidos en los ensayos realizados y se analizan teniendo en cuenta comparaciones entre los distintos morteros elaborados y los resultados logrados por otros autores.

## Capítulo 5: Conclusiones

Este capítulo se divide en 3 apartados. En el primero se indican las principales conclusiones extraídas del análisis de resultados. En el segundo se indican las conclusiones generales en correspondencia con los objetivos específicos. Y en el tercero se analizan las posibles futuras líneas de investigación que se podrían llevar adelante y que no se consideraron en este estudio por estar fuera de su alcance o porque surgieron posteriormente al realizar el análisis de resultados.

## Capítulo 6: English versión

En este capítulo se brinda una traducción al inglés del resumen, introducción, descripción de la metodología, análisis y conclusiones de esta tesis, por lo que dicho capítulo se divide en 5 apartados.

## Anexo I – Reómetro capilar

Se presenta el desarrollo que se realizó de un prototipo de reómetro capilar empleado para caracterizar los morteros de cemento y de geopolímero.

Finalmente, se presentan las [referencias](#) empleadas y se detallan los artículos científicos y trabajos [publicados](#).

## **1.3. Objetivos**

En este apartado se plantea un objetivo general y objetivos específicos, los cuales permiten lograr el objetivo general. En cada objetivo específico se describen las tareas con las cuales se dio cumplimiento a dichos objetivos y se indican los apartados en los cuales se desarrollan.

### **1.3.1. Objetivo general**

Desarrollar morteros sostenibles o de bajo impacto ambiental empleando materiales reciclados provenientes de residuos y desechos industriales para ser empleados en la fabricación de arrecifes artificiales por impresión 3D mediante métodos de fabricación EMS.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

**OE1. - Generar morteros que sean imprimibles, conserven la forma una vez extruidos y sean capaces de soportar la adición de capas sucesivas.**

- Elaboración de distintas variantes de dosificaciones. Uso de distintos tipos de aditivos y adiciones. (Apartado [3.2.2](#)).
- Determinación de las propiedades en estado fresco de los morteros mediante reómetro y relación con la capacidad de imprimibilidad en impresora 3D. (Apartados [3.7](#) y [4.6](#)).

**OE2. - Lograr morteros durables.**

- Elaboración de probetas impresas en 3D y moldeadas sometidas a diferentes condiciones de curado y expuestas a distintas condiciones ambientales. (Apartado [3.2.2](#)).
- Análisis de las propiedades físicas (densidades, absorción y porosidad), mecánicas (resistencia a compresión y flexión), avance del frente de carbonatación y comparación de los resultados. (Apartados [3.3](#), [3.4](#), [4.2](#) y [4.3](#)).

**OE3. - Desarrollo y análisis de morteros sostenibles.**

- Experimentación con distintas variantes de dosificaciones empleando materiales reciclados, provenientes de desechos industriales o de bajo impacto ambiental, producidos en España. (Apartados [3.1](#), [3.2](#) y [4.1](#)).
- Experimentación con residuos producidos en Argentina y optimización de las propiedades de los morteros. (Apartados [3.1](#), [3.2](#) y [4.1](#)).
- Evaluación mediante Análisis de Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment - LCA*) de las dosificaciones de los morteros. (Apartados [3.8](#) y [4.7](#)).
- Evaluación de la receptividad biológica de los morteros mediante inmersión en costas marinas. (Apartados [3.6](#) y [4.5](#)).

**OE4. - Seleccionar los morteros con mejores características para la fabricación de los ARs e identificar las mezclas óptimas.**

- Evaluar en forma conjunta las distintas características y propiedades de los morteros mediante análisis multicriterio (Apartados [3.9](#) y [4.8](#)).

**OE5. - Desarrollar ARs cuyos diseños contemplen huecos y voladizos.**

- Diseño y fabricación de ARs empleando una impresora 3D tipo delta con boquilla única, mediante una técnica híbrida entre los métodos PBS y EMS para elaborar piezas con formas irregulares distintas a paredes verticales. (Apartados [3.10](#) y [4.9](#)).



# **CAPÍTULO 2**

# **ESTADO DEL ARTE**



## 2.1. Impresión 3D y aplicaciones en la construcción

La impresión 3D es un grupo de tecnología o fabricación que, partiendo de un modelo digital, permite manipular de manera automática distintos materiales y agregarlos capa a capa de forma muy precisa para construir un objeto en tres dimensiones. Fabricación aditiva (*Additive Manufacturing - AM*) es el término que engloba a todos los sistemas de producción “capa a capa”, aunque comúnmente se conozca más por “impresión 3D”.

La tecnología de impresión 3D ha tenido un desarrollo muy importante en los últimos años. Su atractivo se fundamenta, principalmente, en que permite pasar de un modelo virtual a uno físico sin pasos intermedios, pudiendo ser dichos modelos muy complejos. Del mismo modo, la cantidad de procesos y recursos necesarios pueden reducirse significativamente cuando se emplea AM. En la elaboración tradicional de un objeto tridimensional se utilizan varios métodos constructivos, como tallado, modelado, conformado y mecanizado; AM puede llegar a eliminar, o al menos, simplificar muchos de estos procesos multietapas, dotando, además, de condiciones de trabajo más limpias, ágiles y versátiles que las tradicionales [30].

El concepto de impresión 3D nace en el año 1984, cuando Charles Hull inventa la estereolitografía, un método de impresión 3D que es patentado en 1986, el cual es un proceso en el que los polímeros líquidos endurecen bajo la acción de la luz ultravioleta, formando secciones transversales. Este método utiliza datos digitales y un haz de luz controlados por ordenador para crear una capa tras otra [31].

En el año 1988, Scott Crump, inspirado en una pistola de cola caliente, inventa una forma de creación rápida de prototipos llamada modelado por deposición fundida (*Fused Deposition Modeling - FDM*), en el cual un filamento de plástico se calienta en una boquilla y se extrude. En este sistema, la deposición capa a capa es guiada por una computadora que cuenta con un modelo digital preestablecido [31].

En el año 1992, el MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) desarrolla una tecnología de fabricación que se inspiró en la tecnología de inyección de tinta. Consiste en un mecanismo de inyección, que deposita aglutinante líquido sobre un

material cerámico en polvo, permitiendo formar un objeto en tres dimensiones. Esta tecnología se patentó con la marca registrada de “impresión 3D”, momento en el cual este término se popularizó y comenzó a usarse en sentido amplio [32,33].

La patente para la tecnología FDM de Stratasys expiró alrededor de 2005; posteriormente, comenzaron dos proyectos de impresora 3D de código abierto: el Movimiento RepRap y Fab@Home. Ambos proyectos tenían el objetivo de desarrollar y compartir diseños para una impresora 3D que fuera asequible para una gama más amplia de personas. A partir de la expiración de la patente FDM y de estas iniciativas, la impresión 3D tuvo un crecimiento exponencial, ganando lugar en casi todos los campos de la ciencia y la industria.

En la industria de la construcción, las primeras aplicaciones experimentales con AM aparecieron a finales de la década de 1990 [34]. Sin embargo, existe un antecedente que se remonta 90 años atrás, a la década de 1930, en la cual William E. Urschel inventó y patentó [la máquina para construir muros](#) [35]. Si bien en esa época no se hablaba de impresión 3D, podría considerarse la primera incursión de la industria de la construcción en esta tecnología. En términos generales, la máquina era una impresora 3D de sistema polar, que permitía la fabricación de muros capa a capa. Llama la atención la calidad en la terminación del cordón impreso, ya que trabajaba con un mortero de consistencia seca, además de que permitía la construcción de muros en ángulo, lo cual, al día de hoy sigue siendo un desafío para la impresión en 3D, particularmente en la construcción (Figura 2-1).

Algunos autores estiman que con la impresión 3D, las estructuras de hormigón podrían reducir entre un 30% y 60% la generación de residuos, entre un 50% y 70% el tiempo de producción y entre un 50% y 80% el costo de mano de obra [33,36]. Sin embargo, algunos ponen en duda estas mejoras y aseguran que los márgenes de ventajas entre el empleo de impresión 3D y la construcción tradicional son mínimos [37]. La realidad en este aspecto es que una comparación directa entre construcción tradicional y mediante impresión 3D no resulta ser algo elocuente, lo cual se debe a dos razones fundamentales: por un lado, la impresión 3D no va a sustituir al 100% el empleo de mano de obra en la construcción, ésta seguirá siendo necesaria en tareas específicas y de menor esfuerzo físico, y por otro lado, la impresión 3D no debería verse como una forma de sustitución de la construcción

tradicional (la cual ha evolucionado en muchos aspectos en los últimos años), sino que debería apuntar a complementarla y crear nuevos campos de negocio, permitiendo generar estructuras con formas y diseños que no se pueden lograr con la construcción tradicional.



Figura 2-1. Trabajos realizados con la máquina de construir muros, 1930. Fuente: [38].

Con el auge de la tecnología surgieron varias empresas dedicadas a la impresión 3D en la construcción, entre las más importantes a nivel mundial se encuentran: [Icon](#) (EUA), [Peri](#) (Alemania), [Apis Cor](#) (EUA y Rusia), [XtreeE](#) (Francia), [Winsun](#) (China), [CyBe Construction](#) (Holanda), [Wasp](#) (Italia), entre otras tantas. Cada una de ellas cuenta con sistemas de impresión propios o asociadas a fabricantes de impresoras ([COBOD](#), [Wasp](#), [Vertico](#), [MudBots](#), [Twente Additive Manufacturing](#), [CyBe](#), [Constructions-3D](#)). Del mismo modo, varias de estas empresas cuentan con materiales de impresión patentados, en su gran mayoría, a base de cemento ([Saint-Gobain Weber Beamix](#), [i.tech 3D](#), [Lavacrete](#), [CyBe Mortar](#), [Sika Concrete](#), [Tector 3D Build](#)), con excepción de Wasp, que emplea arcilla de suelos locales.

Las aplicaciones de impresión 3D están logrando tal desarrollo y expectación que hasta incluso se piensa en su aplicación para construir estructuras en el espacio exterior, como la Luna y Marte. Algunas empresas, en colaboración con la NASA,

están desarrollando programas para la construcción de módulos habitables utilizando materiales existentes en las respectivas superficies (Luna o Marte) para crear hormigones de geopolímero y de azufre [39–41]. Otros programas, incluso, trabajan en el diseño de dichos módulos [42] y hasta se han hecho pruebas de lanzamiento de cohetes en una plataforma impresa en 3D para analizar su factibilidad de uso, para llegado el momento, poder construirla en la Luna [43].

En otro orden reciente, China anunció que construirá una presa de 180 m de altura empleando impresión 3D e inteligencia artificial en la meseta del Tíbet [44]. El propósito de dicha construcción es encauzar el agua del río Amarillo para generar una nueva central hidroeléctrica que se llamará Yangqu. Se prevé que la primera etapa del proyecto se termine en 2024, por lo que, de completarse, esta estructura ostentaría el record de la construcción más alta del mundo impresa en 3D.

### 2.1.1. Etapas para la impresión de un modelo tridimensional

Para implementar la impresión 3D se requiere una secuencia que va desde la fase de preparación del modelo digital hasta la fabricación propiamente dicha del prototipo [45,46]. Esta secuencia puede considerarse apropiada para todas las tecnologías AM, aunque puede haber cierta diferencia dependiendo del tipo de tecnología específica o de la complejidad del elemento a imprimir.

**1º) Modelación digital:** el proceso comienza con la creación de un modelo en 3D mediante un software de diseño asistido por computadora (*computer-aided design* - CAD). La representación debe corresponder a un modelo sólido o de superficie. Se incluye también aquí la ingeniería inversa; es decir, escaneo láser para crear representaciones u otras técnicas que permitan la obtención de modelos en 3D, como la tomografía computarizada, rayos X o escáneres 3D.

**2º) Exportación:** a partir del modelo en 3D se genera un archivo que contenga la información geométrica del mismo; es decir, exportar el modelo a formato STL (por lo general). Los archivos STL (*STereoLithografy*) consisten en una extensa lista de coordenadas cartesianas (X-Y-Z), que identifican los vértices que componen las múltiples caras poligonales de la malla del objeto.

**3º) Slicing o Rebanado:** mediante programas específicos de *slicing*, se convierte el archivo STL en una lista de comandos entendibles y ejecutables para la impresora 3D, generalmente llamado código G (*G-code*); es decir, se divide el objeto tridimensional en una serie de secciones transversales en 2D con un espesor nominal. Además, de las coordenadas cartesianas provenientes de la exportación, se suman aquí parámetros esenciales para el funcionamiento de la impresora, como ancho y espesor de las capas, flujo del material a extrudir, tiempos de desplazamiento del cabezal, velocidad de impresión, entre otros.

**4º) Conexión:** se transfiere la lista de instrucciones a la impresora. Esto se logra mediante la conexión directa del ordenador a la impresora, o mediante un dispositivo de almacenamiento externo, como una tarjeta SD o microSD.

**5º) Impresión:** el equipo imprime el modelo digital. Dependiendo de la complejidad del modelo y de las características que se hayan incorporado en el paso 3º), el tiempo de impresión será mayor o menor.

**6º) Acabado:** retirar el objeto impreso de la plataforma de impresión, eliminar las partes adicionales y, de ser necesario, mejorar las terminaciones superficiales.

## 2.1.2. Impresión 3D en la construcción

Actualmente la impresión 3D es la punta de lanza para lograr llevar la industria de la construcción hacia la automatización. Las distintas tecnologías de impresión 3D con morteros y hormigones presentan varias ventajas técnicas, como mayor control en la ejecución de las obras y ahorro de materiales; diseños estructurales y arquitectónicos optimizados, ya que al fabricarse capa a capa permite que se pueda depositar material donde realmente se necesita; mayor velocidad de construcción, a medida que aparecen nuevas versiones de equipos de impresión 3D, las velocidades de construcción que permiten son mayores; eliminación o reducción al mínimo del uso de encofrados en obra; entre otras.

Además de estas ventajas técnicas, presenta otro gran atractivo que es la sostenibilidad. El empleo de impresión 3D en la construcción reduce considerablemente el desperdicio de materiales y la producción de residuos

relacionados con la obra. A medida que se desarrolle más esta tecnología y se automaticen los procesos, los costos de producción disminuirán también.

Dado el déficit habitacional que existe a nivel mundial, la impresión 3D en la construcción se ha orientado principalmente a la fabricación de viviendas y casas, aunque en estos casos, la impresión se da fundamentalmente en los muros, debido a la disposición vertical de los mismos. Pero también se han creado prototipos funcionales de otros tipos de estructuras, como puentes, refugios, búnkeres, muros de contención, mobiliario urbano, entre otros tantos.

Las distintas técnicas AM en la construcción, denominadas 3DCP<sup>1</sup> (*3D Concrete Printing* – impresión 3D de hormigón), se pueden englobar en dos grupos generales, uno denominado *Extruded Material Systems* (EMS) y el otro *Powder-Based Systems* (PBS) (Figura 2-2). PBS se caracteriza porque su sistema de impresión se basa en la deposición de capas sucesivas de polvo sobre las cuales se inyecta material aglutinante en los lugares donde se quiere formar la pieza en 3D (Figura 2-3a). Una vez finalizada la pieza y endurecido el material se retira el polvo sobrante, el cual se vuelve a utilizar en otras impresiones [47].

EMS permite imprimir los contornos de los objetos mediante una boquilla empleando mezclas frescas ya elaboradas (Figura 2-3b), lo que garantiza una mejor aglomeración y adherencia entre capa y capa. El interior de los objetos se puede rellenar con distintas densidades durante la misma impresión, dando mayor estabilidad a los contornos, se pueden dejar los huecos o se pueden rellenar a posterior [36]. La tecnología EMS, además, se adapta mejor a los requerimientos de obra, ya que los equipos de impresión son más versátiles y permiten mayor volumen de impresión que con PBS.

En forma general, se puede decir que PBS se adapta mejor para la impresión de objetos de tamaño limitado y formas complejas, permitiendo una mayor definición de detalles. En tanto que EMS es más apta para obras de grandes magnitudes con desarrollo de impresión en vertical o con poco ángulo de inclinación. Por tal motivo, en esta tesis se plantea el empleo de un sistema híbrido entre EMS y PBS.

---

<sup>1</sup> En esta tesis se denomina 3DCP indistintamente si se utiliza hormigón o mortero como material de impresión.

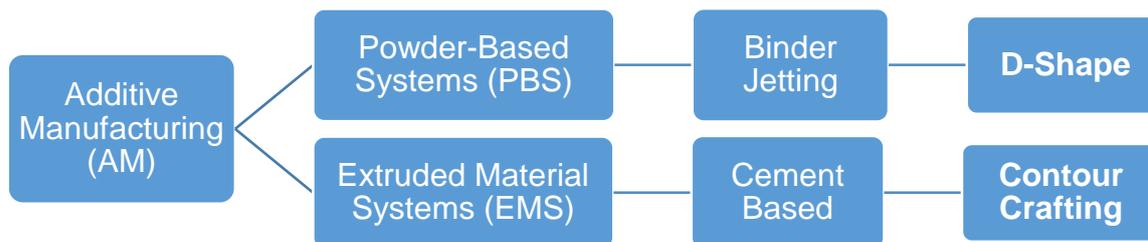


Figura 2-2. Principales técnicas de fabricación aditiva en la construcción.

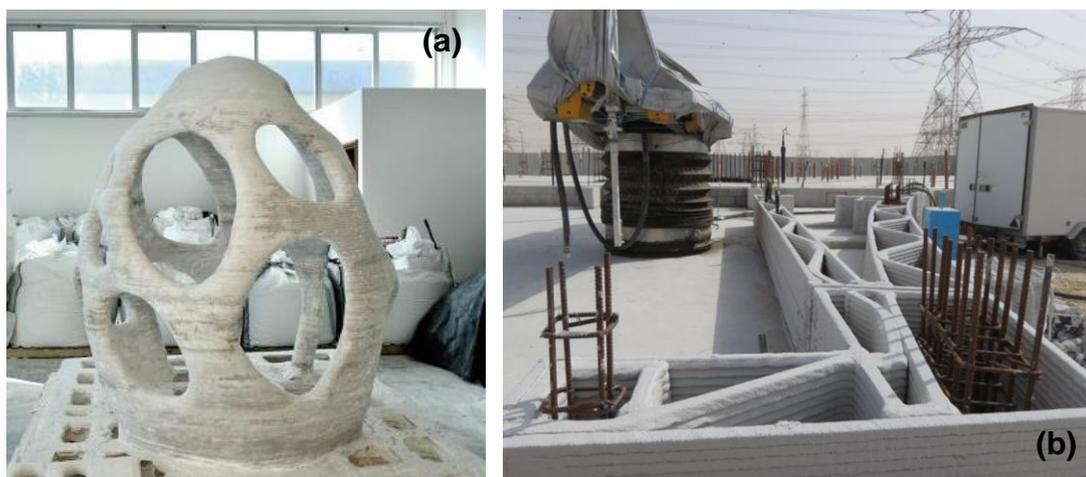


Figura 2-3. (a) Impresión 3D mediante *D-Shape*. (b) Impresión 3D mediante *Contour Crafting*. Fuente: [47,48].

Actualmente, EMS se emplea principalmente para imprimir sobre planos horizontales con desarrollo en vertical, admitiendo ángulos de inclinación muy limitados, debido principalmente al estado en fresco de las mezclas empleadas como “tinta” de impresión. Para suplir esta limitación, algunas impresoras admiten incorporar aditivos de endurecimiento rápido en la salida de la boquilla, lo que permite un endurecimiento temprano del cordón depositado [49]. Como contrapartida, este sistema tiene la desventaja de una unión débil entre capa y capa, y su aplicación resulta tener varios inconvenientes en la práctica, vinculados principalmente al control en el caudal de aditivo que se debe incorporar.

Sin embargo, algunas investigaciones han desarrollado sistemas que permiten la implementación de impresión 3D en horizontal o en voladizo. Es el caso de [3DCONS](#), un proyecto que permitió el desarrollo de una técnica de impresión 3D con el objetivo de renovar fachadas y crear nuevas envolventes. Esta técnica, basada en EMS, tuvo también un fuerte desarrollo en el material de impresión, para asegurar que el mismo tenga un anclaje adecuado sobre la superficie de impresión. Actualmente, esta impresión en voladizo está limitada a una longitud de unos 5 cm.

Recientemente, se desarrolló otra tecnología de impresión de mortero 3D por pulverización (S-3D), la cual pretende lograr impresiones en ángulos y en voladizos, ya que esta tecnología permite trabajar en el contexto espacial, pudiendo ser la dirección de deposición aquella que se necesite [50]. Sin embargo, S-3D presenta mayor complejidad de aplicación que EMS, y aún quedan puntos por estudiar y resolver para que esta tecnología se pueda aplicar a los niveles actuales de EMS.

A continuación, se dan a conocer algunos proyectos y aplicaciones que se han desarrollado a nivel mundial con el objetivo de mostrar el alcance y potencial que tiene la impresión 3D en la construcción. Además, se comenta sobre la tecnología disponible en equipos para la construcción y sus componentes principales.

### 2.1.2.1. Proyectos y aplicaciones

Luego del incendio de la catedral de Notre-Dame en París, el 15 de abril de 2019, la empresa [CONCR3DE](#) de Róterdam propuso su reconstrucción con la ayuda de la impresión en 3D. Para ello, plantearon emplear los escombros (piedras y cenizas) que quedaron del incendio; triturarlos hasta convertirlos en polvo y alimentar una impresora 3D del tipo PBS para reproducir las esculturas de piedras que fueron dañadas (Figura 2-4). Esto sería factible de realizar gracias a que existe un detallado relevamiento mediante escáner 3D de toda la iglesia [51].



Figura 2-4. CONCR3DE: Escultura de Notre-Dame impresa en 3D. Fuente: [51].

En 2018, la compañía [ICON](#) de EUA fabricó un prototipo de vivienda de cemento impresa en 3D (Figura 2-5a), y en colaboración con la ONG *New Story*, en 2019

comenzaron la construcción de lo que pretendía ser la primera comunidad de viviendas (entre 60 y 75 m<sup>2</sup>) impresas en 3D mediante una impresora portátil de tecnología EMS. Aseguraron que la construcción de estas viviendas se harían en tiempos muy cortos y serían muy económicas, en comparación con las construidas tradicionalmente [52]. En 2020, la misma compañía, en conjunto con los Marines de EUA, imprimieron un búnker de hormigón a base de cemento en 36 h (Figura 2-5b). El material de impresión fue de fraguado rápido, ya que permitió manipular las piezas a las pocas horas de ser impresas. Se destaca que este sistema puede ser escalado a otras necesidades, como construcción de refugios, viviendas de emergencias en caso de catástrofes, instalaciones de emergencia, entre otros [53].



Figura 2-5. ICON: (a) Prototipo de vivienda impreso en 3D. Fuente: [52]. (b) Búnker impreso en 3D y montaje. Fuente: [53].

En 2020, la empresa italiana [WASP](#) finalizó la construcción de la fase estructural de su proyecto TECLA (Figura 2-6), el cual consiste en la fabricación de módulos habitables impresos en 3D mediante EMS, empleando arcilla cruda local como material de impresión, la cual es tratada previamente para hacerla resistente a las acciones climáticas, fundamentalmente la lluvia. El proyecto empleó múltiples impresoras 3D que funcionaron en forma simultánea, lo cual permitió aumentar la velocidad de impresión y poder crear módulos más amplios [54].

En 2019, la empresa china [Winsun](#) se adjudicó haber construido la mayor estructura impresa en 3D. Se trata de un muro de protección costera de más de 500 m de largo ubicado en la ciudad de Suzhou (Figura 2-7). Esta empresa tiene otras tantas obras y estructuras realizadas en impresión 3D, según figura en su página web,

como diferentes modelos de casas, edificios, mobiliarios urbanos, pantallas de protección acústica de carreteras, entre otros; sin embargo, la información brindada sobre los mismos es muy escueta y no hay detalles e información suficiente sobre sus construcciones y formas de ejecución [55].

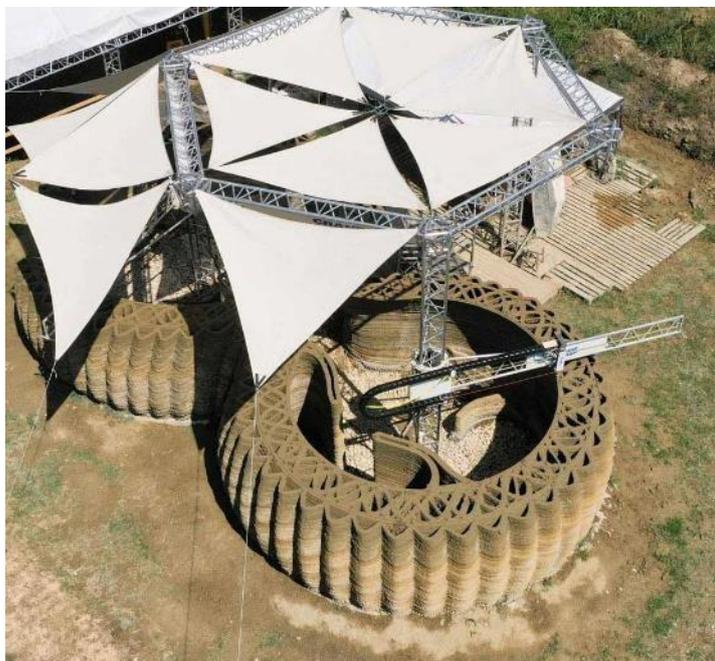


Figura 2-6. WASP: módulos habitables impresos con arcilla cruda. Fuente: [54].



Figura 2-7. Winsun: muro de protección costera impreso en 3D. Fuente: [55].

En 2019, la empresa [Apis Cor](#) finalizó la construcción de la estructura del edificio más grande del mundo impreso en 3D en Dubai, con un tiempo de impresión de 3 semanas. El edificio se desarrolla en 2 plantas, tiene 9,5 m de altura y 640 m<sup>2</sup> cubiertos (Figura 2-8). Para su construcción se empleó una impresora móvil de

tecnología EMS, la cual se desplazó mediante grúa a diferentes puntos del edificio para poder completar la impresión de la estructura. El material de impresión empleado fue a base de cemento [48].



Figura 2-8. Apis Cor: impresión en 3D de edificio de 2 plantas y 640 m<sup>2</sup>. Fuente: [48].

En 2021, la empresa alemana [PERI](#) inauguró el primer edificio residencial impreso en 3D en Alemania (Figura 2-9a). Se trata de una casa de 160 m<sup>2</sup> que se desarrolla en dos plantas. Fue construida con una impresora de tecnología EMS cuyo cabezal se monta en un reticulado metálico que permite su desplazamiento en los ejes cartesianos X-Y-Z. Como material de impresión se empleó uno a base de cemento [56,57]. Esta misma empresa, en 2020, tras haber finalizado la impresión de la residencia, comenzó con la impresión de un edificio de apartamentos de 3 plantas y sótano, que cuenta con 5 apartamentos y una superficie cubierta total de 380 m<sup>2</sup> (Figura 2-9b). La impresión se realiza insitu mediante una impresora cartesiana de 12,5 x 15 x 7,5 m montada en pórticos, la cual tiene una velocidad máxima de impresión de 100 cm/s, pudiendo llegar a imprimir 10 t de hormigón por hora. Es en la actualidad una de las impresoras AM más veloces del mercado [58].

Durante 2020, la empresa [Twente Additive Manufacturing – TAM](#), con sede en Países Bajos, imprimió en 3D una pequeña casa (Figura 2-10) que tiene la particularidad de haber sido impresa en 20 partes en un obrador, lo que permitió trabajar en forma continua y en condiciones ambientales controladas. Para su

impresión se empleó un brazo robótico montado sobre una viga carril y se utilizaron dos tipos de hormigones, uno de fraguado lento y otro de fraguado rápido. [59,60].



Figura 2-9. PERI: (a) Edificio residencial de 160 m<sup>2</sup> impreso en 3D. (b) Impresión de edificio de apartamentos de 840 m<sup>2</sup> cubiertos. Fuentes: [57,58].



Figura 2-10. TAM: Casa modular impresa en obrador y montada insitu. Fuente: [60].

En 2021 se inauguró en Holanda un puente peatonal impreso en 3D mediante EMS, de 29 m de longitud (Figura 2-11), el más largo construido con esta técnica. Las empresas [BAM](#) y [Weber Beamix](#) tuvieron a cargo su fabricación, la cual se llevó a cabo por secciones que se ensamblaron in situ posteriormente. Como material de impresión se empleó mortero [61].

En 2021, en un parque de Venecia, Italia, [ETH Zurich](#) montó un puente peatonal arqueado de 12 x 16 m impreso en 3D (Figura 2-12). Se trata de un puente sin refuerzos metálicos que utiliza los principios de la construcción abovedada tradicional para mantenerse en pie. La estructura del puente se imprimió con brazos robóticos en bloques autoportantes, cuyas capas componentes se extrudieron en

ángulos específicos para que quedasen dispuestas en ángulo recto respecto al flujo de las fuerzas de compresión. De este modo, las juntas de las capas impresas quedan comprimidas entre sí, sin necesidad de refuerzo. Entre bloque y bloque se colocaron placas de neopreno para permitir un apoyo uniforme, pero no lleva juntas fijas, lo que permite montar y desmontar la estructura las veces que sea necesario, permitiendo además, la separación limpia de los componentes para su reciclado cuando la estructura cumpla con su vida útil [62].



Figura 2-11. BAM: Puente peatonal de 29 m de longitud impreso en 3D. Fuente: [61].



Figura 2-12. ETH Zurich: puente impreso en 3D sin refuerzo estructural. Fuente: [62].

Las empresas [GE Renewable Energy](#), [Cobod](#) y [LafargeHolcim](#) encabezan un proyecto que apunta a producir torres eólicas insitu mediante impresión 3d, cuyas turbinas eólicas puedan alcanzar los 200 m de altura (Figura 2-13). Las limitaciones de tamaño en el transporte por carretera para poder desplazar las bases de acero tradicionales u hormigón prefabricado, es lo que ha motivado esta iniciativa [63].

El estudio de arquitectura [Studio RAP](#) está trabajando en la impresión en 3D de baldosas cerámicas para el revestimiento de la fachada de un edificio en

Ámsterdam (Figura 2-14), y prevé que estará terminado para el verano de 2022. La fachada se compone de bloques cerámicos de 20 × 40 cm, los cuales se fijan a la mampostería y se colocan en forma secuencial dando un aspecto singular al edificio, cumpliendo tanto con requisitos estéticos como funcionales y técnicos [64].



Figura 2-13. Prototipo de sección de base de turbina de 10 m de altura. Fuente: [63].



Figura 2-14. Studio RAP: fachada con baldosas cerámicas impresas en 3D. Fuente: [64].

### 2.1.2.2. Equipos de impresión 3D

En este apartado se indican los tipos de impresoras con sistema EMS más habituales con las que cuenta la industria de la construcción. Se brindan algunos detalles y características de cada una de ellas, pero no se ahonda en detalles técnicos, ya que, en una misma tipología de impresora, las características técnicas pueden variar en un rango muy amplio. Tampoco se detallan los sistemas de

alimentación de las impresoras, pero sí se remarca que todas ellas disponen de sistema de alimentación continuo mediante bombas. Se destaca, además, que a nivel comercial existen algunos modelos de impresoras que se podrían considerar híbridas, como por ejemplo la inclusión de un brazo robótico en un sistema de pórtico, pero aquí no se hará mención sobre ellos.

### Brazos robóticos

Las impresoras de brazo robótico se pueden presentar como fijas, o móviles mediante orugas de goma (Figura 2-15). Tienen como característica principal que pueden presentar hasta 6 grados de libertad, lo cual les permite realizar impresiones en planos inclinados, lo que la distingue de los otros sistemas de impresión. Al poder girar el cabezal en diferentes ángulos, este sistema de impresión es óptimo para la impresión de piezas complejas o con frentes de avances inclinados. Pese a los grados de libertad que tiene en sus movimientos, tiene un área de impresión limitada y no llega a imprimir en 360°, por lo que si se necesita imprimir estructuras de gran tamaño, es necesario realizarlo por piezas que luego se puedan ensamblar, o en el caso de un brazo robótico móvil, ir imprimiendo la estructura por secciones, como se ve en la Figura 2-15 derecha. El manejo de estas impresoras es bastante complejo y se requieren, además, conocimientos de programación para ponerlas en funcionamiento.



Figura 2-15. Impresora de brazo robótico fija y móvil respectivamente. Fuente: [CyBe](#).

## Brazos hidráulicos

Un sistema intermedio, pero de menor complejidad que los brazos robóticos, son las impresoras de brazos hidráulicos (Figura 2-16). En comparación con los brazos robóticos, estas impresoras tienen menor peso, disponen de menos grados de libertad y pueden abarcar un área de mayor impresión. En cuanto a la altura de impresión, ambos sistemas son similares.

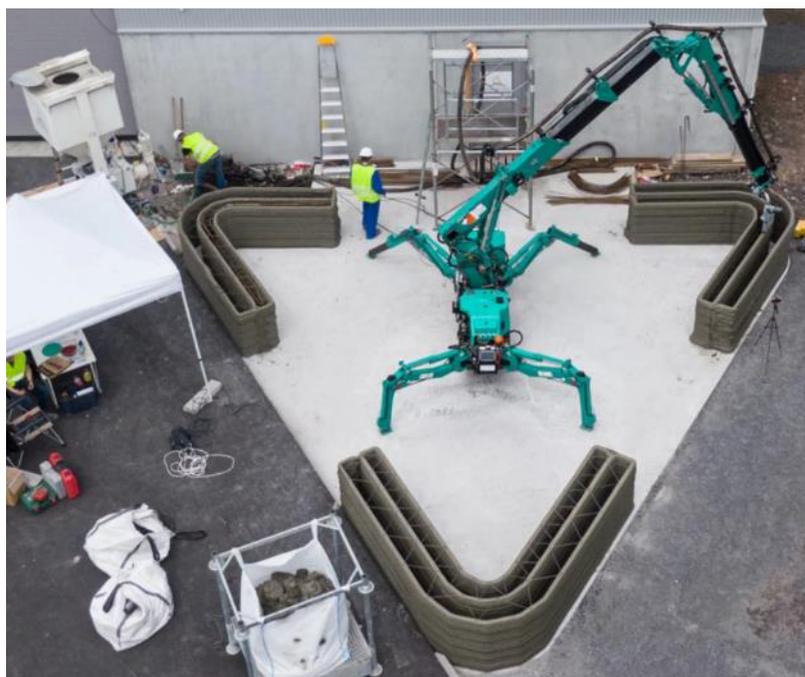


Figura 2-16. Impresora de brazo hidráulico. Fuente: [Construction-3D](#).

## Tipo delta

Las impresoras del tipo delta constan de 3 brazos articulados que, mediante motores eléctricos, se desplazan hacia arriba y hacia abajo sobre guías verticales. Tienen una configuración triangular que corresponde a los ejes X-Y-Z. Disponen de un sistema de impresión fijo, encontrándose en el mercado modelos de laboratorio para piezas de hasta 1 m<sup>3</sup> de volumen (Figura 2-17) y modelos que se pueden montar insitu (Figura 2-18). Son equipos de impresión con una mecánica y sistema de uso simples, aunque requieran de una estructura mucho más alta de la altura que pueden llegar a imprimir debido a las longitudes de los brazos articulados.

En esta tesis se emplea una impresora tipo delta como la indicada en la Figura 2-17. Sobre la misma se dan más detalles en [3.10.1](#).



Figura 2-17. Impresora delta para piezas de hasta 1m<sup>3</sup> de volumen. Fuente: [Wasp](#).



Figura 2-18. Impresora delta en obra insitu. Fuente: [Wasp](#).

### Sistema cartesiano

Las impresoras de sistemas cartesiano son las más habituales que se pueden encontrar en el mercado. Se podría considerar que hay dos tipologías de este sistema de impresión, uno considerado fijo y otro móvil. Los sistemas cartesianos fijos consisten en un sistema porticado que se fija al suelo y que tienen uno de sus

lados que es constante en cuanto al ancho, en tanto que el otro de sus lados puede ser tan largo como módulos de pórticos se sumen a la estructura, al igual que la altura, que puede ser también tan alta como módulos de pórticos se anexas (Figura 2-19). Estas impresoras cuentan con un sistema de puente grúa cuyos carriles de desplazamiento se colocan sobre el largo del sistema porticado. El cabezal de la impresora se ubica sobre el puente grúa y se desplaza a lo largo del mismo.

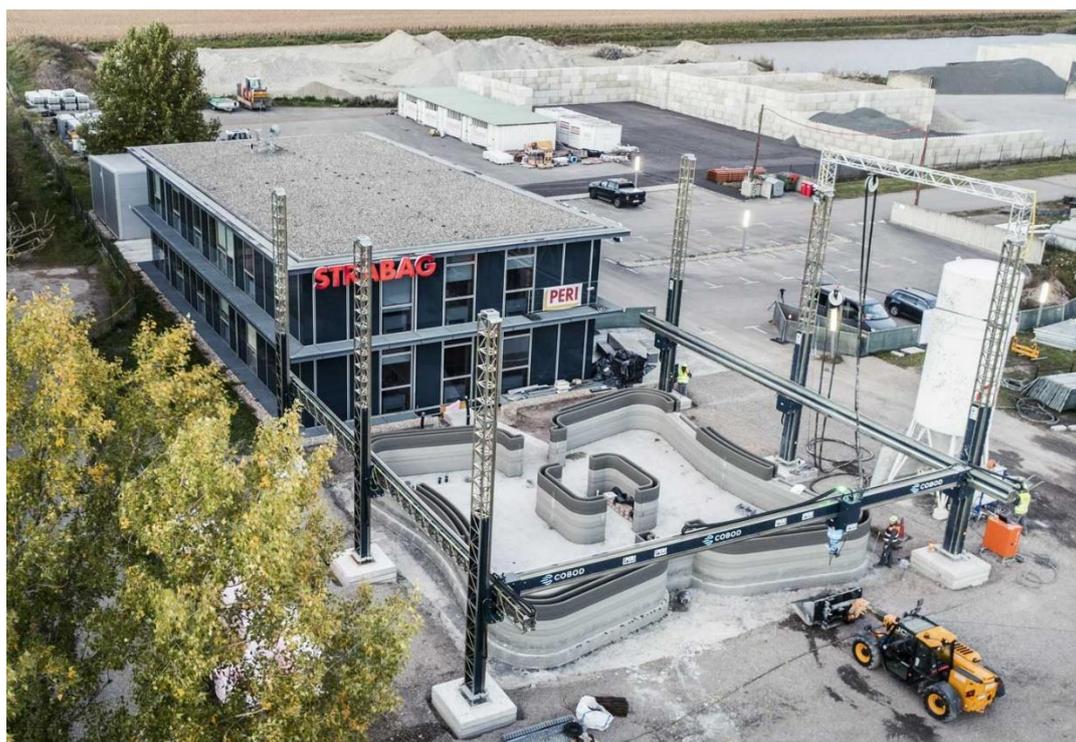


Figura 2-19. Sistema impresión cartesiana fijo. Fuente: [COBOD](#).

Las impresoras de sistema cartesiano móvil cuentan con un pórtico que se puede desplazar a lo largo mediante carriles o rieles, siendo ventajoso para aquellos casos en los que se quieran construir estructuras de extensa longitud. La impresión en altura se da mediante una viga carril que se desplaza hacia arriba y hacia abajo sobre unos ejes verticales; en tanto que el cabezal de impresión se monta sobre esta viga y se puede desplazar a lo largo de la misma (Figura 2-20).

Actualmente, los sistemas de impresión cartesiana son los más elegidos para su empleo en la construcción, ya que su estructura se monta completamente en el perímetro del área a imprimir y no interfiere con la misma, además de que permiten cubrir grandes volúmenes de impresión.



Figura 2-20. Sistema de impresión cartesiana móvil. Fuente: [Black Buffalo](#).

### Sistema polar

Las impresoras de sistema polar tienen la característica de que pueden imprimir en 360° mediante un brazo telescópico en donde se monta la boquilla de impresión. Se presentan en dos tipos fundamentales, fijas y móviles. Las impresoras fijas pueden ser porticadas o puntuales. Las polares porticadas se pueden agrupar en forma reticulada, montándose un brazo de impresión en cada columna de la estructura para así poder cubrir mayor área de impresión (Figura 2-21). Por su parte, las impresoras polares fijas puntuales comparten cierta similitud con los brazos robóticos, aunque éstas, además de tener un brazo telescópico, tienen un sistema de elevación que les permite llegar a grandes alturas y son más livianas que los brazos robóticos (Figura 2-22a). Finalmente, los sistemas de impresión polar móvil se ubican sobre orugas de goma, lo que les permite desplazarse en diferentes terrenos para continuar con la impresión (Figura 2-22b).



Figura 2-21. Sistema de impresión polar fijo porticado. Fuente: [Wasp](#).



Figura 2-22. (a) Sistema polar fijo puntual. (b) Sistema polar móvil: Fuente: [Apis Cor](#).

### Sistema por cables tensores

Este sistema de impresión tiene la particularidad de que agrupa todo el equipo de impresión (boquilla, cabezal, motor de extrusión y tolva de material) en un mismo cajón, el cual se sustenta por cables, los que permiten los movimientos en los ejes X-Y-Z [65]. Es un sistema que se emplea en laboratorios o naves industriales, donde se pueden fijar los cables o tensores a estructuras resistentes.

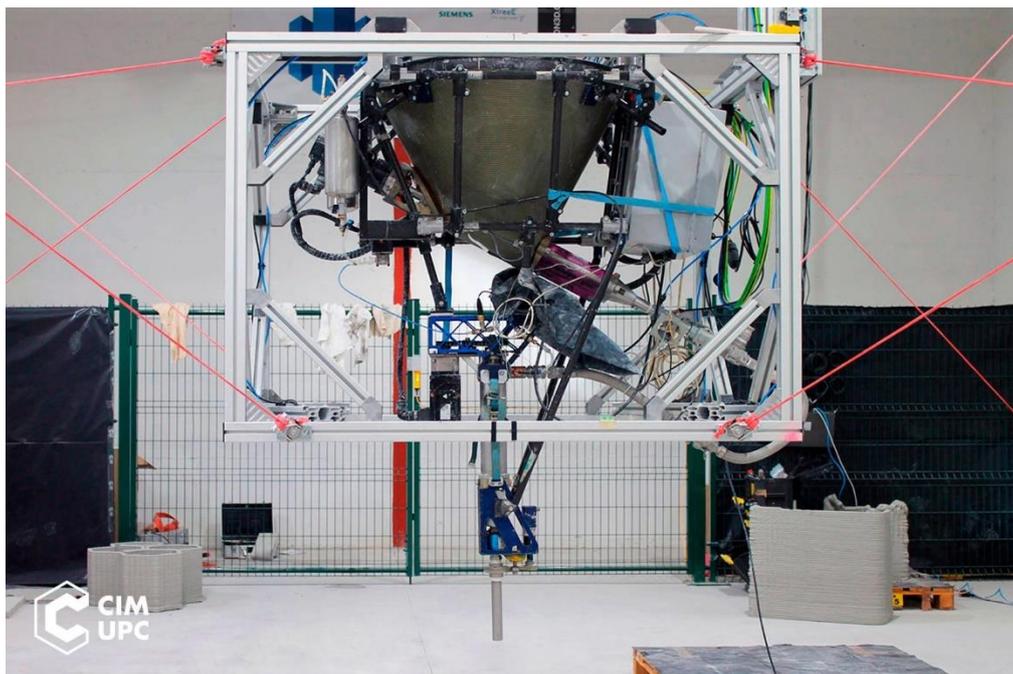


Figura 2-23. Sistema de impresión por cables tensores. Fuente: [CIM UPC](#).

### D-Shape

El sistema *D-Shape* (Figura 2-24), basado en *Binder Jetting*, consiste en un pórtico dentro del cual se van intercalando capas de material en polvo y aglutinante. El material en polvo se esparce por toda la superficie sobre la cual se hará la impresión. Las capas se realizan en diferentes espesores dependiendo del tipo de polvo utilizado, del objeto a imprimir y de la precisión requerida [66]. Posteriormente se pasa un rodillo que compacta el material y unifica el espesor de la capa de polvo. Seguidamente se inyecta el aglutinante mediante aspersores, los cuales, dependiendo del tipo de aglutinante, pueden depositar gotas de diferentes tamaños.



Figura 2-24. Sistema *D-Shape*. Fuente: [66].

La ventaja de este sistema es que el material en polvo actúa como soporte, por lo que permite la impresión en 3D de objetos con cualquier forma. Como desventaja, el tamaño de impresión suele ser limitado; además, el sistema no garantiza una completa aglomeración (o hidratación en el caso del cemento), repercutiendo posteriormente en las resistencias mecánicas. Y la terminación superficial requiere de tareas de post-procesado una vez que se retira el polvo sin aglomerar.

### **2.1.2.3. Componentes de una impresora 3D EMS**

A continuación, se comenta sobre los componentes de las impresoras 3D con sistema EMS que se emplean en la construcción. Dichos componentes son los que se considera tienen una incidencia directa sobre las propiedades de los elementos impresos, por lo que aquí se comentan algunas de sus características principales.

#### **Motores y/o bombas**

Las bombas y/o motores que se emplean en las impresoras 3DCP pueden ser de distintos tipos y potencia, pero el factor que importa, es que estos elementos son quienes definen las velocidades de avance de la impresora y caudal de extrusión, los cuales se encuentran en un rango muy amplio dependiendo del tamaño de la impresora. La velocidad de avance y caudal de impresión, junto con otros factores que se analizan en este apartado y las propiedades intrínsecas del material “tinta”, determinan en su conjunto el nivel de imprimibilidad del objeto a realizar.

#### **Sistema de alimentación**

Los sistemas de alimentación pueden ser de una magnitud muy compleja, disponiendo de múltiples sensores que permiten controlar desde el caudal hasta la consistencia de las mezclas; o pueden ser muy simples, disponiendo solo de una bomba o tornillo de extrusión. En términos generales, se puede considerar que en la industria de la construcción existen dos formas de alimentación de los equipos de impresión 3D. Una de ellas es mediante bombas peristálticas y la otra, mediante tornillo de extrusión. En ambos casos, la alimentación puede ser directa (Figura 2-25a), si el sistema de extrusión se encuentra en el cabezal junto a la boquilla, o indirecta (Figura 2-25b), si el sistema de extrusión se encuentra fuera del cabezal y hace llegar la alimentación a la boquilla mediante manguera. Este último sistema,

en comparación con el primero, suele ser de menor precisión en cuanto a las dimensiones del cordón que imprime, además de que en el sistema de bombeo se debe considerar la fricción que se produce en la manguera durante el transporte.

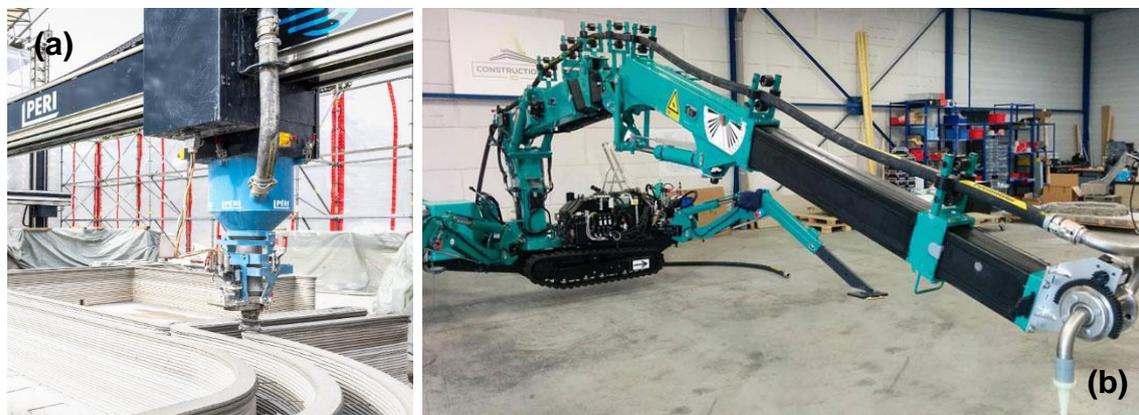


Figura 2-25. (a) Sistema de alimentación directo. Fuente: [allplan](#). (b) Sistema de alimentación indirecto. Fuente: [3dnatives](#).

En la Figura 2-26 se muestra una impresora 3D con sistema de alimentación mediante tolva conectada a un sistema de bomba peristáltica y transporte a través de una manguera hasta el cabezal o herramienta de impresión. Este equipo en particular, además, dispone de un sensor de presión en la entrada del cabezal, el cual detecta la fluctuación de la presión del flujo de material y envía una señal a la bomba peristáltica para realizar el ajuste de presión correspondiente en tiempo real. El cabezal, además, cuenta con una [bomba de cavidad progresiva](#), la cual extrude el material hasta la boquilla y permite imprimir el cordón correspondiente.

La alimentación directa, en tanto, se da por intermedio de una tolva o tanque en donde se deposita el material antes de pasar a través de la boquilla y ser depositado como cordón de impresión. El material que llega a la tolva puede ser por medio de una bomba peristáltica o en forma manual. La tolva debe encontrarse continuamente con material, para asegurar que el tornillo sin fin siempre disponga de material que pueda trasladar hacia la boquilla. En la Figura 2-27 se muestra un esquema simplificado de este tipo de alimentación.

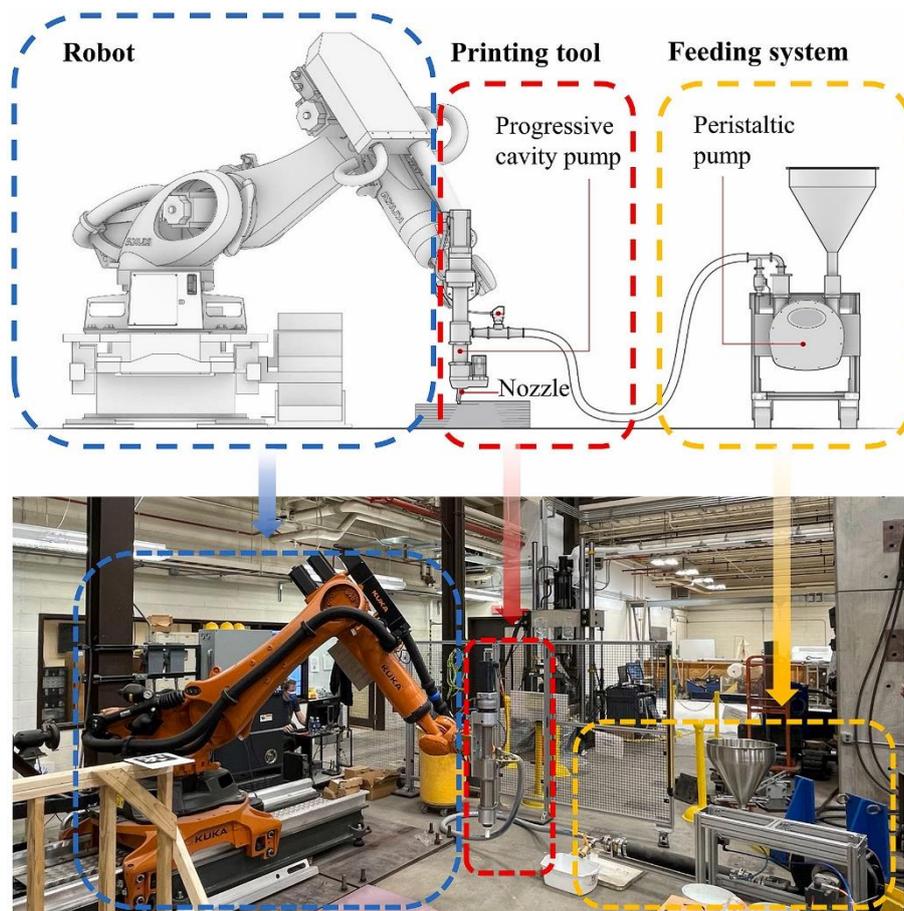


Figura 2-26. Sistema de alimentación indirecto mediante bomba peristáltica. Fuente: [67].

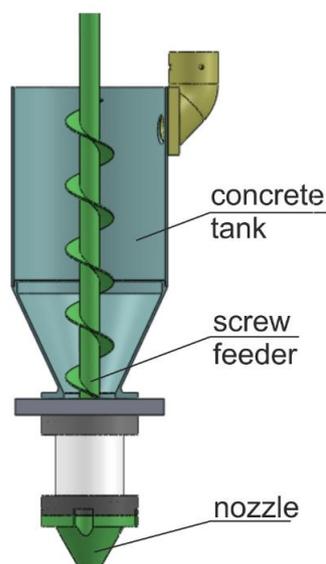


Figura 2-27. Sistema de alimentación directa mediante tornillo sin fin. Fuente: [68].

### Boquilla

Las boquillas de las impresoras 3D con sistemas EMS se pueden diferenciar en dos grandes grupos:

(a) las que permiten descarga directa del material sobre los cordones ya impresos, de tal modo que comprimen el material de las capas inferiores (Figura 2-28a);  
(b) aquellas que depositan el material sin generar presión adicional más que la del peso propio del cordón impreso (Figura 2-28b).

La sección transversal de las boquillas del grupo (b) suelen ser rectangulares y disponen de un sistema articulado y automático que permite girar la boquilla de tal modo que la sección transversal siempre se desplace en forma perpendicular a la trayectoria de impresión. Las boquillas del grupo (a), en tanto, pueden ser de sección circular, rectangular o cuadradas. Si la sección es circular, las boquillas son fijas, en tanto que si son rectangulares o cuadradas, disponen de un sistema articulado y automático como las del grupo (b).

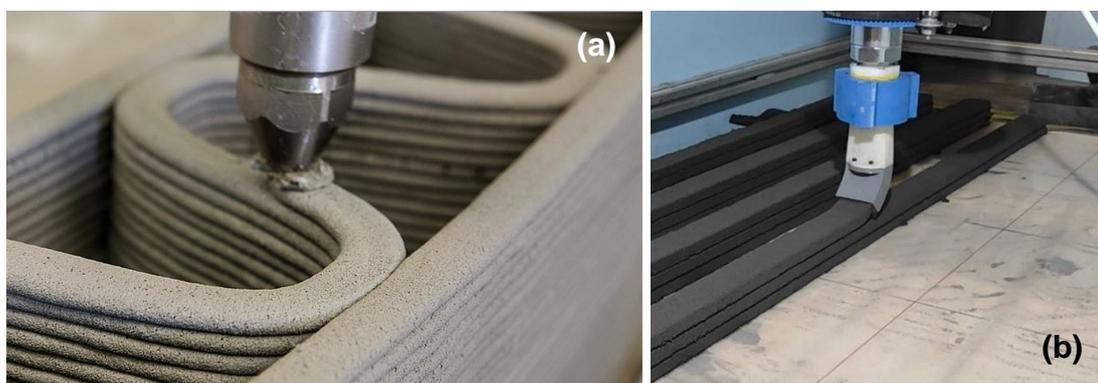


Figura 2-28. (a) Boquilla con descarga directa. Fuente: [centro3D](#). (b) Boquilla con descarga indirecta. Fuente: [69].

El perímetro de estas boquillas puede ser en forma de dientes o zig-zag, de modo tal que produzcan estrías o marcas en el cordón recién depositado (Figura 2-29a). De este modo se mejora la adherencia entre las capas impresas. He et al. [70] encontraron que al emplear un perímetro en forma de zig-zag con ángulo a  $45^\circ$ , la resistencia a tracción y corte de la capa intermedia aumentó en 294% y 89% respectivamente, cambiando además el modo de rotura, de ser una rotura puramente adhesiva a una rotura combinada con fallas adhesivas y cohesivas.

Dichos sistemas, a su vez, pueden disponer de un sistema *contour crafting* que permite alisar la superficie impresa, de tal modo que no se visualicen, o al menos no sean tan evidentes, las secciones de las distintas capas impresas, tan características en la impresión 3D por extrusión. Este sistema requiere de un control

adicional por computadora, que permita regular el alisado y disponer de ángulos de inclinación si así lo requiere el objeto a imprimir (Figura 2-29b).

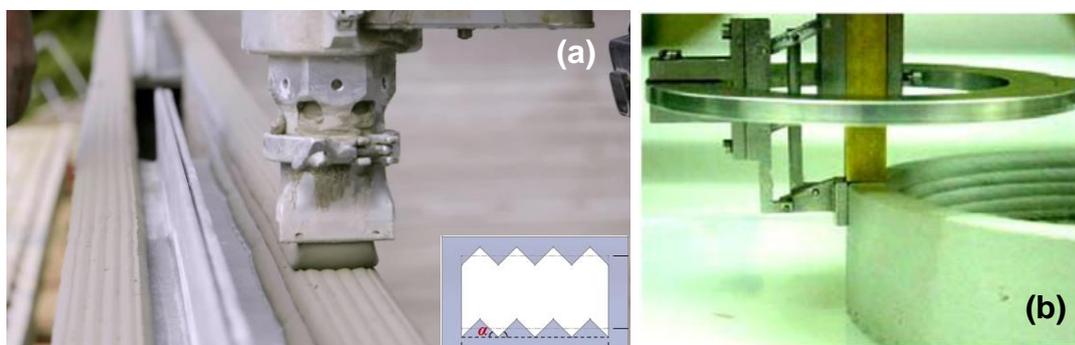


Figura 2-29. (a) Impresión con estrías en los cordones. Fuente: [hastnew](#). (b) Sistema *contour crafting*. Fuente: [65].

### 2.1.3. Arrecifes artificiales impresos en 3D

La fabricación aditiva o impresión 3D puede desempeñar un papel fundamental en la fabricación de arrecifes artificiales (ARs), ya que permite crear modelos diseñados específicamente, dando la posibilidad de optimizar sus formas y texturas para atraer la mayor cantidad de vida marina posible, simulando entornos naturales.

La cuarta revolución industrial o industria 4.0, trae consigo las herramientas y tecnologías necesarias como para crear modelos digitales, escaneado de objetos en 3D, impresión 3D y la posibilidad de combinarlos en pos de resultados óptimos. La aplicación de estos conceptos en la fabricación de ARs conlleva la posibilidad de crear estructuras biomiméticas que permiten simular formas naturales adaptables a diferentes entornos [71].

La fabricación de ARs por impresión 3D no es un tema nuevo, existen varias iniciativas y proyectos que proponen diferentes diseños de formas y empleo de distintos materiales, como por ejemplo, la empresa australiana [Reef Design Lab](#) fabrica ARs modulares y de una sola pieza. Los arrecifes modulares se imprimen en 3D mediante modelado por deposición fundida (*Fused Deposition Modeling – FDM*) con material cerámico, creando una superficie porosa en el exterior y hueca en el interior, la cual se rellena posteriormente con hormigón (Figura 2-30a). Los módulos pueden ser trasladados con embarcaciones livianas hasta su lugar de

instalación y ser montados por buzos mediante fijación metálica. Una vez montado, el arrecife artificial puede llegar a medir hasta 2.5 m de altura y 4 m<sup>2</sup> de base.

Los arrecifes de una sola pieza son impresos con morteros mediante PBS también, con dimensiones que varían desde 50 cm de altura hasta 120 cm (Figura 2-30b). Estos ARs están siendo empleados con el objetivo de beneficiar la biodiversidad en un parque eólico marino en Dinamarca [72]. Este tipo de iniciativa es cada vez más habitual y tiene la función de mitigar los efectos negativos que se producen al intervenir en un entorno natural.



Figura 2-30. (a) AR modular impreso con material cerámico. (b) ARs de una sola pieza impresos en 3D mediante PBS. Fuente: [www.reefdesignlab.com](http://www.reefdesignlab.com).

Otra empresa, [Sustainable Oceans International](http://Sustainable Oceans International), australiana también, fue la que en 2012 implementó los primeros arrecifes artificiales impresos en 3D logrados con el sistema [D-Shape](http://D-Shape) (Figura 2-31), empleando un mortero de arenisca como material de impresión. Estas unidades tienen 1 m de altura y 500 kg de peso [15].

En 2020, un grupo de arquitectos y científicos marinos de la Universidad de Hong Kong desarrollaron unas novedosas baldosas de ARs impresas en 3D que sirven de base para la proliferación de nuevos corales. Estas baldosas se imprimieron mediante la técnica de EMS con brazo robótico y se empleó arcilla como material

de impresión, que luego se horneó a 1125 °C para convertirlas en terracota (Figura 2-32a). Estas baldosas tienen 60 cm de diámetro y su diseño está inspirado en estructuras naturales para permitir que los corales se puedan fijar a ellos. Además, pueden prevenir la sedimentación gracias a la estructura hueca que presentan en la base (Figura 2-32b). La particularidad de estos ARs es que, con el tiempo, la estructura de terracota se disolverá en el agua quedando únicamente los corales que se desarrollaron en las baldosas [73].



Figura 2-31. Primeros ARs impresos en 3D. Fuente: [15].

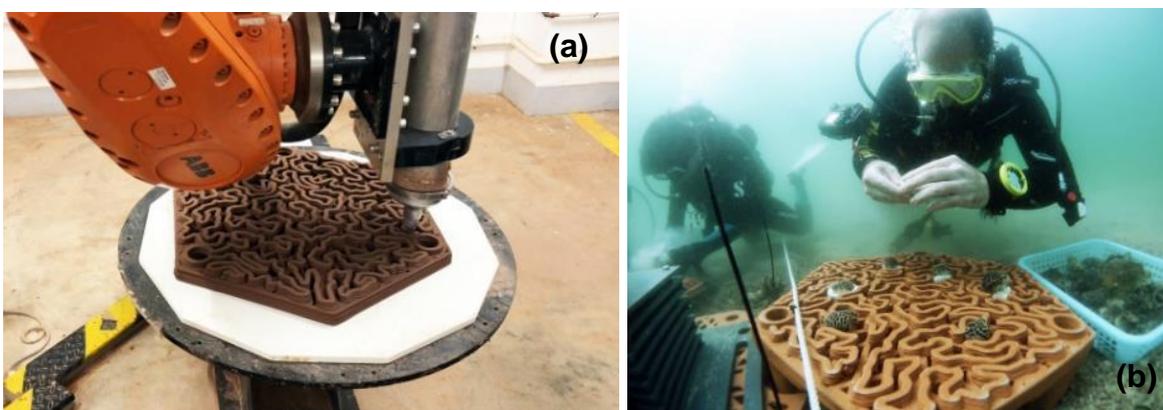


Figura 2-32. (a) Impresión de baldosas de terracota. (b) Siembra de corales en las baldosas de ARs inmersas en el parque marino de Hong Kong. Fuente: [73].

En los antecedentes de búsqueda no se encontraron investigaciones que aborden en forma sistemática el diseño de los ARs, estudiando la influencia de las formas, tamaños de huecos y presencia de voladizos. Por lo que, en esta tesis, como parte del Proyecto 3DPARE, se planteó el diseño y la fabricación mediante impresión 3D de distintos modelos de ARs, en los cuales se tienen en cuenta los parámetros mencionados anteriormente y que se desarrollan en detalle en [3.10.2](#).

## 2.1.4. Situación de impresión 3D en España y Argentina

En España existen varios casos de implementación de impresión 3D en la construcción y cuenta con empresas que se dedican al rubro, como [Be More 3D](#) y [Acciona](#). Be More 3D ha desarrollado e impreso en 3D algunas viviendas, tanto en España como en Marruecos, y también tiene a disposición distintos dispositivos de impresión 3D que permiten llegar a imprimir estructuras de hasta 9.5 m de ancho por 3.0 m de altura y longitud deseada [74]. Tiene un sistema de impresión cuya característica particular es que trabaja con EMS, pero no mediante contorno, sino que imprimen muros macizos de hasta 15 cm de espesor.

Acciona emplea el sistema de impresión PBS, y entre las obras que ha realizado destaca el primer puente peatonal impreso en 3D que se encuentra en Madrid (Figura 2-33a). El mismo tiene una longitud de 12 m, 1,75 m de ancho y fue inaugurado en 2016 [75]. Por otro lado, en 2019, en colaboración con el Museo Arqueológico Nacional, imprimió una réplica del Arco de San Pedro de las Dueñas, que data del siglo XII y cuyas dimensiones son 2.2 m de alto y 3.3 m de ancho (Figura 2-33b). Este hito pone a la impresión 3D en la órbita de la preservación, difusión, restauración y accesibilidad del patrimonio cultural [76].

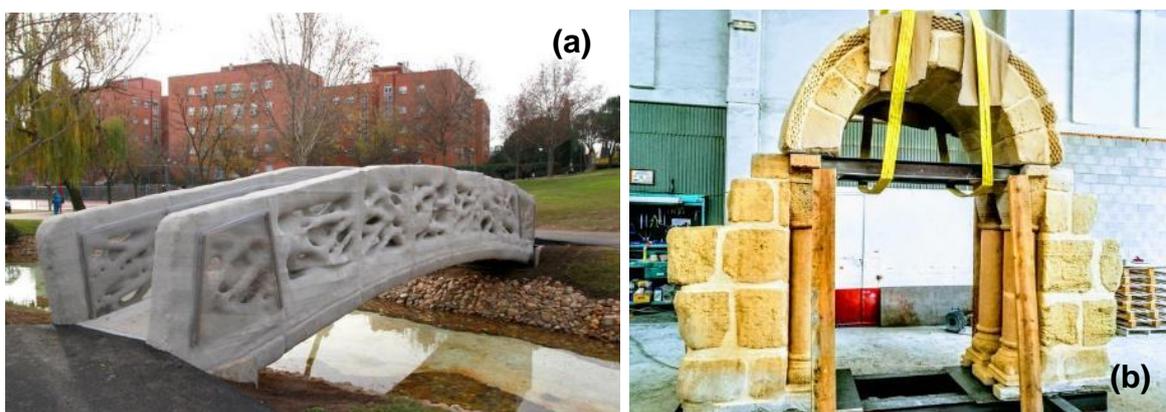


Figura 2-33. (a) Puente peatonal impreso mediante PBS. (b) Réplica impresa del Arco románico de San Pedro de las Dueñas. Fuente: [75,76].

Otras empresas, como la startup [A3D PRINTER](#), desarrolla tecnología en base a ingeniería robótica para adaptar la impresión 3D a los requisitos de nuevos proyectos orientados a viviendas. [ATANGA](#) es otra empresa que trabaja con la

digitalización de la construcción y entre ellos, con la impresión 3D como una forma de llevar lo digital a la realidad.

En el ámbito académico y de investigación, también se están llevando adelante varios proyectos, relacionados fundamentalmente con los materiales de impresión. Algunos ejemplos son: el [Instituto Eduardo Torroja](#), que trabaja en diferentes líneas de investigación, como nuevos procesos de construcción mediante impresión 3D, impresión 3D a gran escala, desarrollo de morteros con fibras vegetales como material de impresión, entre otros. El [Centro Tecnológico IDONIAL](#), en el cual se llevan adelante proyectos pilotos para fabricar estructuras de grandes dimensiones, incorporar componentes funcionales a las estructuras (tuberías, ventanas, etc.) e incorporar residuos industriales en la elaboración de las mezclas. [Tecnalia](#), que trabaja tanto en el desarrollo de nuevos materiales aplicados a la impresión 3D como en tecnologías de aplicación. [AIDIMME](#), centro tecnológico que tiene un importante desarrollo en fabricación aditiva con materiales poliméricos y metálicos, pero también participa en proyectos de fabricación automatizada para el sector de la construcción. Otras, con importante presencia en el campo, son la [Universidad Politécnica de Madrid](#) y la [Universidad Politécnica de Cataluña](#).

En el caso de Argentina no se han encontrado obras o prototipos que se hayan realizado con impresión 3D en la construcción y tampoco que se cuente con impresoras 3D en este campo. En el año 2020, se hizo un anuncio de que la Universidad Nacional de La Plata ([UNLP](#)), en convenio con un astillero local, iba a desarrollar la primera impresora de origen nacional para construir casas, pero hasta la fecha no hubo novedad de su fabricación. En esta línea, en 2019, una startup de base tecnológica ([ZOLID](#)) lanzó una búsqueda de fondos de inversiones para desarrollar en el país un modelo de negocio basado en la construcción de edificios mediante impresión 3D, habiéndose impuesto como plazo hasta 2025 para llevar adelante dicho emprendimiento. Por otra parte, el grupo [Techint](#) anunció en 2020 que tiene proyectos de impresión 3D con hormigón reforzado, correspondiente a la segunda fase de implementación de su plan de trabajo, el cual incluye proyectos in-situ tanto en Argentina como Chile y México.

A nivel académico, también se han encontrado algunos trabajos en los cuales se estudian mezclas para ser aplicadas en impresión 3D mediante el empleo de

bombas extrusoras [77]. Sin embargo, en Argentina aún queda mucho por realizar en materia de impresión 3D en la construcción.

## 2.2. Materiales empleados en impresión 3D

En impresión 3D para la construcción (*3D concrete printing – 3DCP*), los morteros son los que se emplean habitualmente como “tinta”, y son los que han tenido más desarrollo e investigación en los últimos años. El empleo de hormigón se relegó debido a la necesidad de boquillas de mayor tamaño (y por ende menor definición en el objeto impreso) y por la complejidad de estabilizar el árido grueso en la pasta.

Los materiales básicos que componen los morteros de impresión, tanto de cemento como de geopolímero, son los habituales que se emplean en los morteros y geopolímeros para usos tradicionales. La diferencia radica en las proporciones de estos materiales y en la necesaria presencia de aditivos y adiciones para asegurar las propiedades en estado fresco que requieren los morteros para impresión 3D. El mortero impreso en 3D es un tipo especial de mortero que se puede utilizar para la construcción sólo con una impresora 3D. Dado que la tecnología tradicional, incluida la instalación de encofrados y vibración, no es necesaria para la impresión 3D, el mortero impreso en 3D tiene las ventajas tanto del hormigón proyectado como del hormigón autocompactante [36,78].

### 2.2.1. Morteros de cemento

Los morteros de cemento son por excelencia los más empleados en 3DCP. Del mismo modo, es sobre los que más se ha investigado en los últimos años y son los que se han empleado, en su gran mayoría, para construir los edificios referentes y que van marcando hitos en esta era de la impresión 3D. A continuación, se presentan los materiales que componen habitualmente los morteros de cemento y sus respectivos aportes tanto a las propiedades en estado fresco como endurecido.

#### Aglomerantes

El cemento, en sus diferentes clasificaciones según la norma UNE-EN 197-1 [79], es el aglomerante más empleado. Particularmente, los cementos tipo I y tipo II son

los más utilizados por su mayor resistencia mecánica y rápido fraguado [69,80,81]. Sin embargo, el cemento de sulfoaluminato tienen un gran potencial en 3DCP, ya que se ha demostrado que en el proceso de producción libera menos CO<sub>2</sub> que el cemento Portland ordinario. Además, muestra propiedades imprimibles con elevadas resistencias mecánicas tempranas y tiempos de fraguado cortos [33].

Desde el punto de vista de impacto ambiental, sumado a los cementos de sulfoaluminato, los cementos tipo III son otra alternativa de material con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que en su composición emplean de 5% a 64% de clínker [82]. La producción del clínker, junto con la del acero, son los mayores responsables de emisiones de CO<sub>2</sub> dentro de la construcción. Por tanto, un menor uso de clínker en los cementos repercute en un impacto ambiental positivo.

### **Materiales cementantes suplementarios y/o adiciones**

Los materiales cementantes suplementarios (*Supplementary Cementitious Materials – SCM*) y/o adiciones, son componentes claves para lograr una exitosa impresión, ya que sirven como uno de los principales modificadores de la reología. Los SCM son agentes que reducen la contracción, mejoran las resistencias mecánicas a largo plazo y favorecen la durabilidad de los morteros u hormigones. En 3DCP, el *fly ash* (F.A.) clase F y el humo de sílice (*silica fume*) son los materiales que más se han empleado para lograr estos fines. Se atribuye a estos SCM una mejora significativa en permeabilidad, porosidad y resistencia a los ácidos [78]. En la Tabla 2-1 se muestra un resumen de los SCM más comunes utilizados para mejorar la imprimibilidad de las mezclas y sus respectivos efectos en la durabilidad.

El F.A. se reconoce como una de las fuentes más importantes de SCM, representado por un total de 600 millones de toneladas por año [17]. Este material se produce en las centrales térmicas producto de la quema del carbón, y sus propiedades puzolánicas y disponibilidad en todo el mundo hacen que sea uno de los materiales más empleados como SCM. Sin embargo, esta distribución no es homogénea en todas partes. Países como EUA, China e India [83] tienen una gran producción de F.A. debido a la gran cantidad de centrales térmicas que disponen para la producción de energía eléctrica. En contraposición, los países de la Unión Europea están en proceso de disminución de producción de F.A. debido a la

implementación de políticas de cierre de centrales térmicas dependientes de la quema de carbón mineral con el objetivo de disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> [84].

Tabla 2-1. SCM más comunes y sus respectivos efecto sobre las propiedades frescas y de durabilidad de las secciones impresas en 3D. Fuente: [78].

Material	Major composition	Effect on fresh properties	Effect on durability properties
Silica Fume	Si	Better flowability, buildability and shape retention	Reduces voids and increases compaction.
GGBFS *	Ca-Si-Al	Better buildability and shape retention (lowered slump)	Higher sulfate and acid resistance.
F.A.	Si-Al / Si-Ca-Al	Better mixture flowability	Higher compaction, sulfate and acid resistance.
Metakaolin	Si-Al	Increases agglomeration of particles	Increase in porosity and a reduction of mechanical properties
Rice husk ash	Si-C-K <sub>2</sub>	Reducing free water by absorbing it resulting in reduced workability	Higher absorption and often micropores

\* Ground Granulated Blast-Furnace Slag (escoria granulada de alto horno molida).

Se estima que entre 70% y 80% del F.A. producido se elimina como desecho [17], generándose, por un lado, problemas ambientales, pero por otro, se demuestra la disponibilidad de este material como materia prima; por lo que, aunque cierren las centrales térmicas, seguirá habiendo disponibilidad de F.A. por un tiempo posterior.

El uso de F.A. en morteros imprimibles aumenta la trabajabilidad del sistema y reduce la naturaleza tixotrópica intrínseca del mortero debido a que la morfología de sus partículas es esférica (Figura 2-34). Y cuando se usan en forma conjunta con algún tipo de arcilla, sus efectos se ven potenciados [85].

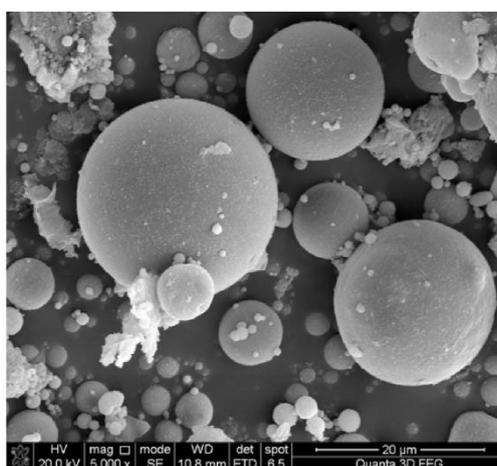


Figura 2-34. Morfología de partículas de *fly ash* (5000 X). Fuente: [86].

En los últimos años, otros materiales, como los provenientes de residuos industriales también son empleados como SCM. Este es el caso del polvo de ladrillo reciclado (*recycled brick powder – RBP*), que puede tener su origen como residuo en la demolición de estructuras o como residuo en la fabricación de ladrillos cerámicos. El primer caso cobra particular interés debido al importante volumen que se genera y a la gran disponibilidad que hay en las ciudades a causa de las demoliciones. En España, más del 50% de los CDW se compone de materiales cerámicos [87], pero se destaca que este residuo suele venir acompañado generalmente de otros materiales, como yeso, morteros, materia orgánica, etc.

El segundo caso proviene directamente de fábrica. Se estima que hasta un 10% de la producción de ladrillos, dependiendo de cuan industrializado esté el sistema de producción, se desperdicia por rotura o por problemas en la fabricación (estimación mediante consulta a distintos fabricantes de ladrillos cerámicos en Argentina, 2021).

La incorporación de RBP mejora el contacto entre las partículas de cemento y el agua, y promueve la dispersión y disolución del cemento. Sin embargo, la reacción puzolánica entre RBP y el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) suele tener lugar en un tiempo posterior a los 28 días [88].

Por un lado, la incorporación de RBP cambia la granulometría de las partículas y la densidad de la mezcla, afectando así el *static yield stress*; por otro lado, las partículas RBP tienen superficie rugosa y porosa, lo que permite la absorción de agua libre en el interior de dichas partículas, resultando en un aumento del *static yield stress*. Luo et al. [88] experimentaron con diferentes porcentajes de reemplazo de cemento por RBP y diferentes granulometrías (X0, granulometría más gruesa; X1, granulometría media; X2, granulometría fina). Para el estudio emplearon un reómetro RST-SST, mantuvieron una relación agua/aglomerante igual a 0.4 y la reología de las mezclas se ajustó al modelo de Herschel-Bulkley. Con estas consideraciones, observaron que el *static yield stress* aumentó a medida que aumentaba el porcentaje de reemplazo de RBP y a medida que el tamaño de partículas era más fino (Figura 2-35). Estas tendencias en el comportamiento también fueron observadas en el *dinamic yield stress* y *apparent viscosity*.

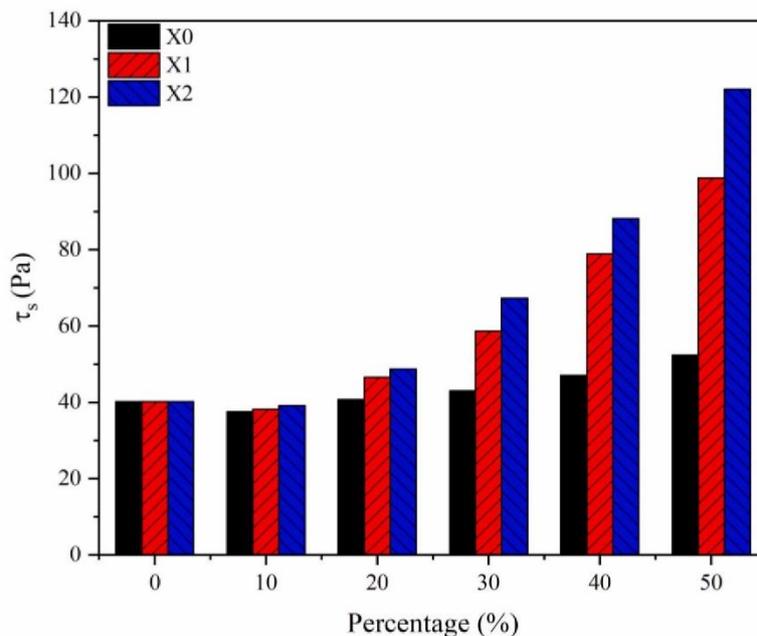


Figura 2-35. Static yield stress ( $\tau_s$ ) de diferentes tipos de mezclas. Fuente: [88].

Los tiempos de fraguado también se ven afectados tanto por el tamaño de partícula como por el porcentaje de reemplazo de RBP. A medida que aumentan los reemplazos de RBP, los tiempos de fraguado también aumentan, incrementando a su vez el intervalo de tiempo entre el tiempo de fraguado inicial y final; además, dichos tiempos de fraguado se hacen mayores a medida que disminuye el tamaño de sus partículas (aumento del área de la superficie específica) (Figura 2-36).

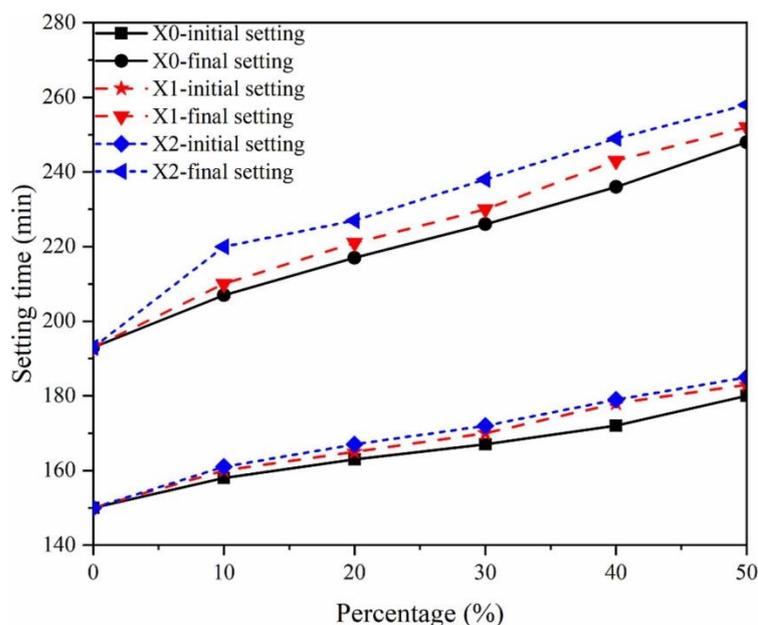


Figura 2-36. Tiempo de fraguado de distintas mezclas con RBP. Fuente: [88].

Las propiedades mecánicas de los morteros de cemento con inclusión de altas cantidades de material puzolánico, como F.A. y PBS, tienden a ser menores a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo. Sin embargo, tanto las propiedades mecánicas como de durabilidad a largo plazo siguen mejorando [89–91]. Ambos MCS tienen actividad puzolánica, lo que significa que reaccionan con la portlandita producida a lo largo de la hidratación del clínker, dando lugar a la formación de productos hidratados adicionales, aumentando así el refinamiento de la red de poros de los morteros y hormigones [92].

Después de 5 años de exposición en cuatro tipos de ambientes (**A**: 20 °C y 100%; **B**: 15 °C y 85%, **C**: 20°C y 65%, **D**: 30 °C y 40% de temperatura y humedad relativa, respectivamente), Ortega et al. [92] encontraron que los morteros elaborados con cementos tipo III (con 69% de GGBFS) y tipo IV (con 50% de F.A.) presentaron buenas propiedades mecánicas (Figura 2-37) y de durabilidad, siendo similar o incluso mejor que los morteros elaborados con cemento tipo I, el cual contiene entre 95% y 100% de clínker.

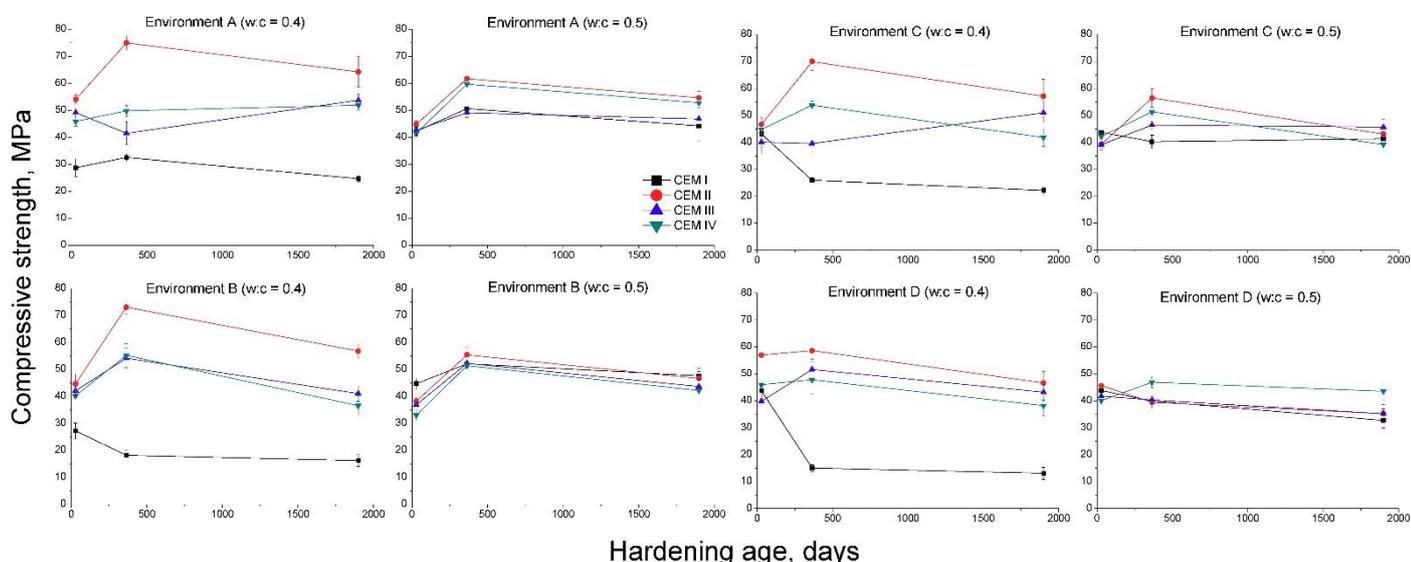


Figura 2-37. Compresión en morteros con distintos tipos de cemento. Fuente: [92].

Otros modificadores reológicos son las arcillas [93], que exhiben una propiedad intrínseca de adelgazamiento por cizallamiento debido a sus cargas superficiales opuestas, lo que ocasiona su recuperación estructural en reposo y su fluidificación cuando se somete a cizallamiento. Dos tipos de arcillas fueron estudiadas por Aydin et al. [85], nano-montmorillonita (NM) y sepiolita (SEP). En la Figura 2-38 se muestran fotos e imágenes de microscopía electrónica de barrido (*Scanning*

*Electron Microscopy - SEM*) de estos materiales en comparación con un cemento tipo I. Cada tipo de arcilla tiene mecanismos diferentes de trabajo, las NM pueden mejorar la tixotropía al aumentar la interacción partícula a partícula. En tanto que las SEP mejoran la formación de la estructura del gel cristalino en la superficie de la partícula, debido a que los iones de calcio e hidroxilo del material se disuelven cuando se introduce en el agua. La SEP puede catalogarse como agente tixotrópico para sistemas a base de cemento debido a sus cargas superficiales opuestas que pueden aumentar la floculación en reposo y descomponerse bajo cizallamiento.

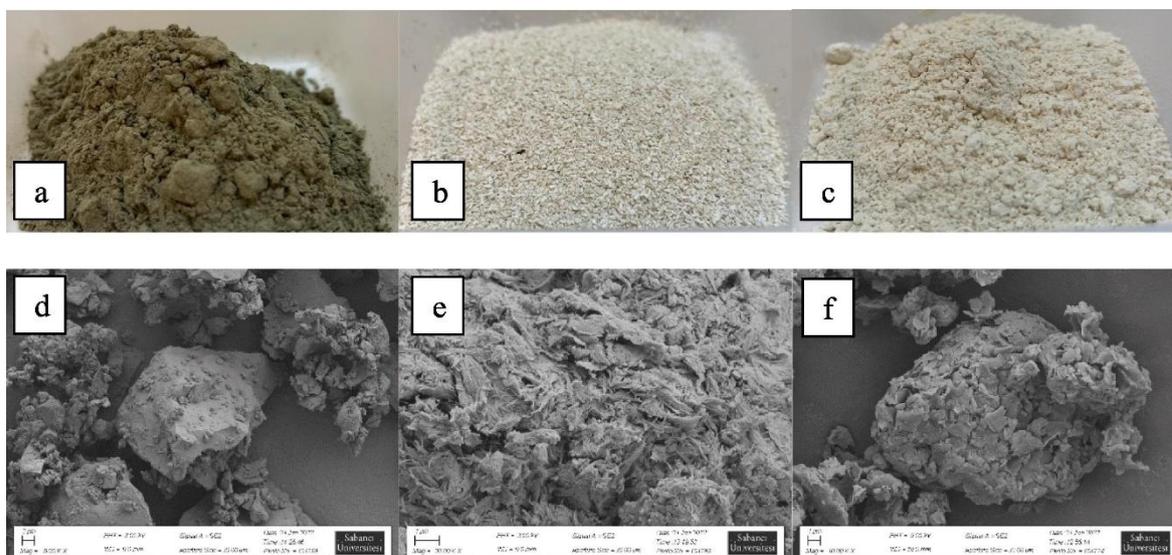


Figura 2-38. Fotografías e imágenes SEM de: (a) y (d) cemento tipo I; (b) y (e) sepiolita; (c) y (f) Nano-montmorillonita. Fuente: [85].

## Áridos

Los áridos empleados en morteros imprimibles son los mismos áridos finos que se suelen emplear habitualmente en morteros y hormigones tradicionales, aunque en menor proporción que en estos. Además, al igual que en los morteros y hormigones tradicionales, la impresión 3D permite el empleo de áridos reciclados o provenientes de desechos industriales, como el caso de conchas marinas, arena de vidrio triturado, residuos de la construcción y demolición (*construction and demolition waste – CDW*), caucho triturado reciclado [94], entre otros.

Como material, el vidrio puede ser reciclado en forma indefinida y volver a producirse nuevos productos con él. Sin embargo, si la separación no es adecuada o se mezclan diferentes tipos de vidrio (color y orígenes), el reciclado puede no ser apropiado para la elaboración de nuevos productos debido a que se introducen

propiedades inadecuadas en el material reciclado, por lo que suelen ser eliminados en vertederos, siendo no apto para estos lugares, ya que no es un material biodegradable [95,96]. Similar situación sucede con las fracciones inferiores a 0.3 mm provenientes del proceso de trituración, las cuales tienen otras aplicaciones, ya que su uso en el proceso de fundición repercute en una menor calidad debido a que esa fracción funde a menor temperatura que el resto de vidrio reciclado.

En impresión 3D, el empleo de vidrio triturado está siendo estudiado como reemplazo del árido natural en diferentes tamaños o granulometría [93]. Cuevas et al. [94] elaboraron morteros de cemento imprimibles con la incorporación de vidrio triturado como reemplazo (en volumen) del árido natural. El vidrio provenía de botellas recicladas, y como resultado de la trituración se obtuvieron tamaños de granos comprendidos entre 1  $\mu\text{m}$  y 1 mm. Además, el análisis SEM reveló la presencia de una gran cantidad de partículas planas, alargadas y en forma de aguja (Figura 2-39). El empleo de 50% (G50) y 100% (G100) de vidrio triturado por árido natural requirió aumentar la cantidad de agua en las mezclas para mantener el mismo nivel de fluidez que en el mortero patrón, con 0% (G0) de vidrio triturado. Los resultados de este estudio mostraron que, en cuanto al tiempo de fraguado, los morteros G50 y G100 disminuyeron, tanto en el tiempo de inicio como en el de fin, en comparación con G0. Los valores de *shear stress* para G50 fueron menores que para G0 y la resistencia a compresión en G50 fue mayor que en G0. Por lo que un reemplazo del árido natural por 50% de volumen de vidrio triturado apunta a una mejora en las propiedades mecánicas y de imprimibilidad de la mezcla.

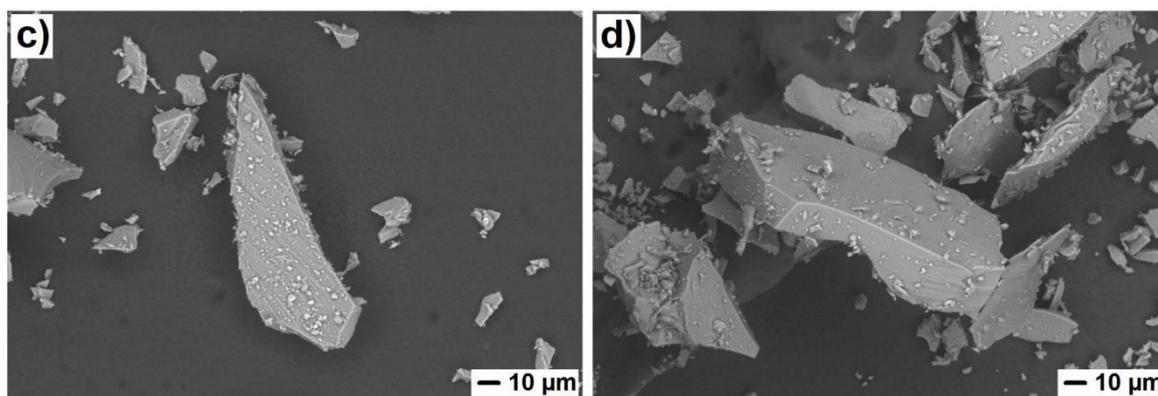


Figura 2-39. Micrografía SEM de vidrio triturado. Fuente: [94].

Andrew Ting et al. [96] estudiaron morteros de cemento con arena de río (100%) y arena de vidrio reciclada (100%). Encontraron que los morteros con arena de vidrio mostraron mejores propiedades de flujo en comparación con los morteros de arena de río. Sin embargo, la edificabilidad y las propiedades mecánicas fueron menores para el mortero con vidrio reciclado en comparación con el mortero de arena de río.

Otro material que puede ser utilizado como arena son las conchas marinas, que se obtienen como un residuo de la producción de pesca y cultivo de moluscos (Figura 2-40), y actualmente, en su gran mayoría, se depositan en vertederos o se emplean como abono agrícola y alimento para aves de corral, pero esto último, en cantidades minoritarias [97,98]. Para que las conchas marinas puedan ser empleadas en la construcción, deben ser lavadas previo a la trituración y retirarse completamente todo material orgánico que se encuentre pegado a ellas.



Figura 2-40. Conchas marinas sin triturar y trituradas. Fuente: [99].

Algunas investigaciones hacen uso de conchas marinas de distintas especies de moluscos, tanto como reemplazo de árido fino, reemplazo de árido grueso y reemplazo de cemento, centrándose particularmente en los morteros u hormigones de cemento de fabricación y vertido convencional [98,100,101]. Se destaca que más del 90% de la composición química de las conchas marinas es carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ); esta composición es similar al polvo de la molienda de piedra caliza que se utiliza para producir cemento portland (*Portland Cement –PC*) [101,102].

Las investigaciones muestran que las características de los áridos provenientes de conchas marinas varían según el tipo de molusco al cual pertenecen. Además, el comportamiento de las mezclas, tanto en estado fresco como endurecido, se ve afectado según el tamaño de las partículas del árido que se logren en la trituración,

registrándose que tamaños de partículas inferiores a 1 mm tienden a formas elongadas tipo agujas, lo que conlleva mayor demanda de pasta aglomerante [100].

Las conchas marinas que se emplean como árido en morteros u hormigones deben ser trituradas hasta lograr una granulometría adecuada, según se empleen como árido fino o grueso. Se ha llegado a experimentar con hasta el 100% de reemplazo de la arena natural por cochas marinas, aunque algunas investigaciones recomiendan porcentajes menores, dependiendo fundamentalmente de la especie de cochas marinas y el grado de trituración. El empleo de conchas de vieiras como árido fino, comparado con el de conchas de mejillones (Figura 2-41), suele producir arena de mejor calidad que repercute posteriormente en el comportamiento, tanto en estado fresco como endurecido de los morteros [100,103].



Figura 2-41. (a) Conchas de vieiras. (b) Conchas de mejillones.

Las investigaciones muestran que la fluidez de los morteros disminuye en forma progresiva a medida que aumenta el contenido de conchas marinas. Esta reducción se debe a la forma angular de las conchas marinas trituradas que tienden a frenar el flujo de los morteros (Figura 2-42). En morteros autonivelantes con reemplazo total de arena natural por arena de conchas marinas, se han reportado pérdidas de resistencia a compresión, a 28 días de edad, en torno a 15% respecto a los morteros patrones [102], lo cual representa una pérdida insignificante en comparación con la sustitución total del árido fino natural.

El empleo de conchas marinas del tipo vieiras en hormigones, mostró que la resistencia mecánica, con reemplazos de hasta un 60% del árido fino, se vio prácticamente inalterada e incluso superó al hormigón patrón con reemplazos de 5%. En cuanto a los tiempos de fraguado inicial y final, con un 40% de reemplazo,

se observó muy poca alteración en comparación con el hormigón patrón. En hormigones con relación w/c 0.41 y reemplazo de 5%, la trabajabilidad, determinada mediante mesa de sacudidas, mostró que el escurrimiento fue superior al hormigón patrón, pero superando ese porcentaje de reemplazo, el escurrimiento fue muy similar al comportamiento del patrón. Para relaciones w/c 0.45 y 0.55, el escurrimiento con 5% de reemplazo fue inferior al patrón, pero superado ese porcentaje, el escurrimiento fue en aumento progresivo a medida que aumentaba la proporción de conchas marinas [100].

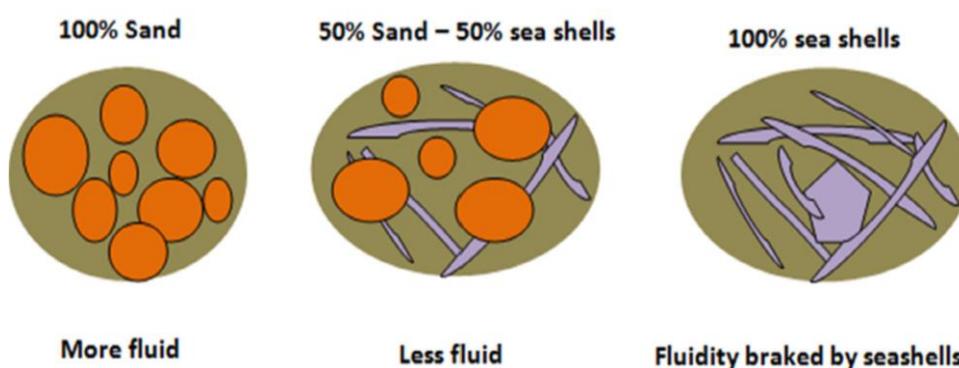


Figura 2-42. Efecto de la forma de conchas trituradas sobre la fluidez. Fuente: [102].

Por otra parte, cuando se emplean conchas marinas del tipo mejillones como reemplazo del árido fino en hormigones, las resistencias mecánicas disminuyen considerablemente a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo. La trabajabilidad se ve afectada también a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo de este tipo de conchas marinas, disminuyendo los valores de asentamiento. Estos comportamientos se atribuyen a la forma plana y escamosa de las conchas de mejillón, que conduce a un aumento en la demanda de agua. La forma escamosa también afecta la unión pasta-árido debido al hecho de que el agua de lubricación interna queda atrapada debajo de las partículas de las conchas, lo que aumenta la porosidad y disminuye las propiedades mecánicas [103].

Como áridos alternativos, una opción interesante es el empleo de áridos reciclados provenientes de CDW pretratados con CO<sub>2</sub>. Sun et al. [104] encontraron una mejora del 68.5% de resistencia a compresión en morteros imprimibles de cemento a 28 días de edad y con 100% de reemplazo del árido natural, en comparación con los morteros de árido reciclado sin pretratamiento. Este concepto podría ser aplicado también a las adiciones provenientes de los CDW, con el objetivo de mejorar las

propiedades mecánicas de los morteros en los que se aplique, fomentar su uso y contar con una forma alternativa de disposición del CO<sub>2</sub> a modo de compensación.

### Aditivos

Todos los artículos consultados en esta tesis han empleado algún tipo de aditivo en las mezclas para impresión 3D. En general, estos aditivos son a base de policarboxilato, habitualmente en formato líquido, aunque también se han empleado en formato de polvo. Los aditivos se emplean generalmente para modificar las condiciones de la mezcla en estado fresco con el objetivo de mejorar la imprimibilidad, como los superplastificantes o reductores de agua de alto rango, los mejoradores de cohesión, mejoradores de viscosidad, agentes dispersantes, entre otros. Pero también se emplean con el objetivo de mejorar la edificabilidad, para lo cual se emplean acelerantes de fraguado.

Estos aditivos son los que se emplean generalmente en la industria de la construcción tradicional, pero dado el auge que está teniendo 3DCP, los fabricantes de aditivos están apuntando a la elaboración de aditivos específicos para el empleo en morteros u hormigones que se usen como “tinta” en impresión 3D.

En esta tesis se plantean dos líneas de morteros de cemento. En una de las líneas se emplea cemento tipo III/B, F.A, arena caliza y mezclas de arena caliza con conchas marinas o con vidrio triturado. En la otra línea, se emplea también cemento tipo III/B, mezcla de arena caliza y vidrio triturado y polvo de ladrillo cerámico.

### 2.2.2. Morteros de geopolímero

Los cementos activados alcalinamente, incluidos los denominados "geopolímeros" (considerados como un subgrupo de los primeros), son aglutinantes inorgánicos compuestos por un polvo de aluminosilicato y una solución alcalina [105]. El polvo de aluminosilicato puede ser arcilla calcinada (metacaolín), F.A., escoria de alto horno granulada (*Ground Granulated Blast-Furnace Slag - GGBFS*), entre otros.

El término "geopolímero" fue acuñado por Davidovits a finales de la década de 1970 en relación con una nueva familia de aglutinantes inorgánicos formada por metacaolín + NaOH, o metacaolín + NaOH + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, y cuya estructura

microscópica se consideraba similar a un polímero [106]. Sin embargo, la tecnología de la activación con álcalis se inició mucho antes de las investigaciones realizadas por Davidovits, en realidad a principios del siglo XX mediante una patente concedida a Kühl en 1908 [107].

Algunos autores prefieren utilizar el nombre de "geopolímeros" para aquellos cementos activados por álcalis con un bajo contenido de CaO en el aluminosilicato (por ejemplo, arcilla calcinada o F.A.), mientras que utilizan el término de aglomerantes "activados alcalinamente" cuando el aluminosilicato tiene un alto contenido en CaO (GGBFS) [107,108]. Sin embargo, teniendo en cuenta que la arcilla calcinada, F.A. y GGBFS no muestran composiciones fijas de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, etc., y algunas veces suelen utilizarse en forma combinada como precursores, no siempre es tan clara la distinción entre los aluminosilicatos con alto contenido de CaO y los de bajo contenido de CaO. En la actualidad, el término geopolímero y cementos activados por álcalis se utilizan, en muchas ocasiones, de forma indistinta. Por lo que para el propósito de esta tesis se va a utilizar el término "geopolímero" para referirse a cualquier combinación de un polvo de aluminosilicato con una solución alcalina.

A la fecha, se han obtenido geopolímeros con resistencias a compresión cercanas a los 100 MPa, superando incluso las del cemento Portland ordinario (*ordinary Portland cement - OPC*), con muy buenas prestaciones de durabilidad, resistencia a los ataques de los ácidos y baja contracción [19,109–111]. Estos geopolímeros de alto rendimiento pueden lograrse si se utilizan precursores de aluminosilicato altamente reactivos, así como combinación de activadores optimizados.

Desde el punto de vista medioambiental, varios estudios [112–116] coinciden en que los geopolímeros pueden reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> entre un 9% y un 80%, en comparación con los morteros u hormigones de cemento Portland, cifra que varía en función de los materiales y las proporciones utilizadas. Sin embargo, cuando se evalúan otras categorías de impacto, las mejoras no son tan claras, ya que el uso de determinados activadores químicos puede ser contraproducente en impactos como la toxicidad humana o la ecotoxicidad en agua dulce [116].

## Precusores

Debido a su composición de aluminosilicatos, tamaño fino, gran cantidad de contenido vítreo y fundamentalmente su disponibilidad en todo el mundo (como se comentó en [2.2.1.](#)), el F.A. es uno de los materiales más empleados como precursor en la elaboración de geopolímeros.

Algunos investigadores han empleado otros materiales menos convencionales, como polvo de vidrio con tamaño de partícula inferior a 70  $\mu\text{m}$ , el cual es empleado como fuente de sílice reactiva, y convenientemente combinado con una fuente de alúmina, es un buen precursor para la elaboración de geopolímeros [95,117–119]. Otro antecedente es el uso de polvo de conchas marinas como adición en morteros. Esto es, las conchas marinas se trituran hasta alcanzar un estado de polvo, y en esta condición se incorpora como adición al mortero, pero en baja cantidad, para que junto con el precursor principal, geopolimericen [120,121].

## Activadores

Las soluciones alcalinas son utilizadas como activadores en las mezclas, ya que al reaccionar con los aluminosilicatos producen la geopolimerización de los morteros, esto es, los óxidos de aluminio y óxidos de sílice se disuelven y geopolimerizan. Los activadores más conocidos y empleados son: hidróxido sódico (NaOH), silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), silicato de potasio ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ), entre otros, y disoluciones (la más habitual: hidróxido de sodio y silicato de sodio) [17–20]. NaOH suele utilizarse en diferentes concentraciones molares [M], cuyos rangos abarcan desde los 3 M a los 16 M. La concentración óptima depende del tipo de precursor que se utilice, del tipo de disolución que se obtenga y del tipo de curado que se aplique al mortero, aunque se puede afirmar que una mayor concentración de NaOH es más efectiva para disolver el precursor, resultando en una mejor geopolimerización [122].

## Aditivos

El empleo de aditivos es necesario algunas veces para poder lograr las condiciones de imprimibilidad en los morteros de geopolímero. Pero se debe tener en cuenta que algunos superplastificantes (S.P.) comúnmente utilizados en los morteros con cemento Portland, como los aditivos reductores de agua a base de policarboxilato

y lignosulfonato, generalmente no son efectivos en los sistemas de geopolímero debido a la inestabilidad química y la débil contribución estérica. Sin embargo, se ha informado que la eficiencia y la compatibilidad de los S.P. a base de naftaleno son mejores para estos morteros [86].

La eficacia de los S.P. está directamente influenciada por la química de los precursores y la solución activadora [123]. En este sentido, Xie and Kayali [124] investigaron la influencia de los S.P. basados en naftaleno y en policarboxilato en pastas de geopolímeros elaborados con F.A. clase F y clase C como precursor y una mezcla de NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como activador. Encontraron que ambos tipos de S.P. fueron considerablemente menos efectivos en los geopolímeros que en las pastas de cemento Portland. Además, encontraron que el S.P. a base de policarboxilato fue más eficaz con el F.A. clase C. En tanto que el S.P. a base de naftaleno presentó similar afinidad con ambos tipos de F.A. (Figura 2-43).

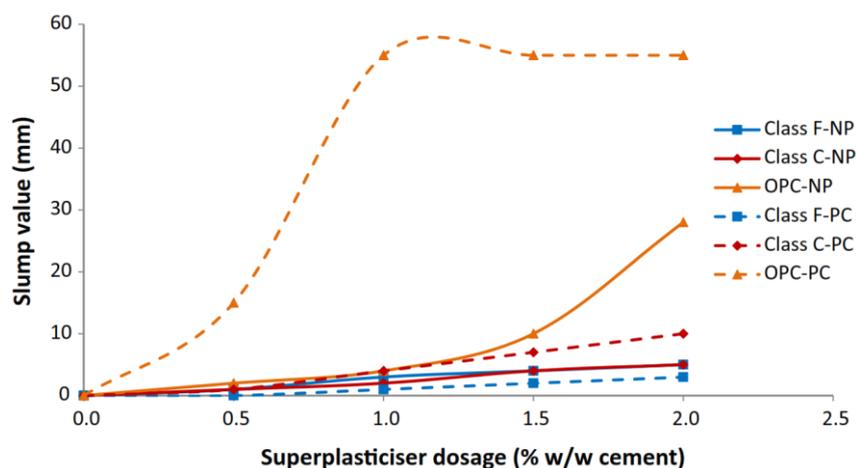


Figura 2-43. Variación en el asentamiento de pastas mediante el uso de diferentes dosis de S.P. a base de naftaleno (NP) y S.P. a base de policarboxilato (PC). Fuente: [124].

Xiong y Guo [125] estudiaron los efectos de dos tipos de S.P. en pastas de geopolímero compuestas por F.A. y polvo de escoria (*slag*) como precursores. Las pastas se prepararon con dos proporciones, una con F.A.: Slag = 85:15 (G15) y otra 95:5 (G5). Los aditivos, uno a base de naftaleno (N) y otro a base de policarboxilato (PC), provenientes de diferentes marcas comerciales, se aplicaron en las pastas en distintas cantidades. En la Figura 2-44 se muestran los resultados de fluidez obtenidos mediante la mesa de sacudidas. Se observa que para una relación 85:15 de los precursores F.A. y *Slag* respectivamente, los S.P. N fueron los que tuvieron mejor comportamiento, en tanto que los S.P. PC no tuvieron efecto

en la pasta. Pero cuando la proporción de los precursores cambió, 95:5 F.A. y Slag respectivamente, uno de los S.P. PC fue el que mejor comportamiento presentó.

En base a estos antecedentes, los S.P., al no ser aditivos fabricados para uso específico en los geopolímeros, tienen comportamientos diferentes según múltiples variables, como composición química de los materiales, proporciones y tipos de precursores y activadores, entre otros.

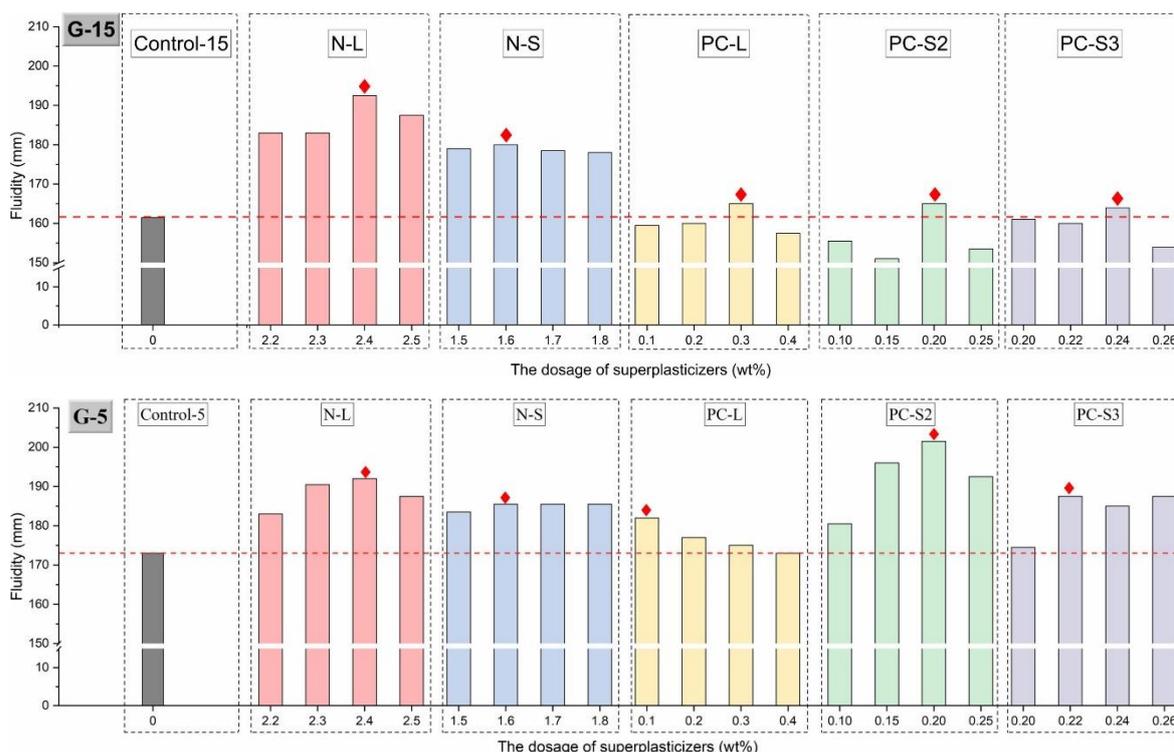


Figura 2-44. El efecto de distintos superplastificante (a base de naftaleno: N y a base de policarboxilato: PC) sobre la fluidez de pastas de geopolímero frescas con F.A.:Slag = 85:15 (G-15) y 95:15 (G-5). Fuente: [125].

En esta tesis se plantean morteros de geopolímero con F.A., NaOH, arena caliza, mezcla de arena caliza con vidrio triturado o con conchas marinas y aditivos.

## 2.3. Propiedades de materiales imprimibles

Las propiedades que debe cumplir una mezcla para ser empleada como “tinta” de impresión son varias. Específicamente se centran en las propiedades en estado fresco, ya que estas definirán la imprimibilidad o no del material. Debido a que estas propiedades son muy diferentes a las de una mezcla convencional, las propiedades en estado endurecido difieren también de la de los hormigones convencionales.

### **2.3.1. Propiedades en estado fresco: Imprimibilidad**

Varias son las propiedades en estado fresco que deben cumplir las mezclas para que puedan ser empleadas en impresión 3D, entre ellas se encuentran las propiedades reológicas, edificabilidad, tiempo de fraguado (tiempo ventana y tiempo de reposo).

3DCP debe cumplir con propiedades a veces conflictivas o contradictorias entre sí, particularmente en las distintas etapas de impresión. Por un lado, se requiere que la mezcla tenga cierta fluidez para que pueda ser extruida hasta la boquilla de impresión. Por otro lado, una vez extruida, la mezcla debe disponer de cierta rigidez o estabilidad para soportar su propio peso y el peso de las capas posteriores que se vayan colocando a medida que avanza el sistema de impresión. Este proceso se debe realizar sin que la mezcla sufra deformación, por lo cual es necesario un rápido aumento de la resistencia y rigidez de los cordones impresos.

La deformación moderada y controlada de los cordones recién impresos bajo cargas mejora la adherencia entre las capas de los cordones. Sin embargo, una deformación excesiva puede ser perjudicial para la estructura impresa. Si la tensión vertical que se genera en el cordón supera su capacidad de carga, el cordón cederá o se deformará significativamente, lo que resultará en una variación en la forma de su sección transversal y, por consiguiente, la inestabilidad de la estructura [67].

#### **2.3.1.1. Reología**

Las propiedades reológicas de un mortero se determinan con reómetros. Existe una amplia gama de reómetros, desde muy básicos a muy sofisticados. En términos generales se destacan dos grupos de reómetros, los reómetros oscilatorios (Figura 2-45a), empleados para estudiar pastas y los reómetros rotacionales con paleta (Figura 2-45b), empleados para estudiar tanto pastas como morteros.

Los reómetros capilares son otra tipología de reómetros que se emplean para el estudio tanto de pastas como de morteros. Este tipo de reómetro cuenta con la ventaja de que somete al material de estudio a las mismas condiciones de extrusión a la que son sometidos durante la impresión 3D. Pero tiene el inconveniente de que

las determinaciones a diferentes velocidades de extrusión son limitadas, por lo que es necesario realizar varias pruebas con mezclas distintas para tener varios puntos de estudio. En la búsqueda de antecedentes sobre este tema, se encontró que las publicaciones eran antiguas [126–130], siendo la más reciente del año 2012 [131]. Por lo que se entiende que es una metodología de ensayo que cayó en desuso, superada por el desarrollo de los reómetros rotacionales y oscilatorios.



Figura 2-45. (a) Reómetro oscilatorio. Fuente: [80]. (b) Reómetro rotacional. Fuente: [67].

De todos modos, para pruebas preliminares, en esta tesis se desarrolló un prototipo de reómetro capilar cuya estructura se imprimió en 3D con PLA y se emplearon sensores de presión con ubicación a la salida o al ingreso del capilar. Sin embargo, no se analizaron los resultados de los ensayos realizados porque la fase experimental quedó en desarrollo. En el [Anexo I](#) se dan más detalles y se muestran los esquemas y justificación del desarrollo del reómetro capilar.

Las propiedades reológicas de 3DCP dependen de la velocidad de impresión, la composición de la mezcla, el tamaño y la forma de los áridos, la inclusión de SCM y aditivos y del tiempo de reposo (referido al intervalo de tiempo entre cada capa impresa) [78]. Los parámetros más relevantes y que habitualmente se determinan en este campo, son *yield stress* o *initial shear stress*, *viscosity* y *thixotropy*.

*Yield stress* está relacionado con la fuerza inicial necesaria para bombear y extrudir una mezcla a través de la boquilla, y *viscosity* está relacionada con la calidad de

impresión de la mezcla una vez extruida (continuidad del cordón y estabilidad de la forma). Valores de *yield stress* bajos indican que se necesitará de una fuerza inicial baja para que la mezcla comience a fluir y se pueda extrudir; en tanto que valores altos indican que dicha fuerza inicial tendrá que ser mayor para que la mezcla comience a fluir, lo cual debe ser tenido en cuenta fundamentalmente cuando se empleen sistemas de bombeo por conducto. En cuanto a *viscosity*, un valor bajo de este parámetro puede provocar segregación en la mezcla, mientras que un valor alto tiende a comprometer la continuidad en los cordones impresos, provocando imperfecciones y disminuyendo la calidad del objeto impreso [80].

*Thixotropy* es una propiedad importante para todos los morteros imprimibles, está relacionada con la capacidad de extrusión durante el proceso de impresión y la retención de la forma después de dicho proceso. Un valor alto de tixotropía implica un comportamiento reversible y de adelgazamiento por cizallamiento del mortero. El adelgazamiento por cizalla indica una buena extrusión y el comportamiento reversible contribuye a la estabilidad de forma del mortero después de imprimir [81].

La tixotropía se determina como un índice (*thixotropic index*) a partir del área que queda limitada por las curvas superior e inferior definidas por un programa de ensayo con *shear rate* ascendente en el tiempo y descendente posteriormente (Figura 2-46). Más adelante se explican los programas de ensayos habituales para la determinación de las propiedades reológicas.

Otra forma de caracterizar los morteros en estado fresco es a través de la mesa de sacudidas, cuyo ensayo se basa en la norma UNE-EN 1015-3 [132] y consiste en colocar la mezcla a ensayar en un molde mini cónico con un diámetro interno inferior de 100 mm, un diámetro interno superior de 70 mm y una altura de 60 mm. La mezcla se coloca en el molde en dos tandas con apisonamiento. Posteriormente, se retira el molde verticalmente y se registra el diámetro de esparcimiento de la mezcla después de 25 caídas. Este método de ensayo es empleado por algunos autores para caracterizar las mezclas en estado fresco [94,132] y correlacionarlas con la imprimibilidad; sin embargo, pese a que es un ensayo sencillo, generalmente los resultados obtenidos con la mesa de sacudidas no llegan a tener una relación directa con la imprimibilidad de las mezclas, por lo que no suele tener una buena aceptación para caracterizar mezclas imprimibles.

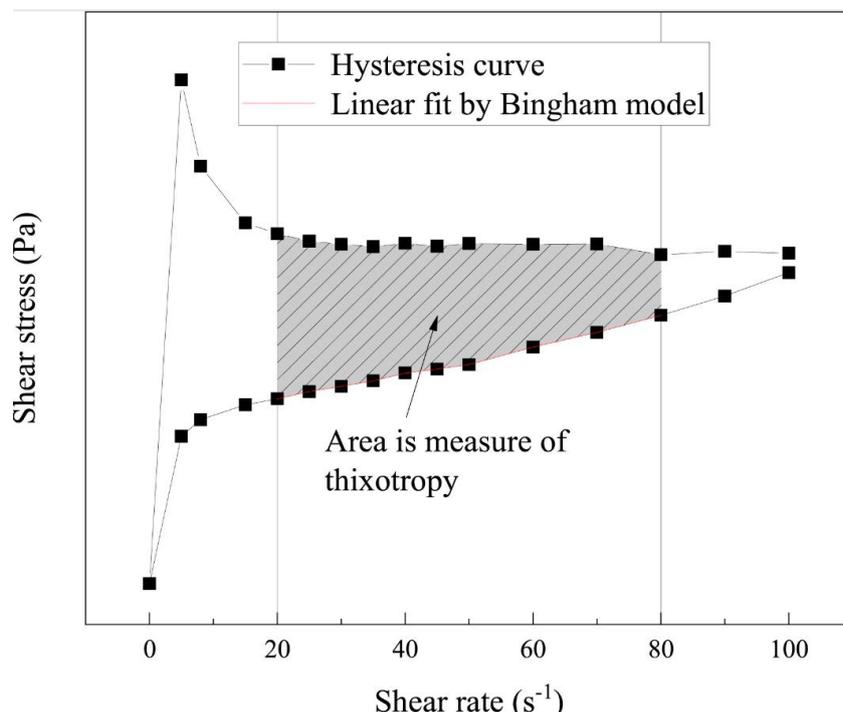


Figura 2-46. Determinación experimental del valor de tixotropía. Fuente: [81].

Los morteros se caracterizan por ser fluidos no Newtonianos y se encuentran representados habitualmente por los modelos de Herschel-Bulkley [85] o Bingham [78,81,133,134], según los datos experimentales se ajusten a uno u otro. El modelo Herschel-Bulkley se ajusta mejor a datos experimentales cuando estos provienen de una amplia gama de *shear rate*, lo que permite la representación del comportamiento de la mezcla desde velocidades más lentas a rápidas. En tanto que el modelo de Bingham se ajusta mejor a datos experimentales cuando éstos no se logran medir en rangos bajos de *shear rate* (menores a 0.1 s<sup>-1</sup>).

Mediante el modelo de Bingham se puede determinar el valor de *yield stress* ( $\sigma_0$ ) [Pa] y *plastic viscosity* ( $\eta$ ) [Pa.s]. En la Figura 2-47 se muestra una gráfica y ecuación del molde de Bingham, en donde  $\dot{\gamma}$  es *shear rate* [s<sup>-1</sup>] y  $\sigma$  es *shear stress* [Pa]. El modelo de Bingham representa un comportamiento lineal entre *shear rate* y *shear stress*, a la vez que parte de un valor  $\sigma_0$  considerado como el esfuerzo mínimo para que fluya la mezcla.

En la Figura 2-48 se muestra un esquema y la ecuación del modelo Herschel-Bulkley. En dicha ecuación,  $\sigma_0$  corresponde a *yield stress* [Pa],  $K$  es *viscosity index* [Pa.s],  $\dot{\gamma}$  es *shear rate* [s<sup>-1</sup>],  $\sigma$  es *shear stress* [Pa] y  $n$  es el índice de flujo de la mezcla. Si  $n < 1$ , la mezcla muestra un comportamiento de adelgazamiento (*shear*

*thinning*) por cizallamiento creciente; si  $n > 1$ , la mezcla muestra un comportamiento de engrosamiento (*shear thickening*) por cizallamiento creciente; y si  $n = 1$  el comportamiento de la mezcla se corresponde con el modelo de Bingham.

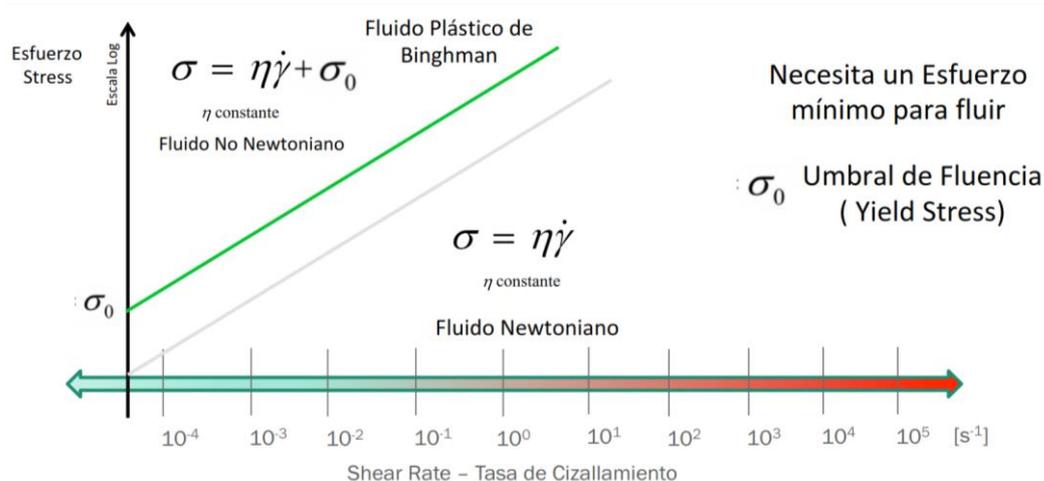


Figura 2-47. Esquema gráfico y ecuación del modelo Bingham. Fuente: [135].

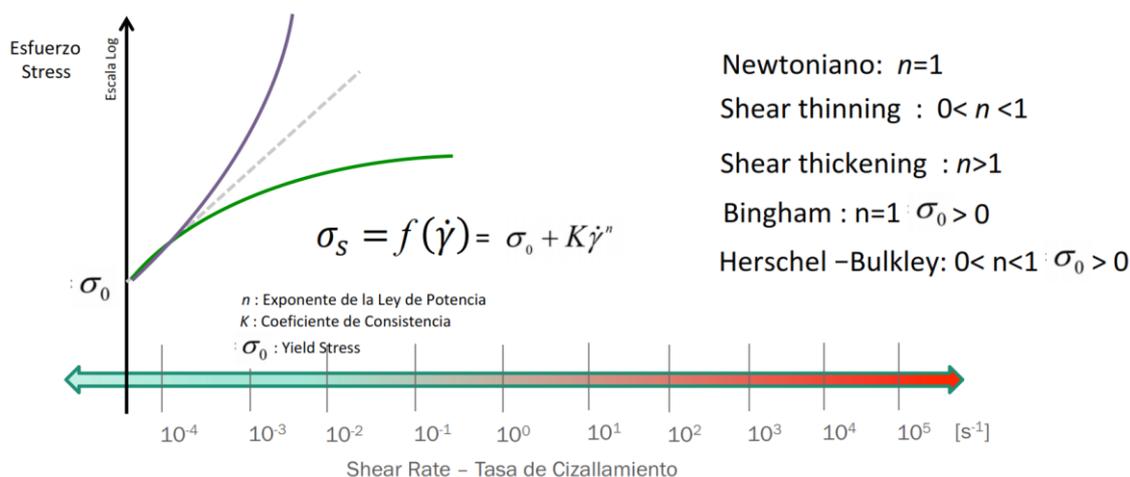


Figura 2-48. Esquema gráfico y ecuación del modelo Herschel-Bulkley. Fuente: [135].

Los protocolos de los programas de ensayo los suele definir el operario según el tipo de mezcla a evaluar y según su historial de mezclado. Para determinar los valores de *shear stress*, es habitual emplear una curva flujo de *shear rate* controlado. En la Figura 2-49a se muestra un ejemplo de este protocolo, en el cual se aplicó una etapa de *pre-shear* antes de la prueba con un valor *shear rate* constante, de  $300 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s. El *pre-shear* se realiza para recuperar el historial de mezclado debido a la aglomeración de las partículas cementantes. Después del *pre-shear*, la mezcla se mantiene en reposo durante 5 min para ser estabilizada. Luego, el *shear rate* se incrementa de  $0 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$  en un tiempo de 60 s (curva

ascendente) y luego, desde  $100 \text{ s}^{-1}$  se reduce a  $0 \text{ s}^{-1}$  en igual tiempo, 60 s (curva descendente) [85].

En la Figura 2-49b se muestra un protocolo experimental para determinar *static yield stress*. En este protocolo se aplicó un *pre-shear* a  $300 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s para homogeneizar la muestra, y posteriormente se mantuvo en reposo durante 5 min. A continuación, se aplicó un *shear rate* de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  durante 1 min, este valor tan bajo de *shear rate* apenas provoca deformación. Para evaluar la evolución de *static yield stress* en función del tiempo, las mezclas se ensayan a diferentes intervalos después de haberse mezclado siguiendo el mismo protocolo sin la etapa de *pre-shear*. Los intervalos de tiempo pueden ser cada 5 min o 10 min.

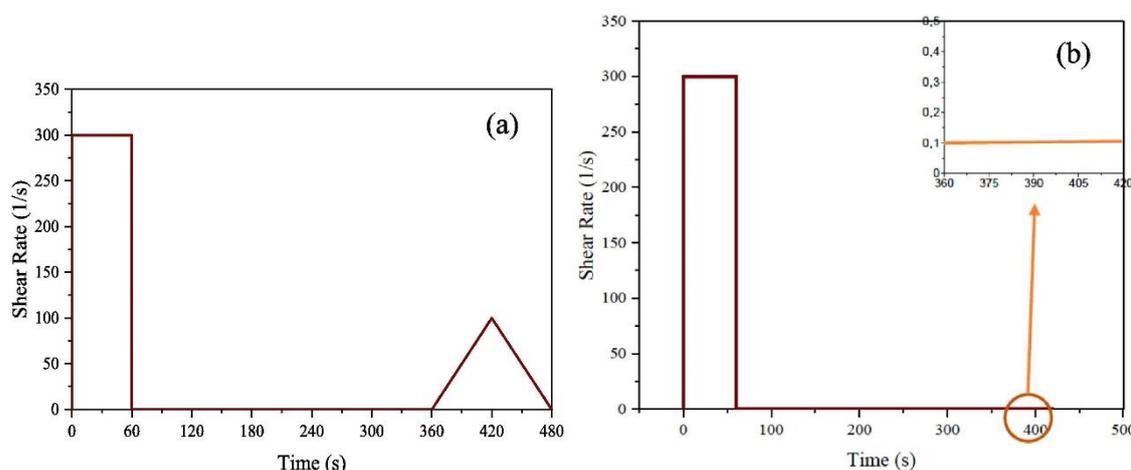


Figura 2-49. (a) Curva flujo de *shear rate* controlado. (b) Protocolo para determinar *static yield stress*. Fuente: [85].

Para evaluar *breakdown/recovery* (ruptura/recuperación) estructural en mezclas, se suele utilizar el protocolo de la prueba del modelo escalonado. Esta prueba consta de 3 intervalos a 2 velocidades constantes de *shear rate*. En la Figura 2-50, esta prueba inicia con *shear rate* a  $0.1 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s, pero previamente se realiza *pre-shear* y reposo de 5 min (como se indicó anteriormente, Figura 2-49a). Posterior al *shear rate* de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , se pasa a un *shear rate* de  $300 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s, seguido de un *shear rate* a  $0.1 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s. Con los resultados obtenidos de *aparent viscosity*, se puede determinar el factor de recuperación para cada mezcla analizada dividiendo el valor de *aparent viscosity* determinado en el intervalo #2 (*final viscosity*) por el determinado en el intervalo #1 (*initial viscosity*) [85].

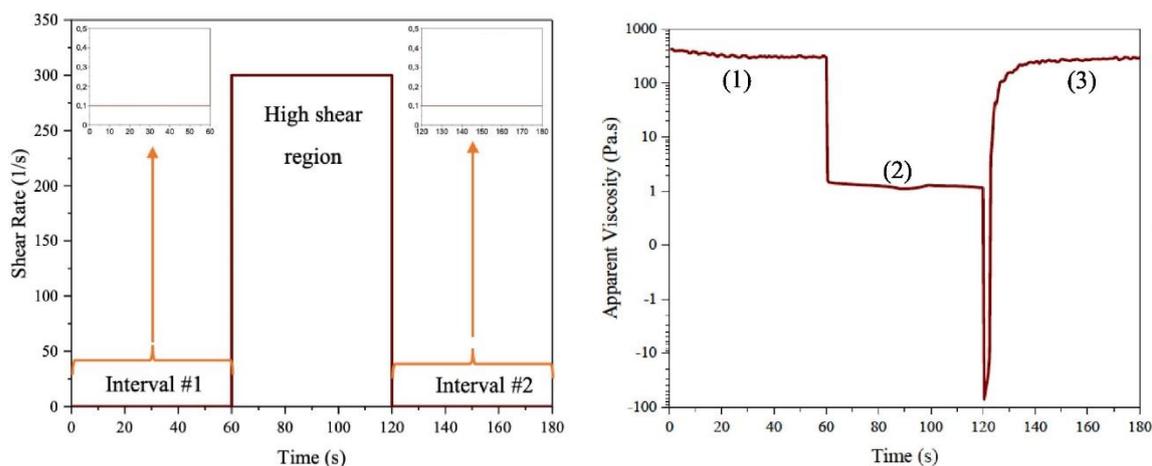


Figura 2-50. Prueba escalonada. Determinación *aparent viscosity*. Fuente: [85].

En la Figura 2-51a se muestra otro protocolo de curva flujo de *shear rate* controlado, y en la Figura 2-51b otro correspondiente a la recuperación de *viscosity*. Ambos fueron empleados por Panda et al. para evaluar morteros de geopolímero [136].

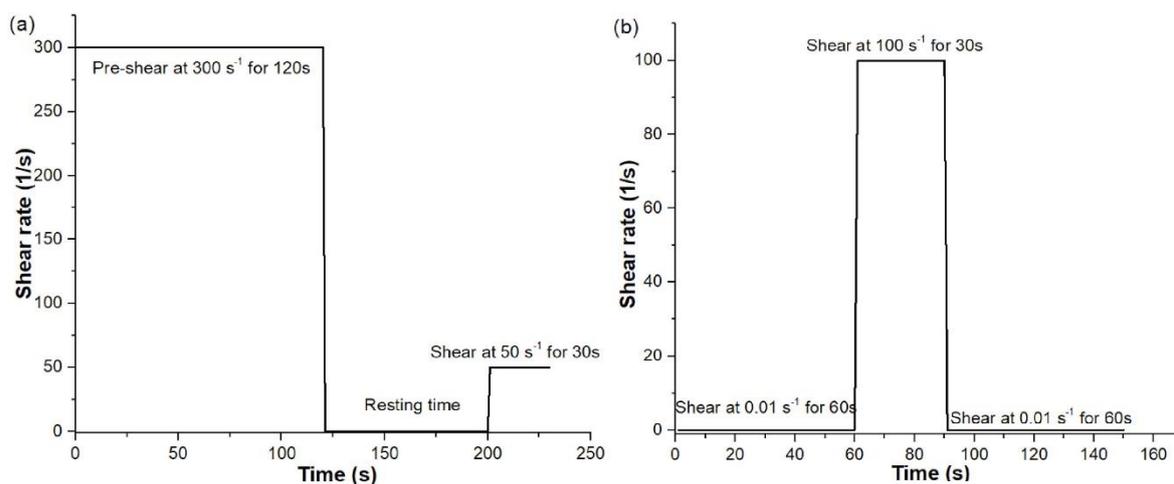


Figura 2-51. (a) Curva flujo *shear rate* controlado. (b) *Viscosity recovery*. Fuente: [136].

Un protocolo de corte distinto fue aplicado por Andrew Ting et al. [96] para estudiar morteros de cemento con árido de vidrio reciclado (Figura 2-52). Se aplicó un pre-cizallamiento a 100 RPM durante 30 s. Luego el material se dejó reposar durante 20 s seguido de una velocidad angular constante a 1 RPM durante 20 s, para poder determinar así *static yield stress*. Finalmente, se usó un protocolo reológico gradual decreciente para medir *dynamic yield stress* y *plastic viscosity*, en el cual se pasó de 100 a 20 RPM en intervalos de 20 RPM, con duración de 20 s en cada intervalo.

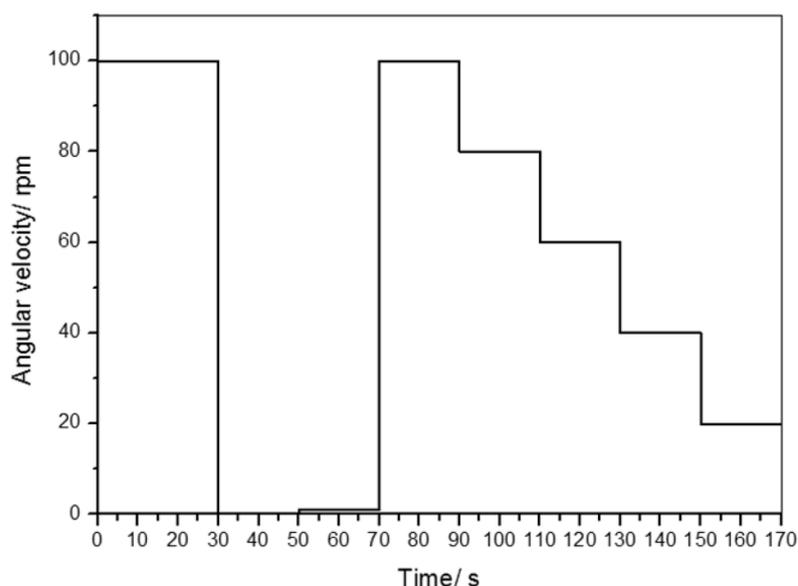


Figura 2-52. Protocolo escalonado para medición de reología. Fuente: [96].

En esta tesis se emplea un protocolo de ensayo de similares características al indicado en la Figura 2-52, con el cual se determinan los valores de *initial shear stress* y *viscosity* mediante el empleo de un reómetro rotacional.

### 2.3.1.2. Edificabilidad

La edificabilidad es la forma de medir hasta qué altura se puede imprimir un determinado objeto o sección sin que este colapse o presente alguna deficiencia. Algunos investigadores han experimentado con probetas elaboradas en estado fresco sometidas a cargas con aumento periódico, denominadas pruebas de carga incremental, las cuales simulan el incremento de las capas que se van agregando. Los incrementos de carga están relacionados con la velocidad de impresión con la que cuenta el equipo y con el área de impresión del objeto, ya que no es lo mismo imprimir un cilindro de 30 cm de diámetro, que la planta de una vivienda. Para el primer caso, los incrementos de cargas deberán ser mucho más rápido que en el segundo. Estos incrementos pueden ser escalonados o lineales [93]. En la Figura 2-53 se muestra un ejemplo de las pruebas de carga incremental con dos velocidades de carga escalonadas.

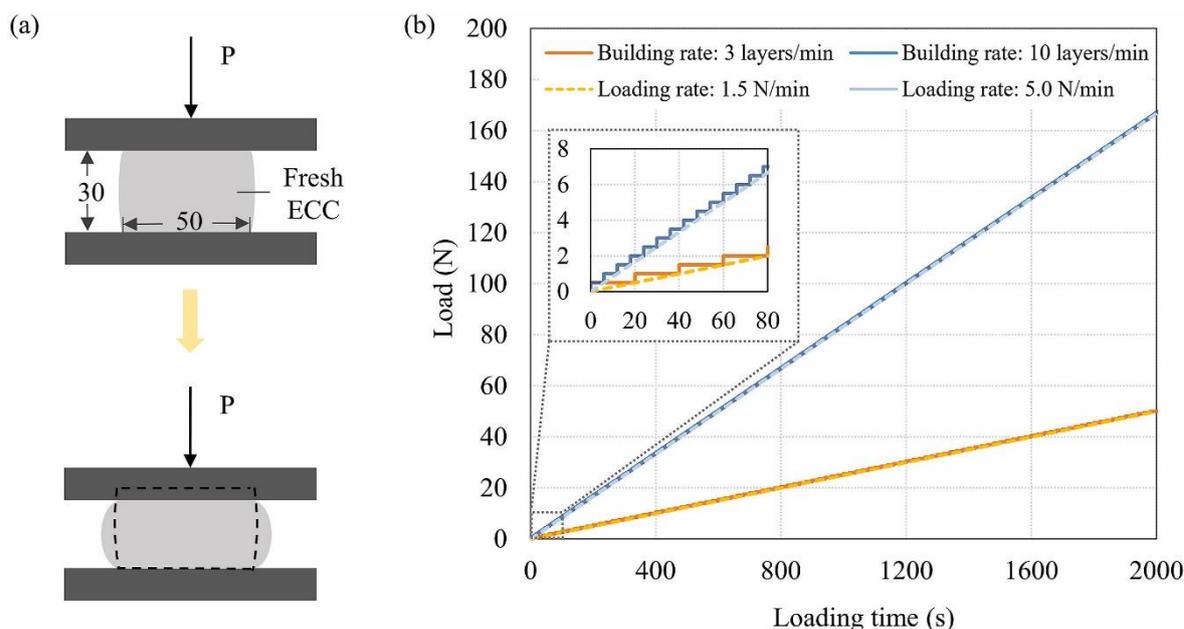


Figura 2-53. (a) Configuración de la prueba (Unidad: mm) y (b) trayectorias de carga de la prueba de carga incremental. Fuente: [67].

A modo de predecir los posibles fallos o colapsos en la edificabilidad, Zhou et al. [67] desarrollaron ecuaciones que predicen la altura crítica de dos objetos impresos con composites cementosos de ingeniería (*engineered cementitious composites - ECC*), un cilindro hueco (ecuación 2.1) y una pared recta (ecuación 2.2) (Figura 2-54). Las ecuaciones (2.1) y (2.2) representan la altura crítica a la que podrían llegar dichos objetos según los siguientes parámetros:

$$H_c(t) \approx \left[ \frac{8E(t)I}{\rho g A} \right]^{1/3} \quad (2.1)$$

$$H_c(t) \approx \left[ \frac{2E(t)\delta^2}{3\rho g} \right]^{1/3} \quad (2.2)$$

**$H_c$** : altura crítica de la estructura.

**$\rho$** : densidad del material.

**$E$** : módulo elástico del mortero en estado fresco (variable en el tiempo). El cual se extrae de la evaluación de las resistencias en estado fresco.

**$I$** : segundo momento de inercia.

**$A$** : área transversal horizontal.

**$\delta$** : espesor de la pared.

**$g$** : aceleración de la gravedad.

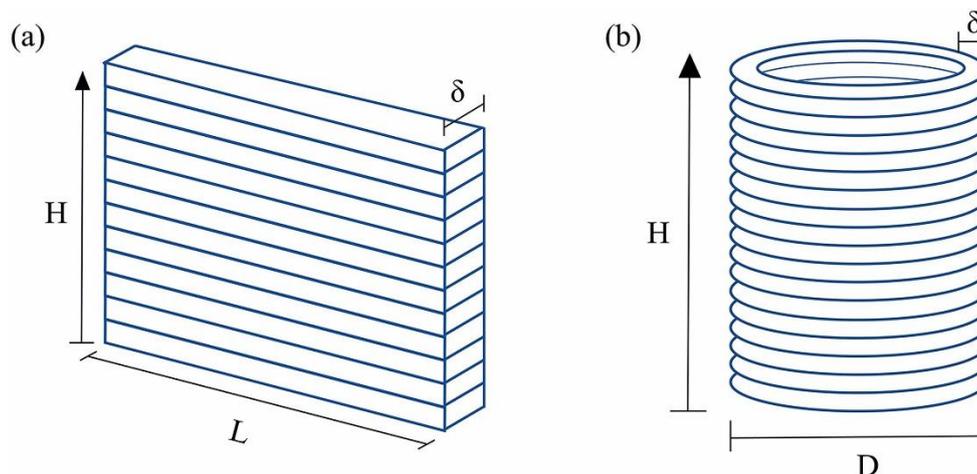


Figura 2-54. Configuración. (a) Pared recta impresa. (b) Cilindro hueco. Fuente: [67].

Andrew Ting et al. [93] compararon los resultados obtenidos por deformación uniaxial en una probeta en estado fresco y la deformación sufrida en un objeto cilíndrico impreso en 3D y encontraron que la prueba de deformación uniaxial sobreestima la deformación. Por este motivo, otros autores como Long et al. [81] determinaron la edificabilidad midieron el asentamiento de las estructuras impresas y las alturas de cada capa. Como un ideal en los materiales de impresión 3D, el asentamiento de las capas no debería existir, manteniendo así la forma y posición después de la deposición por extrusión. En este trabajo se midió la altura total de la estructura impresa, y el asentamiento o hundimiento se expresó como la diferencia entre el valor de diseño (ideal) y el valor real de altura (medido).

En esta tesis, la edificabilidad se determinó mediante la impresión de un objeto hasta el momento del colapso, definiendo así la altura a la cual llegó.

### 2.3.1.3. Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado tiene incidencia directa en dos aspectos fundamentales en los morteros de impresión 3D. Por un lado, el denominado **tiempo ventana**, durante el cual las propiedades frescas del mortero se mantienen en un margen en el que puede ser extruido en las condiciones diseñadas. Y por otro lado, el **tiempo de reposo**, que corresponde al tiempo que pasa hasta que se complete una capa del objeto a imprimir y se comience con la siguiente. Este factor afecta fundamentalmente a la adherencia entre las distintas capas.

Variando el tiempo de reposo entre 5 y 10 min, Wu et al. [80] encontraron que la carga máxima por flexión admitida disminuyó entre un 4.44% y 29.4% para un tiempo de reposo de 5 min, y entre 5.56% y 38.0% para un tiempo de 10 min, en comparación con ensayos en el que el tiempo de reposo fue 0 min. Estos rangos en la disminución de carga se corresponden con el tipo de mortero ensayado y la dirección de la carga aplicada, mostrando así la importancia que tiene el tiempo de reposo en estos morteros, afectando negativamente la resistencia a flexión.

Es importante destacar que la afectación por tiempo de reposo en las resistencias mecánicas dependerá fuertemente del tiempo de fraguado del mortero con el que se esté imprimiendo. Se debe buscar un equilibrio entre que el mortero no fragüe extremadamente rápido (lo cual sería difícil de imprimir y generaría juntas frías durante el tiempo de reposo) y que el fraguado no sea muy lento, ya que si no comienza a fraguar en un determinado tiempo, el mortero fresco por sí solo no soportará el peso de un gran número de capas superiores y colapsará.

En esta tesis no se realizaron determinaciones de tiempo de fraguado específicas, pero sí se consideraron los conceptos de tiempo ventana y tiempo de reposo en el diseño de las mezclas, para que, de este modo, se pudieran imprimir los ARs sin tener problemas de fragüe temprano o muy prolongado en el tiempo.

## **2.3.2. Propiedades en estado endurecido**

A diferencia del hormigón convencional colado, las secciones impresas en 3D por EMS se comportan de manera diferente según la dirección de carga. Esta propiedad está relacionada principalmente con la formación de poros. Este comportamiento puede variar según el intervalo de tiempo de impresión, la presión de extrusión, la altura de capa, la inclusión o no de fibras, el tamaño de los materiales, el secado superficial de las capas, entre otros [78].

### **2.3.2.1. Propiedades físicas y de durabilidad**

La porosidad es uno de los principales determinantes de las propiedades físicas y de durabilidad de las estructuras de hormigón, que puede definir la vida en servicio de dicha estructura. A diferencia del hormigón convencional colado, que

comúnmente se vibra, los cordones 3DCP se dejan tal cual se imprimen, lo cual, además de afectar las propiedades mecánico-durable, puede producir propiedades anisótropas debido a la heterogeneidad en la distribución de la red de poros.

Debido a la conservación de forma de los 3DCP, un defecto habitual es que se formen micro-poros y poros de gran tamaño dentro de los cordones impresos. Estas formaciones se deben a las diferentes propiedades reológicas de las mezclas, a la falta de vibración y a un elevado tiempo de reposo entre capas sucesivas que, debido a la pérdida de humedad superficial, no llegan a tener una adecuada adherencia [78].

En morteros de geopolímero, en los que se empleó GGBFS como precursor y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  como activador, Chen et al. [134] encontraron, mediante tomografía computarizada de rayos X (*X-ray computed tomography – X-CT*), similar presencia de poros en los morteros impreso en 3D que en los colados. También encontraron que en los morteros impresos, los poros mayores a  $0.4 \text{ mm}^3$  tienen forma alargada y laminar, siguiendo el sentido de avance de la impresión, lo cual colabora con una menor resistencia mecánica en la dirección de carga con menor inercia de los poros. Del mismo modo, se observó mayor concentración de poros en las uniones entre capa y capa (Figura 2-55). En tanto que, en los morteros colados, la forma de los poros fue esférica y con distribución homogénea.

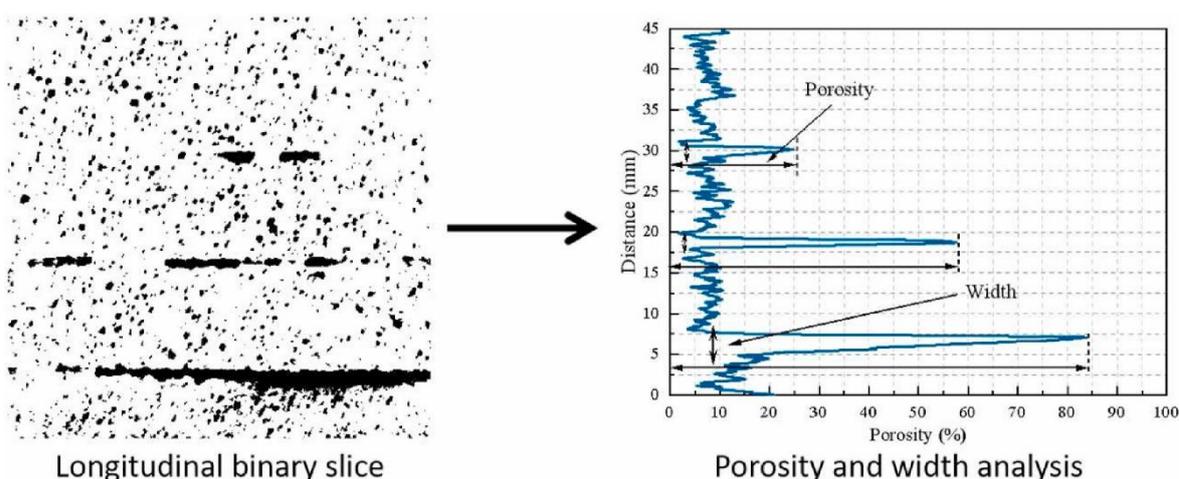


Figura 2-55. Detección de poros con imágenes tridimensionales mediante X-CT. Caracterización de cortes longitudinales impresos en 3D. Fuente: [86].

Respecto al avance del frente de carbonatación en geopolímeros, actualmente no se dispone de enfoques alternativos aplicados a estos materiales, pero se conoce

que la tasa de carbonatación está influenciada, en gran medida, por las reacciones que tienen lugar en su interior. Además, solo existe una pequeña cantidad de estudios que informan sobre la tasa de carbonatación en geopolímeros con F.A. como precursor [137].

Según Gluth et al. [137], la diferencia en el avance de carbonatación entre morteros de cemento con alto contenido en SCM (como los cementos tipo III empleados en esta tesis) y los geopolímeros, puede atribuirse no solo al proceso de difusión, sino al hecho de que en los geopolímeros, la carbonatación está determinada en gran medida por la cantidad de iones alcalinos presentes en la solución de poros.

Las condiciones de curado y exposición generalmente influyen en las propiedades físicas y de durabilidad de los morteros. En esta tesis se emplearon múltiples condiciones de curado y exposición durante distintos períodos de tiempo para conocer la afectación en las resistencias mecánicas y de durabilidad.

### **2.3.2.2. Propiedades mecánicas**

Aunque no exista una normativa específica para morteros impresos en 3D, es habitual que las propiedades mecánicas se determinen en probetas prismáticas de  $4 \times 4 \times 16$  cm [82,86,138], las cuales se emplean por normativa en morteros moldeados. Sin embargo, algunos autores utilizan también otras dimensiones de moldes para determinar las resistencias a compresión, como  $30 \times 30 \times 30$  mm [96] y  $50 \times 50 \times 50$  mm [136].

Las propiedades mecánicas de una misma mezcla suelen ser superiores en probetas moldeadas que en probetas impresas en 3D. En su investigación, Sikora et al. [69] encontraron que las probetas moldeadas en 3D tanto con una capa de espesor como con 3 capas, fueron inferiores en resistencia mecánica a las probetas moldeadas, entre 15% y 24% menos en resistencia a compresión a 28 días. Del mismo modo, encontraron que las resistencias mecánicas en una dirección de carga y en otra perpendicular a la primera, presentaban diferencias considerables (Figura 2-56), hasta 18% de diferencia en resistencia a compresión a 28 días.

Las probetas impresas en 3D presentan propiedades mecánicas anisótropas, las cuales dependen de la dirección de carga, resultado de la estructura en capa de los

elementos impresos. Por lo tanto, dependiendo de la dirección de carga y de otros factores, como la presencia de huecos y defectos según el patrón de impresión, se producen variaciones en las resistencias mecánicas.

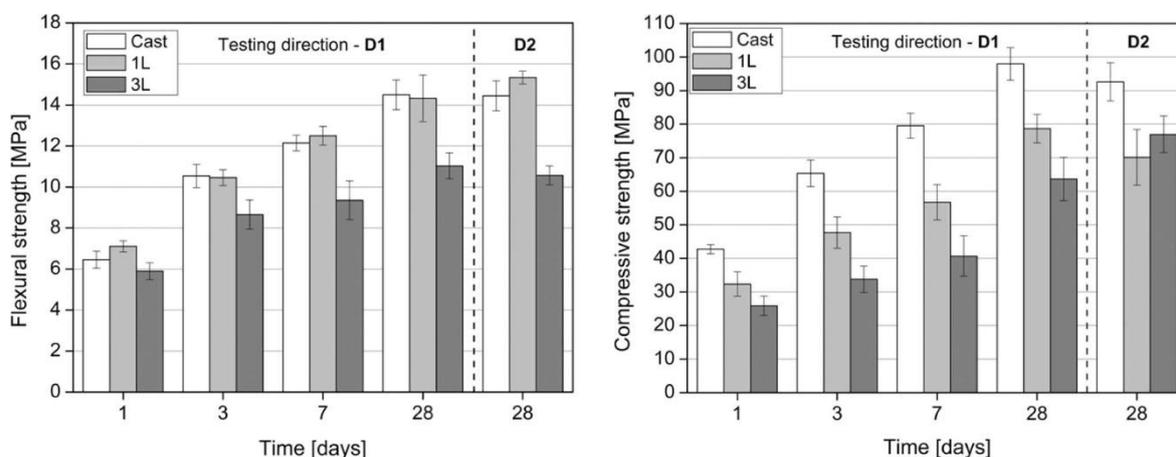


Figura 2-56. Resistencia a flexión y compresión de probetas 3DCP. Fuente: [69].

Por otra parte, Wu et al. [80] encontraron que las cargas máximas por flexión en probetas que se ensayaron con una muesca (para inducir la falla en esa sección) en coincidencia con la unión entre capas, tuvieron una disminución entre 21.1% y 23.6%, dependiendo de la dosificación que se evaluó, en comparación con las probetas cuyas muescas estaban en el cordón impreso con dirección de carga perpendicular a la anterior.

Las condiciones de curado y exposición son otros factores que juegan un papel fundamental en las propiedades endurecidas de los morteros, tanto física, química como mecánica. En los morteros de cemento tradicionales, se sabe que las resistencias mecánicas y de durabilidad son mayores cuando los mismos se “curan”; es decir, se mantienen en condiciones de temperatura estable, en torno a los 20 °C y en condiciones de humedad controlada, superior al 95%. En cambio, si los morteros se dejan expuestos a condiciones ambientes, aunque no sean extremas, las propiedades físicas y mecánicas de esos morteros serán menores que si se hubiesen curado. Esto es así debido a que el cemento necesita del agua para poder hidratarse y generar así una estructura compacta y lo más resistente posible. Si el agua de la mezcla se evapora, no solo que los granos de cemento quedan sin hidratarse, sino que se generan pequeños canalículos por los cuales se evapora el agua; siendo posteriormente estos efectos, son los responsables de menor resistencia en un mortero sin curar, comparado con uno curado [139].

En los morteros de geopolímero, en tanto, se observó que sometiendo los mismos a condiciones de curado con temperatura elevada (hasta 100 °C), las propiedades físicas y mecánicas se vieron potenciadas [140,141]. En esta tesis no se entra en detalles sobre aspectos de reacción química, ya que no es un objetivo de la misma, pero se comentan conceptos generales para entender la afectación en las condiciones de curado y exposición.

Debido a las limitaciones que plantea unas condiciones de curado con temperaturas elevadas, se comenzó a experimentar con geopolímeros expuestos a condiciones de curado en ambiente [19,20]. Sin embargo, no se encontraron trabajos en los que se varíen las condiciones de curado o exposición de los geopolímeros, como curado al aire y con exposición al agua. Otra limitación en este aspecto es que los análisis se realizan habitualmente en períodos de tiempo corto, de 1 o 3 meses.

En esta tesis se analizan las resistencias mecánicas tanto de probetas impresas en 3D como moldeadas, empleando morteros de cemento y de geopolímero que se someten a distintas condiciones de curado, exposición y edades de ensayo.

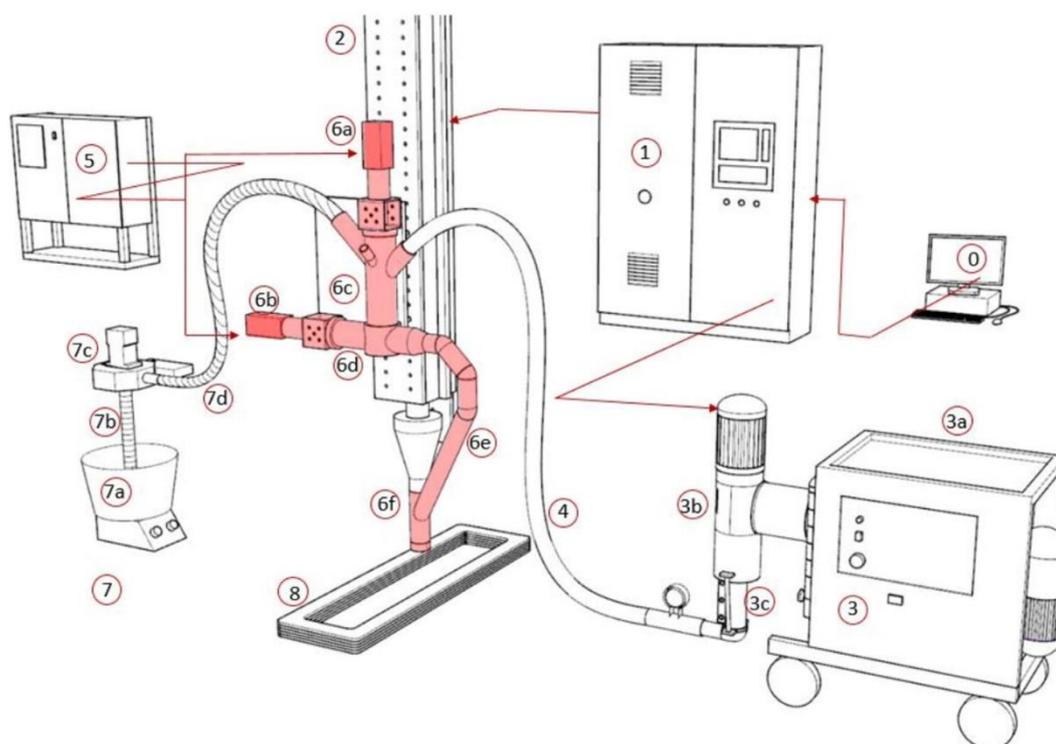
## 2.4. Sostenibilidad e impresión 3D

Además de las ventajas técnicas que representa 3DCP, como la construcción de diseños geométricos más complejos y la optimización de formas, esta tecnología por sí sola representa también un menor impacto ambiental debido a que puede optimizar la cantidad de material necesario en una estructura, generar menos residuos que la construcción tradicional y evitar o disminuir el uso de encofrados [29]. Aunque aún se requieren más estudios y con mayor profundidad para explorar y conocer el potencial de neutralidad de carbono que puede aportar 3DCP [142].

Muñoz et al. [143] concluyeron que existe una reducción del 38% en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) utilizando la impresión 3D en comparación con la construcción tradicional. Asimismo, Alhumayani et al. [144] concluyeron que la construcción de un muro de hormigón mediante impresión 3D representa una mejora global en el análisis de ciclo de vida (*Life Cycle Assessment – LCA*) de alrededor del 24% en comparación con la construcción convencional. El menor impacto ambiental producido por la impresión 3D, en comparación con la

construcción tradicional, está relacionado con la complejidad del elemento a construir, el tipo de elemento (muro, columna, etc.), el número de piezas a reproducir y el tipo de material utilizado [143–147].

AM permite el desarrollo de materiales graduados funcionalmente, de tal modo que una pieza impresa puede tener diferentes propiedades físicas o mecánicas en sus tres dimensiones (como densidad, resistencia, aislamiento acústico, aislamiento térmico, conductividad, etc.), en función de las condiciones a que se vaya a someter. Ahmed et al. [148] lograron introducir fibras y áridos livianos en forma selectiva en elementos de morteros de cemento, mediante el diseño de un cabezal de múltiples entradas y una única salida. Este proceso de producción, denominado “proceso simultáneo” se describe en la Figura 2-57.



Note: 1. Sinumerick robot controller, 2. Gantry robot, 3. Concrete pump, 3(a). Dry Mixing chamber, 3(b). Wet concrete chamber, 3(c). Rotor stator pump, 4. Concrete hose, 5. Controller for mixing and pumping motors of PAD, 6(a). Mixing motor, 6(b). Pumping motor, 6(c). Mixing Chamber, 6(d). Pumping Chamber, 6(e). secondary hose, 6(f). Printing tool with nozzle, 7(a). Vibration bucket, 7(b). Input hose, 7(c). Suction and blower device, 7(d). Output hose (including splitter, left out in this image for reasons of clarity), 8. 3D printed concrete layers

Figura 2-57. Esquema de proceso simultáneo para la impresión de materiales graduados funcionalmente. Fuente: [148].

Las estructuras se pueden optimizar de muchas maneras. Un método es el método de optimización topológica (*topology optimization*). Esta técnica computacional

permite distribuir una cantidad limitada de material en un determinado espacio de diseño. El material se coloca de tal manera que el objeto resultante cumpla con las condiciones de contorno, por ejemplo, las cargas y soportes impuestos. De esta forma se pueden optimizar conexiones, partes de edificios o incluso estructuras completas. Como resultado de la optimización, se pueden ahorrar grandes cantidades de material, lo que da como resultado estructuras más sostenibles y económicas debido al menor uso de material en comparación con los métodos de diseño convencional. Como el método de optimización puede eliminar material en todos los vóxeles dentro del espacio de diseño, las estructuras resultantes a menudo se caracterizan por una geometría compleja. Siendo AM la herramienta que permitiría la fabricación de estos complejos diseños geométricos [149,150].

De modo sintético, para lograr la optimización topológica de un determinado objeto, se predefine un espacio de diseño, se indican las condiciones de contorno y las cargas actuantes; posteriormente, los algoritmos distribuyen material en el espacio de diseño en las posiciones que considera necesarias y de la manera más eficiente [150]. Sin embargo, las fases experimentales actuales de 3DCP aún se centran en mejorar los procesos de fabricación, estando el diseño complejo de estructuras recién en sus fases iniciales. Los algoritmos de optimización topológica pueden llegar a tener en cuenta las limitaciones propias de 3DCP en sus diseños, como la anisotropía, orientaciones de los cordones y limitación de voladizos [151].

Vantghem et al. [152] llevaron adelante una investigación en la cual reunieron estas dos tecnologías emergentes en la industria de la construcción, diseño por optimización topológica y 3DCP. El trabajo consistió en diseñar y fabricar una viga de hormigón postesado (Figura 2-58) y someterla a múltiples ensayos para verificar su optimización. Esta investigación reveló, además, un ahorro de casi 20% en los materiales de construcción, en comparación a si se se hubiese empleado un sistema de construcción tradicional.



Figura 2-58. Viga diseñada con optimización topológica e impresa en 3D. Fuente: [152].

Para lograr morteros más sostenibles, en esta tesis se plantea el empleo de cementos con bajo contenido en clínker, la incorporación de adición puzolánica en grandes cantidades, el empleo de arenas recicladas y la utilización de aglomerantes alternativos como el geopolímero. La evaluación de sostenibilidad se planteó mediante LCA y únicamente desde el punto de vista de los materiales.

## 2.5. Síntesis del estado del arte

En este apartado se han visto las bondades y potenciales que presenta 3DCP en cuanto a las tecnologías disponibles, los tiempos de construcción, producción de residuos, empleo de mano de obra, nuevos materiales, uso de encofrados, desarrollo de proyectos que con la construcción tradicional no se podrían realizar, nuevos conceptos de construcción, entre otros. Sin embargo, aún quedan muchos aspectos que abordar para poder dar garantías sobre esta tecnología e impulsar su implementación en forma masiva. Algunos de estos aspectos son:

- Falta de estandarización, tanto de los materiales para su empleo en impresión 3D como de los equipos. Actualmente, propio de un proceso en evolución, hay un abanico muy amplio de materiales y equipos con los cuales se está experimentando. La estandarización, en este sentido, serviría para focalizar esfuerzos con líneas en común, para poder ofrecer a la comunidad en general, materiales y equipos con mayores garantías.

- Mayor conocimiento de los materiales imprimibles, en particular a distintas condiciones de curado, exposición y comportamiento a largo plazo.
- Necesidad de estandarización o normalización de las metodologías de ensayos de los morteros imprimibles, tanto en estado fresco como endurecido. Por ejemplo, en el caso de caracterización en estado endurecido, generalmente las probetas se obtienen del aserrado de placas impresas en 3D previamente. Pero algunos autores imprimen directamente las probetas individuales a ensayar [82], lo que conlleva, indudablemente, a diferencias en los resultados o comparaciones incorrectas.
- Necesidad de mayor conocimiento de los parámetros cuantitativos de imprimibilidad y su relación con la calidad de impresión.
- Inversión inicial elevada para adquisición de equipos en impresión 3D. Se estima que a medida que esta tecnología tenga un uso más frecuente, los costos serán más asequibles para todas las empresas constructoras.
- Faltan normativas que respalden el empleo de las técnicas 3DCP y que permitan su introducción en el mercado como una opción tanto en licitaciones públicas como privadas.
- Profundización del conocimiento para colocación de armadura de refuerzo en mortero u hormigón impreso. Actualmente existen varias propuestas experimentales para llevar a cabo esta tarea. Varios autores han diseñado sistemas de impresión 3D con incorporación de armadura o sistemas de refuerzo [153,154], pero con alcance limitado.
- Análisis integral de imprimibilidad, impacto ambiental, costes y vida útil de las estructuras que se plantean junto con los materiales que se pretenden usar, para conocer el verdadero potencial de esta tecnología.
- Necesidad de avances para imprimir estructuras con voladizos o grandes ángulos de inclinación, ya que este inconveniente limita la aplicación y hace necesaria la intervención de mano de obra para suplir estos aspectos.
- En cuanto a los ARs impresos en 3D, hasta la fecha, no se ha planteado una forma sistematizada de estudio que permita evaluar en forma conjunta distintos materiales con aspectos relacionados con el diseño, como diámetros de huecos, tipos de cavidades (curvas, rectas, con y sin salidas, entre otras), forma de los elementos, presencia de voladizos, entre otros.

En esta tesis se intenta dar respuesta a estos aspectos de la siguiente forma:

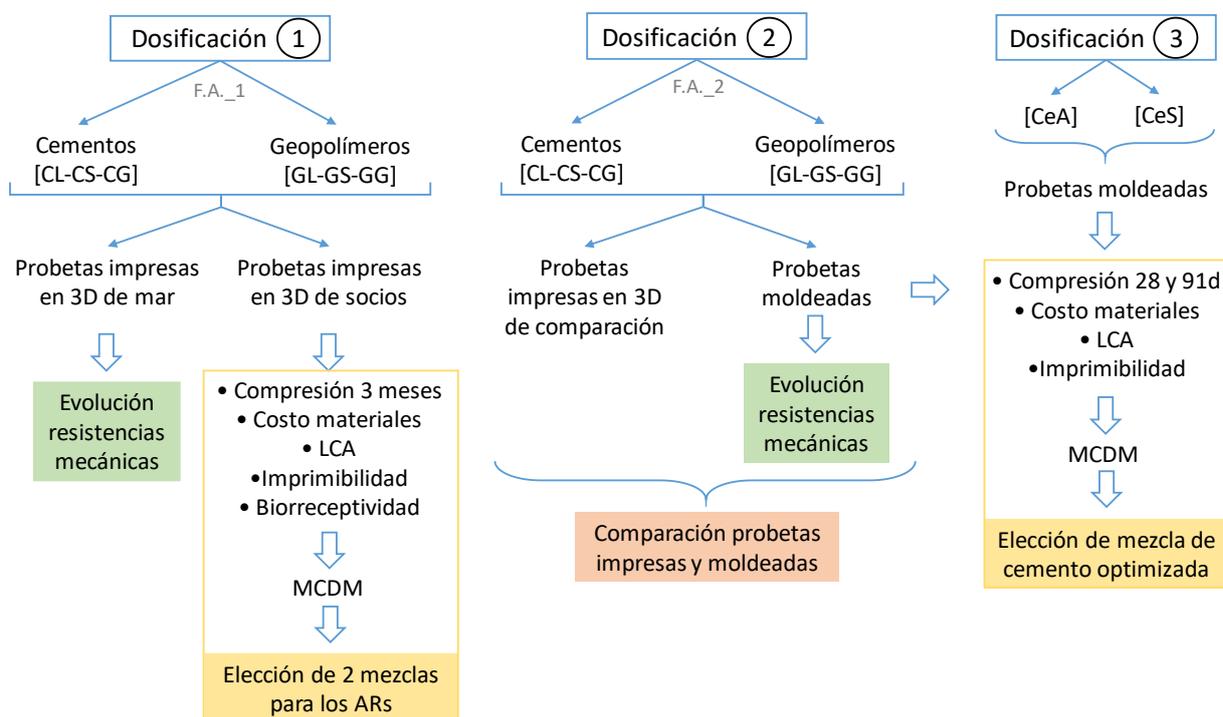
- Desarrollar nuevas dosificaciones imprimibles, tanto de morteros de cemento como de geopolímero, mediante empleo de materiales con bajo impacto ambiental.
- Evaluar las propiedades físicas y mecánicas de los nuevos morteros a corto, mediano y largo plazo, con distintos tipos de curado y exposición.
- Buscar relación entre los parámetros cuantitativos de imprimibilidad con la calidad de impresión obtenida en las distintas piezas impresas.
- Analizar mediante multicriterio las distintas mezclas teniendo en cuenta: LCA, costo de los materiales, propiedades mecánicas, imprimibilidad y receptibilidad biológica, para seleccionar una dosificación óptima.
- Analizar la viabilidad de un sistema híbrido entre EMS y PBS que permita la impresión de voladizos y huecos en la fabricación de ARs.
- Estandarizar los modelos de los ARs para realizar un estudio conjunto en el que se pueda determinar la biorreceptividad según la forma de los ARs, terminaciones superficiales, tipos de cavidades y tamaños de huecos. Aunque en esta tesis, solo se comentarán algunos resultados generales sobre biorreceptividad, por quedar fuera del alcance de la misma.

# CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA



## 3.1. Materiales y Métodos



Los morteros para impresión 3D se elaboraron con los siguientes materiales:

- **Cemento tipo III/B 32.5 N-SR** con un contenido habitual de 31% de clínker, 66% de escoria de alto horno, 4% de yeso y 3% de caliza (**Cem III/B**) [79], suministrado por la fábrica de Mataporquera de Cementos Alfa, España.
- Aditivo **superplastificante** MasterSure 950 (**S.P.**) **microsílice** densificada MasterRoc MS610 (**Microsilica – M.S.**) y suspensión de **nanosílice** precipitada MasterRoc MS685 (**Nanosilica – N.S.**) de la compañía BASF, España.
- **Agua** de grifo (**water**).
- **Caolín** (**kaolin**) suministrado por la empresa Euroarce, España.
- **Ceniza volante** (**fly ash – F.A.**) proveniente de la quema de carbón pulverizado de una de las centrales térmicas de la firma Solvay, España.
- **Arena caliza** (**limestone**) proveniente de la trituración de piedra caliza con granulometría 0-3 mm, suministrada por el Grupo Candesa, España.
- **Arena de conchas marinas** trituradas (**seashells**) proveniente de la producción de pesca y cultivo de moluscos con granulometría 0-1 mm, suministrada por la empresa Abonomar S.L., España.

- **Arena de vidrio (Glass)** proveniente de la trituración de vidrio transparente con granulometría 0-0.3 mm, suministrada por FCC Ámbito, España.
- **Polvo cerámico de origen España (Ceramic from Spain - CeS)** proveniente de ladrillos cerámicos huecos triturados.
- **Polvo cerámico de origen Argentina (Ceramic from Argentina - CeA)** proveniente de ladrillos cerámicos comunes triturados.
- **Hidróxido de sodio (NaOH) 14M (molar)**, suministrado por Solvay, España.

Este trabajo comenzó con la elaboración de más de 150 dosificaciones de prueba entre morteros de cemento y morteros de geopolímero, de las cuales, por sus mejores propiedades en estado fresco y endurecido, se seleccionaron 16 dosificaciones (9 de cemento y 7 de geopolímero). Con estas 16 dosificaciones se realizó un análisis MCDM para escoger las dosificaciones con mejor desempeño, 3 de cemento y 3 de geopolímero, lo cual dio lugar a la publicación de un artículo científico [155]. Esta tesis partió de las 6 dosificaciones escogidas en ese artículo, en las cuales se estudió las propiedades de los morteros en estado fresco (imprimibilidad), estado endurecido (propiedades mecánicas), costo de materiales, análisis de ciclo de vida (*Life Cycle Assessment – LCA*) y biorreceptividad marina. Los resultados se tuvieron en cuenta en un análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (*Multi-Criteria Decision-Making analysis – MCDM*) para seleccionar así las 2 dosificaciones con mejor desempeño, las cuales se emplearon para imprimir en 3D los arrecifes artificiales (*Artificial Reefs – ARs*).

Posteriormente, con un doble objetivo, usar un residuo local argentino y optimizar las 6 dosificaciones previamente desarrolladas, y desde un punto de vista económico y ambiental, se planteó un diseño de experimentos (*Design of Experiments - DoE*) en morteros de cemento empleando polvo cerámico como sustitución parcial del cemento, asumiendo que éste le podría aportar puzolanidad a las mezclas. Dichas tareas se realizaron, asimismo, como parte de la estancia investigadora semipresencial realizada en la UTN en virtud del acuerdo de co-tutela académica entre la UC y la UTN. El procedimiento de ensayos y análisis seguido en esta etapa fue similar al explicado en el párrafo anterior, se analizó imprimibilidad, resistencia mecánica, costo de materiales y LCA para la elección de las dosificaciones con mejor desempeño mediante MCDM.

## 3.2. Caracterización de materiales y dosificaciones

En este apartado se presentan los materiales empleados en los morteros de estudio y se describen los ensayos que se llevaron a cabo para su caracterización. Sobre los aditivos no se realizaron ensayos por ser éstos productos comerciales. Tampoco se caracterizó el agua por ser procedente de la red de agua potable.

Todos los materiales se utilizaron en la forma que fueron recibidos, a excepción del polvo cerámico, el cual se obtuvo de la trituración de ladrillos cerámicos comunes (Figura 3-1a) para el caso CeA, y de ladrillos cerámicos huecos (Figura 3-1b) para el caso de CeS. La trituración se llevó a cabo en un equipo de desgaste de Los Ángeles (Figura 3-2a), para lo cual se pre-trituraron manualmente los ladrillos antes de ser introducidos en el equipo y a continuación se procedió de la siguiente forma: se realizó una trituración inicial empleando la carga abrasiva considerada en el ensayo de desgaste de Los Ángeles según la UNE-EN 1097-2 [156], consistente en bolas de acero (Figura 3-2b) y con 1000 ciclos de vueltas. Posteriormente, se retiraron las bolas de acero y se introdujeron bolas de molienda de alúmina, de diámetro variable entre 2.5 y 4.0 cm (Figura 3-2c). Se emplearon unos 27 kg de estas bolas por cada 15 kg de material a triturar. La trituración se realizó hasta que la granulometría del cerámico tuvo muy poca variación entre ciclos de trituración de 1000 vueltas cada uno, lo cual resultó entre 7000 y 9000 ciclos de vueltas en total.

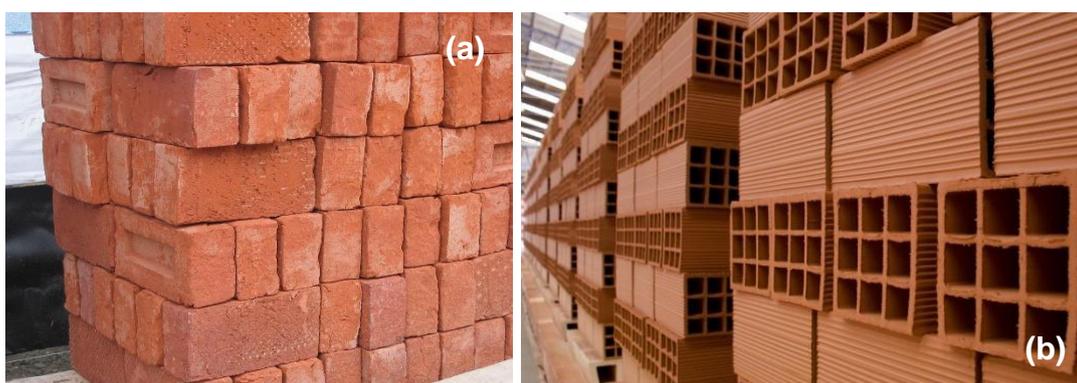
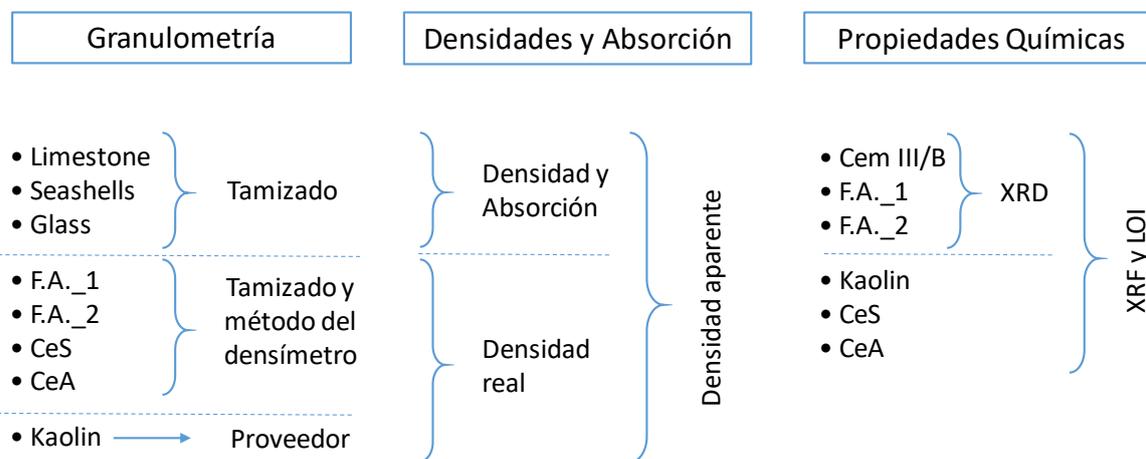


Figura 3-1. (a) Ladrillos cerámicos comunes. (b) Ladrillos cerámicos huecos.



Figura 3-2. (a) Equipo de Los Ángeles. (b) Bolas de acero. (c) Bolas de alúmina.

### 3.2.1. Caracterización físico-química



#### Granulometría

La granulometría de las arenas se realizó según indicaciones de la norma UNE-EN 933-1 [157], para lo cual se empleó el siguiente juego de tamices: #5 (4.0 mm), #10 (2.0 mm), #18 (1.0 mm), #35 (0.5 mm), #60 (0.25 mm), #125 (0.125 mm), #230 (0.063 mm) y fondo. Para efectuar el tamizado se utilizó un tamizador mecánico (Figura 3-3a) empleando un tiempo de 5 min. Por su parte, dado que las adiciones

(F.A., CeA y CeS) tenían un contenido de pasante del #230 superior al 80%, la granulometría se realizó en dos etapas, en la primera se siguió el procedimiento indicado para las arenas (con la siguiente excepción: debido a que con el tamizado mecánico el material se apelmazaba en los tamices de menor abertura, el tamizado se realizó manualmente con la ayuda de una brocha) y en la segunda, para estimar el tamaño de las partículas del material pasante del #230, se utilizó el método del densímetro (Figura 3-3b). Este ensayo se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma UNE 103 102 [158]. Los tiempos de mediciones que se emplearon para realizar lecturas con el densímetro fueron: 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 y 120 min. Las primeras cuatro lecturas se realizaron con el densímetro dentro de la probeta con solución, en tanto que en las siguientes lecturas, el densímetro se mantuvo fuera de la probeta.

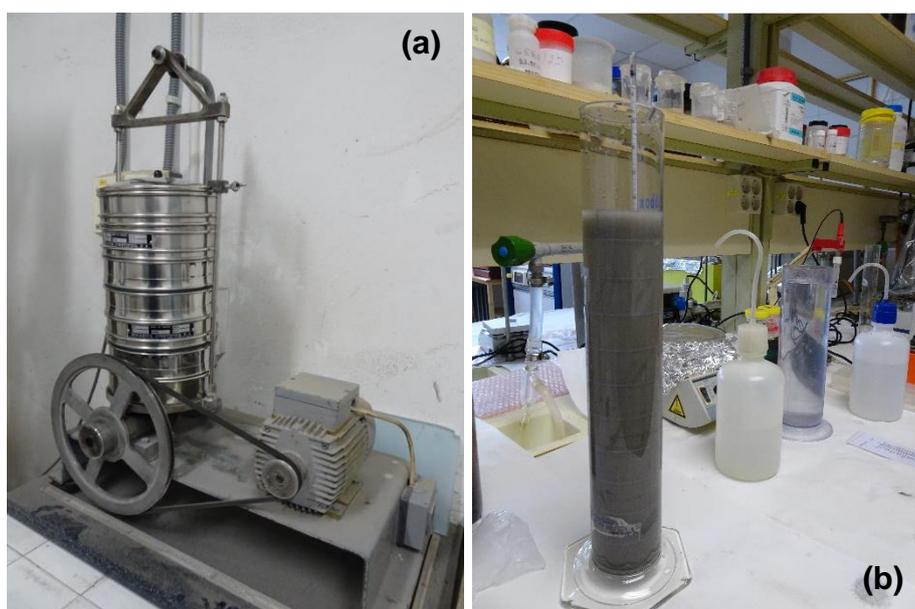


Figura 3-3. (a) Equipo para tamizado mecánico. (b) Método del densímetro.

Los ensayos de granulometría, ya sea mediante tamizado o mediante densímetro, se realizaron en una única muestra de cada tipo de árido.

La granulometría del *kaolin* fue aportada por el proveedor.

## Densidades y absorción

La densidad aparente de las partículas de arena ( $\rho_a$ ) y absorción ( $WA$ ) se determinaron siguiendo las indicaciones del apartado 9 de la UNE-EN 1097-6 [159]. La Figura 3-4a muestra los picnómetros empleados para la determinación de  $\rho_a$ ,

los cuales se mantuvieron en una sala con temperatura y humedad controlada durante el ensayo. Por su parte, la Figura 3-4b muestra el equipo empleado para la determinación de  $W_A$ . Los ensayos de  $\rho_a$  se realizaron en dos muestras.



Figura 3-4. (a) Picnómetros para determinar  $\rho_a$ . (b) Equipos para determinar  $W_A$ .

La densidad real de las adiciones ( $\rho$ ) se determinó siguiendo las indicaciones de la norma UNE 80103 [160], para lo cual se empleó el volumenómetro de Le Chatelier (Figura 3-5a), realizándose los ensayos sobre dos muestras de cada tipo de material. Como líquido densimétrico se empleó acetona.

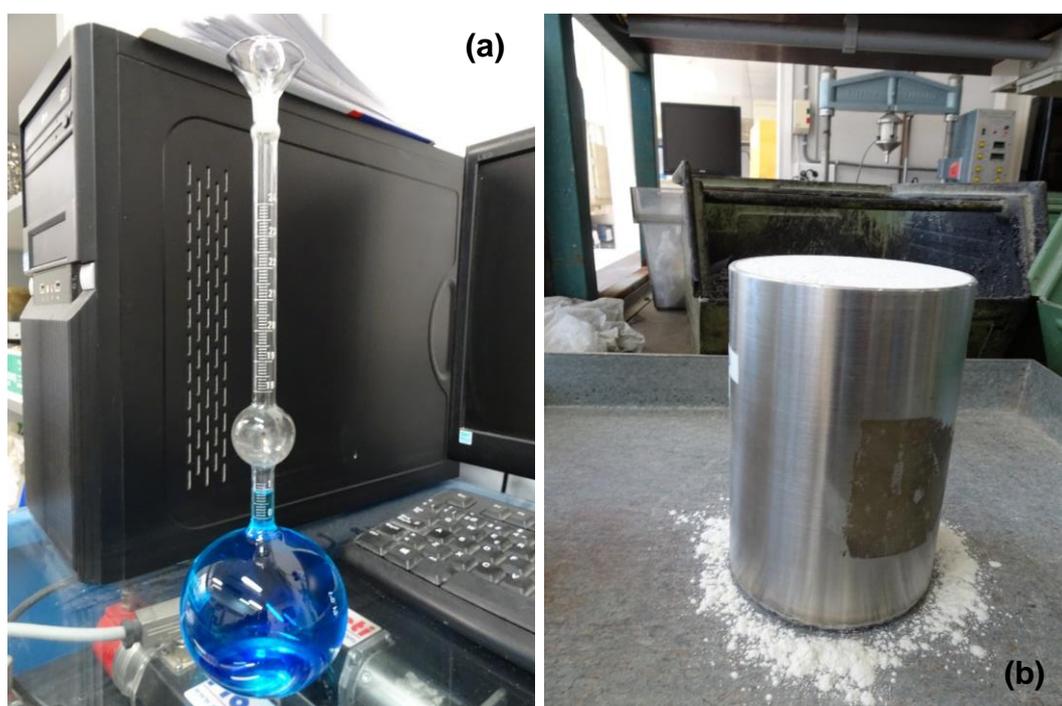


Figura 3-5. (a) Volumenómetro de Le Chatelier. (b) Recipiente para determinar  $\rho_b$ .

Se determinó también la densidad aparente en seco ( $\rho_b$ ), tanto de las arenas como de las adiciones (Figura 3-5b) siguiéndose las indicaciones de la norma UNE-EN 1097-3 [161]. Las determinaciones se realizaron en tres muestras de cada material.

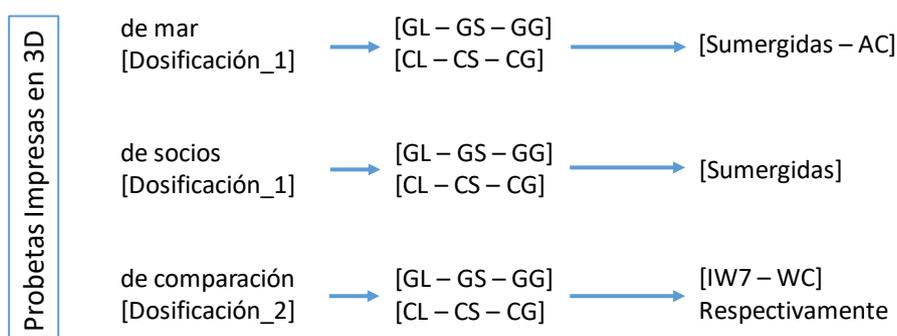
## Propiedades químicas

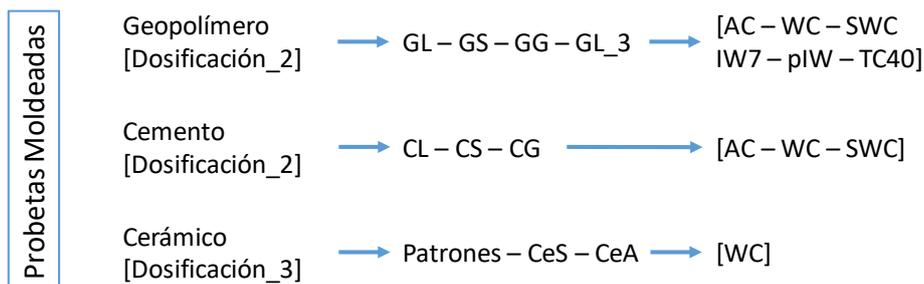
Las propiedades químicas de las adiciones se determinaron mediante difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction – XRD*), espectrometría de fluorescencia de rayos X (*X-Ray Fluorescence – XRF*) y pérdida por calcinación (*Loss on Ignition – LOI*). XRD y XRF se realizaron en laboratorios externos, en tanto que LOI se determinó según UNE-EN 196-2 [162] para cemento y UNE-EN 450-1 [163] para F.A. y cerámicos.

La caracterización cristalina se realizó mediante XRD y se llevó a cabo en polvo de grano fino del cemento y F.A. Para ello se exploró el rango 10-90° (2 $\theta$ ) con las condiciones estándar para un difractómetro trabajando en configuración Bragg-Brentano con tubo de cobre con filtrado de la radiación  $K_\beta$  ( $< \lambda \geq 1.5418 \text{ \AA}$ ). Estos ensayos fueron realizados en la Facultad de Ciencias de la UC.

La caracterización química mediante XRF se llevó a cabo en todas las adiciones, salvo en el caso del caolín, la cual fue aportada por el fabricante. Para ello, se empleó un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de la firma Thermo Electron serie ARL modelo ADVANT'XP con un tubo de rayos X de Rodio (Rh). Para el análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Mg al U) se utilizó el programa UNIQUANT. Estos ensayos fueron realizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

### 3.2.2. Dosificaciones y elaboración de probetas





En este apartado se describen las dosificaciones y métodos de elaboración de las probetas moldeadas e impresas en 3D de los morteros de cemento y de geopolímero, al igual que de los morteros de cemento con polvo cerámico.

### 3.2.2.1. Morteros de cemento y de geopolímero

Las distintas mezclas tanto de morteros de cemento como de geopolímero difieren entre sí básicamente en el tipo de arena empleada, habiéndose generado 3 dosificaciones de morteros de cemento y 3 dosificaciones de morteros de geopolímeros, las cuales llevan las siguientes nomenclaturas:

**CL – Cement Limestone:** mortero de cemento y 100% arena caliza.

**CS – Cement Seashells:** mortero de cemento y arena caliza con reemplazo del 50% por conchas marinas.

**CG – Cement Glass:** mortero de cemento y arena caliza con reemplazo del 50% por vidrio triturado.

**GL – Geopolymer Limestone:** mortero de geopolímero y 100% arena caliza.

**GS – Geopolymer Seashells:** mortero de geopolímero y arena caliza con 50% de reemplazo por conchas marinas.

**GG – Geopolymer Glass:** mortero de geopolímero y arena caliza con 30% de reemplazo por vidrio triturado.

Durante las tareas de pruebas, elaboración de morteros y fabricación de los ARs fue necesario contar con distintas partidas de aprovisionamiento de F.A., y aunque todas vinieron del mismo proveedor y misma central térmica, algunas de esas partidas mostraron distinto comportamiento en los morteros y en sus características físicas y químicas, por lo que se agruparon en F.A.\_1 y F.A.\_2. Esto llevó a que se tuviese que contar con dos tipos de dosificaciones, dosificación\_1 (Tabla 3-1), en la cual se empleó F.A.\_1 y dosificación\_2 (Tabla 3-2), en la cual se empleó F.A.\_2.

Tabla 3-1. Dosificación\_1 de morteros de cemento y geopolímeros [kg/m<sup>3</sup>].

Material	CL	CS	CG	Material	GL	GS	GG
Cem III/B	526	491	507	F.A._1	589	541	568
Water	281	310	289	NaOH [14M]	265	316	272
S.P.	4	4	3	Water	26	32	27
Kaolin	22	20	21	N.S.	29	27	28
F.A._1	263	245	254	M.S.	59	54	57
Limestone	1051	491	507	Limestone	1177	541	795
SeaShells	-	491	-	SeaShells	-	541	-
Glass	-	-	507	Glass	-	-	341
w/B	0.36	0.42	0.38	w/B: water/Binder (agua/aglomerante)			

F.A.\_2 modificó principalmente la trabajabilidad de los morteros de geopolímero, por lo que fue necesario incorporar un aditivo para lograr que los morteros sean imprimibles. Como alternativa principal se empleó S.P. en todos los morteros de geopolímero, además se generó una nueva dosificación (GL\_3), en la cual no se empleó S.P., pero se incorporó el triple de N.S. que en los demás morteros. Las dosificaciones en los morteros de cemento se vieron apenas afectadas.

Tabla 3-2. Dosificación\_2 de morteros de cemento y geopolímeros [kg/m<sup>3</sup>].

Material	CL	CS	CG	Material	GL	GS	GG	GL_3
Cem III/B	525	490	507	F.A._2	578	528	556	566
Water	280	310	289	NaOH [14M]	260	308	266	255
S.P.	4	6	4	Water	26	31	27	26
Kaolin	22	20	21	N.S.	29	26	28	85
F.A._2	263	245	253	M.S.	58	53	56	57
Limestone	1051	490	507	S.P.	39	48	46	-
SeaShells	-	490	-	Limestone	1156	528	778	1132
Glass	-	-	507	SeaShells	-	528	-	-
w/B	0.36	0.42	0.38	Glass	-	-	333	-

Los contenidos unitarios de cemento pueden parecer elevados si se comparan con morteros u hormigones tradicionales, donde el contenido unitario de cemento ronda los 250 kg/m<sup>3</sup>. Sin embargo, un contenido de cemento entre 500 y 600 kg/m<sup>3</sup>, llegando incluso a 870 kg/m<sup>3</sup>, son valores habituales en las dosificaciones de morteros para impresión 3D [69,80], incluso empleando cementos con un alto contenido de clínker, como son los cemento tipo I y tipo II.

En cuanto al contenido unitario de F.A. en morteros de cemento, se encontraron algunos trabajos que llegaron a utilizar hasta  $166 \text{ kg/m}^3$  [69]. En tanto que en morteros de geopolímeros, empleando F.A. como precursor principal, se ha utilizado entre los  $400$  y  $500 \text{ kg/m}^3$  [17].

El contenido de S.P. en los morteros de geopolímero de la dosificación\_2 (Tabla 3-2) es del orden de 10 veces más que en los morteros de cemento. En morteros de geopolímero, la dosis recomendada de S.P. a base de naftaleno oscila entre 0.5% y 3.0% en peso de los compuestos, y para S.P. a base de policarboxilatos, oscila entre 0.05% y 0.5% [125]. Estos márgenes varían según el formato del S.P. y fabricante. El S.P. MasterSure 950 empleado en esta tesis es a base de policarboxilato y la dosis aplicada en los morteros de geopolímero osciló entre 1.9% y 2.4% en peso de los componentes del mortero, lo que supera en casi 5 veces a lo recomendado en la referencia. En cuanto al contenido de S.P. en los morteros de cemento, estos valores estuvieron dentro del rango recomendado por el fabricante, entre 0.7% y 2.0% respecto al peso de cemento.

Como se planteó en esta tesis, algunos autores coinciden en que un reemplazo en torno al 50% del árido natural por la arena de vidrio triturada, en morteros de cemento imprimible, es la cantidad óptima de reemplazo, mejorando incluso las propiedades respecto al mortero sin arena de vidrio [82,93].

Se comprobó que las velocidades y los tiempos de mezclado influyen directamente en el comportamiento en estado fresco de los morteros, por lo que se probaron varias metodologías de mezclado y se fijaron aquellas que otorgaron las mejores propiedades de imprimibilidad a las mezclas. La Tabla 3-3 indica los tiempos de mezclado óptimos utilizados para los morteros de cemento y la Tabla 3-4 para los morteros de geopolímeros. Además, se hace distinción entre los tiempos de mezclado para la dosificación\_1 y la dosificación\_2, ya que las características del F.A.\_2 también afectaron en la metodología de mezclado, la cual se tuvo que modificar para lograr la imprimibilidad de los morteros.

Para la preparación de los morteros se utilizó una mezcladora planetaria con capacidad de 30 l y tres velocidades de rotación: 142 (lenta), 234 (media) y 429 rpm (rápida) (Figura 3-6).

Tabla 3-3. Metodología de mezclado para los morteros de cemento.

Time	Speed	Activity
0 s	Slow	Start
15 s	Slow	Introduce water
2 min	Slow	Introduce S.P.
4 min	Medium	Speed change
6 min	-	End

Tabla 3-4. Metodología de mezclado para los morteros de geopolímero.

Dosage_1	Time	Dosage_2	Speed	Activity
0 s		0 s	Slow	Start
15 s		15 s	Slow	Introduce the activator
2 min		2 min	Slow	Incorporate water and additive
4 min		4 min	Medium	Speed change
6 min		6 min	- / Fast	End / Speed change
-		8 min	-	End



Figura 3-6. Mezcladora planetaria y moldes metálicos para la elaboración de morteros.

Las probetas moldeadas se sometieron a distintas condiciones de curado y se analizaron a distintas edades, desde 1 a 364 días (**probetas moldeadas**).

Por otro lado, las probetas impresas en 3D se fabricaron con tres objetivos:

1º) Sumergir las probetas en la Bahía de Santander (España) para exponer los materiales a las mismas condiciones a la que se encontrarían los ARs y analizarlas a distintas edades después de haber estado sumergidas entre 1 mes y 2 años (**probetas impresas en 3D de mar**).

2º) Comparar probetas impresas en 3D con moldeadas, en correspondencia con las mismas edades y condiciones (**probetas impresas en 3D de comparación**).

3º) Sumergir probetas en los destinos correspondientes a los socios del proyecto 3DPARE y considerar sus resistencias a compresión a los 3 meses de inmersión, las cuales son incluidas en el análisis MCDM para seleccionar las 2 mejores mezclas con las cuales fabricar los ARs (**probetas impresas en 3D de socios**).

Las **probetas impresas en 3D de mar** y **de socios** se elaboraron a partir de la impresión de placas con dimensiones de  $40 \times 51 \times 6.4$  cm, para lo cual se empleó la dosificación\_1 (Tabla 3-1). En la Figura 3-7 se muestra un esquema de impresión 3D de las placas de mortero y la disposición de las probetas aserradas. El perímetro de la placa se imprimió con un cordón de pared, mientras que el interior se rellenó con cordones a  $45^\circ$  respecto al perímetro, los cuales se alternaron capa tras capa.

Con 7 a 14 días de edad, las placas se aserraron con una sierra circular para lograr las dimensiones de las probetas prismáticas. El proceso de corte se realizó con mucho cuidado para poder lograr las dimensiones requeridas de las probetas y se hizo en forma secuencial para no mezclar las probetas de los distintos morteros ni perder la orientación de impresión (Figura 3-8). Las placas impresas se curaron al aire en ambiente de laboratorio hasta el momento de ser aserradas. Durante el proceso de aserrado, los morteros se expusieron a períodos de humedecimiento y secado por las propias condiciones que requería el sistema de corte. Posterior al aserrado, las probetas se expusieron nuevamente al aire en ambiente de laboratorio hasta el momento de inmersión en el mar, el cual se realizó a los 70 días de edad de las probetas. Otro grupo de probetas se conservó en el laboratorio con exposición al aire para ser ensayadas y comparadas en forma conjunta con las probetas sumergidas y conocer así la afectación en cada ambiente de exposición.

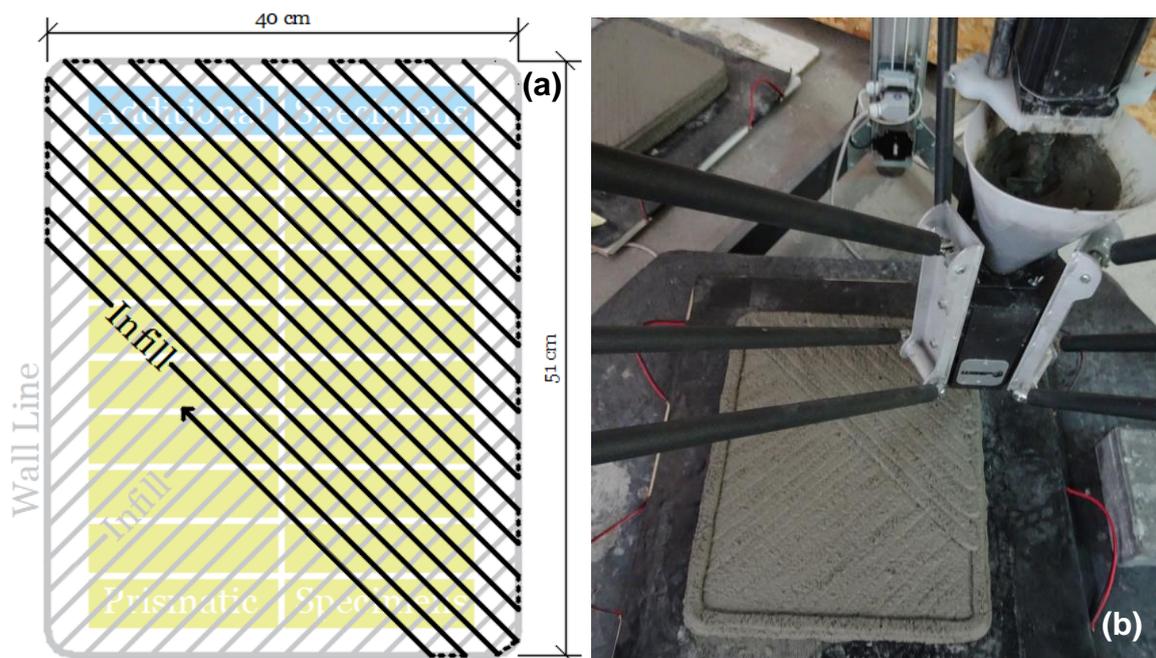


Figura 3-7. (a) Esquema del sentido de impresión en 3D y ubicación de las probetas cortadas en las placas de mortero. (b) Impresión en 3D de una placa de mortero.



Figura 3-8. Aserrado de probetas impresas que se sumergieron en el mar.

Las **probetas impresas en 3D de comparación** se elaboraron a partir de la impresión de placas cuyas dimensiones fueron de  $54 \times 22 \times 6.4$  cm, para lo cual se empleó la dosificación<sub>2</sub> (Tabla 3-2). La Figura 3-9 muestra un esquema de cómo se realizó la impresión de estas placas y la disposición de las probetas aserradas. Al igual que en el caso anterior, el perímetro de la placa se imprimió con un cordón de pared, en tanto que el interior, a diferencia de las placas anteriores, se rellenó con cordones a  $90^\circ$  respecto al perímetro, los cuales se alternaron capa tras capa.

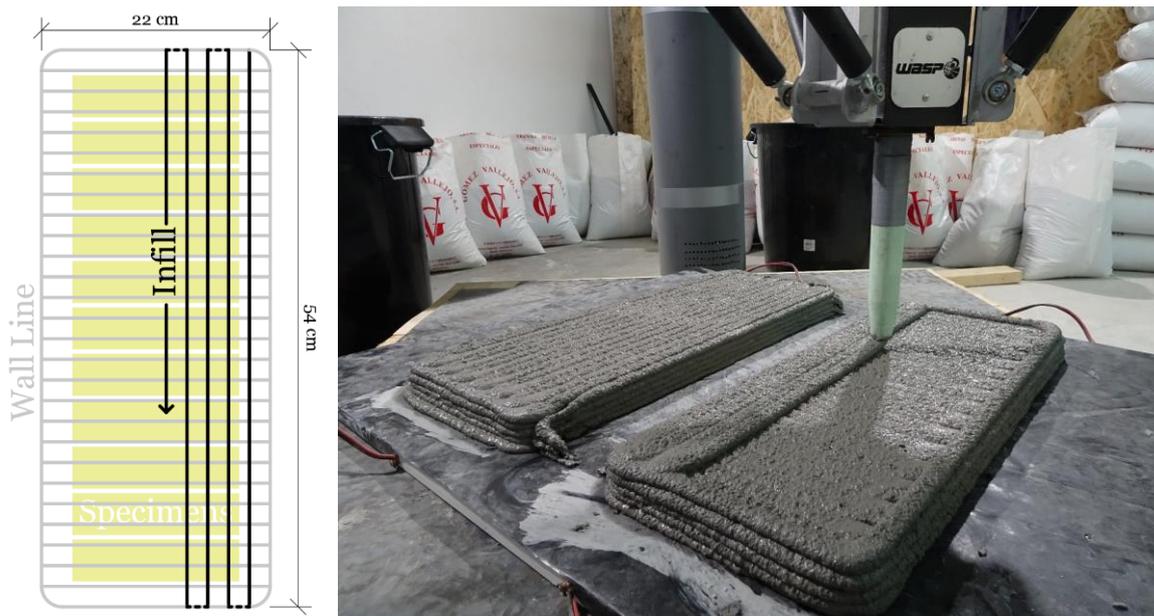


Figura 3-9. Esquema e imagen de impresión en 3D de las placas de comparación.

Para comparar las resistencias mecánicas de las probetas impresas en 3D en igualdad de condiciones que las probetas moldeadas, las placas impresas con morteros de cemento se sometieron a la condición WC (*Water Cured*), en tanto que las impresas con mortero de geopolímero se sometieron a la condición IW7 (*Immersion Water 7 days*). Para cumplir estas condiciones, las placas de morteros de cemento se cubrieron con plástico luego de ser impresas (Figura 3-10a) y a las 24 h se colocaron en bandejas con agua y se cubrieron con paños saturados (Figura 3-10b), donde permanecieron hasta ser aserradas después de los 14 días de edad. Las placas impresas con geopolímero se curaron al aire hasta los 7 días, luego de lo cual se colocaron en agua de la misma forma que las placas de morteros de cemento.

Las **probetas moldeadas** se elaboraron con la dosificación\_2 (Tabla 3-2). En el caso de los morteros de cemento, las condiciones de curado fueron las siguientes:

**AC – Air Cured:** probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio.

**WC – Water Cured:** probetas curadas en agua de grifo en ambiente de laboratorio.

Además, los morteros CL se sometieron a la siguiente condición de curado:

**SWC – SeaWater Cured:** probetas curadas en agua de mar en ambiente de laboratorio.



Figura 3-10. Curado de las placas de comparación una vez impresas.

Las probetas moldeadas con morteros de geopolímero se sometieron a una mayor variedad de condiciones de curado, ya que se trata de un material relativamente nuevo que no ha sido estudiado en múltiples condiciones de exposición. Las condiciones de curado fueron las siguientes:

**IW7 – Immersion Water 7 days:** probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio por 7 días y sumergidas posteriormente en agua de grifo, ambas condiciones en ambiente de laboratorio.

**AC – Air Cured:** probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio.

**pIW – previous Immersion Water:** probetas curadas al aire en ambiente de laboratorio y sumergidas en agua de grifo por 24 h el día previo al ensayo.

**TC40 – Cured Temperature 40°C:** probetas curadas en estufa a 40 °C por 48 h luego de haber sido desmoldadas y posteriormente mantenidas al aire en ambiente de laboratorio.

Además, los morteros GL se sometieron a las siguientes condiciones de curado:

**WC – Water Cured:** probetas curadas en agua de grifo en ambiente de laboratorio.

**SWC - SeaWater Cured:** probetas curadas en agua de mar en ambiente de laboratorio.

Como resultado de las diferentes dosificaciones y los distintos tipos de curado, se generaron las siguientes combinaciones:

CL-AC	CL-WC	CL-SWC	CS-AC	CS-WC	CG-AC	CG-WC
GL-AC	GL-TC40	GL-IW7	GL-pIW	GL-WC	GL-SWC	
GS-AC	GS-TC40	GS-IW7	GS-pIW			
GG-AC	GG-TC40	GG-IW7	GG-pIW			

### 3.2.2.2. Morteros de cemento con polvo cerámico (Ce)

Con los morteros Ce se elaboraron probetas moldeadas empleando la misma mezcladora que se empleó para los morteros de cemento y geopolímeros. Los tiempos de mezclado para estos morteros fueron diferentes respecto a los empleados en los morteros de cemento (Tabla 3-5).

Tabla 3-5. Metodología de mezclado para los morteros Ce.

Time	Speed	Activity
0 s	Slow	Start
15 s	Slow	Introduce water
2 min	Slow	Introduce S.P.
4 min	Medium	Speed change
5 min	Fast	Speed change
7 min	-	End

Las dosificaciones planteadas surgieron de un DoE, en el cual se establecieron como variables de entrada, o factores, la relación agua/aglomerante ( $water/Binder^2$  –  $w/B$ ) y el porcentaje de reemplazo de cemento por polvo cerámico (%Cer). Los extremos de  $w/B$  se establecieron a partir de pruebas preliminares y se fijaron en 0.37 y 0.45; en tanto que los extremos de %Cer se fijaron entre 25% y 75%. La condición de curado de todas las probetas fue sumergida en agua de grifo.

Para determinar el DoE se creó un diseño de superficie de respuesta (*Create Response Surface Design*) empleando el programa MiniTab. Se planteó un tipo de diseño (*Type of Design*) compuesto central (*Central Composite*) de dos factores. En el bloque cúbico (*Cube block*) se escogió el valor 1 como número de puntos centrales (*Number of center points*) y los niveles se definieron como puntos axiales (*Levels Define – Axial points*). Con todo esto, se generaron 9 combinaciones, las cuales se muestran en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6. Combinaciones generadas con el DoE para los morteros Ce.

Combinations	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$w/B$	0.38	0.44	0.38	0.44	0.37	0.45	0.41	0.41	0.41
%Cer	32%	32%	68%	68%	50%	50%	25%	75%	50%

<sup>2</sup> En esta tesis, *Binder* se definió como la suma de cemento y F.A., en el caso de morteros de cemento, y cemento más polvo cerámico en el caso de morteros Ce.

La dosificación base de los morteros Ce que se tomó como partida corresponde al mortero CG, en la cual se consideró al aglomerante como la suma entre cemento y F.A. Con esta consideración se establecieron 3 dosificaciones patrón, en las cuales las relaciones w/B fueron las extremas (0.37 y 0.45) e intermedia (0.41). Las probetas patrón quedaron con la siguiente nomenclatura:

**P-0.00:** en la que, el primer término corresponde a “**patrón**” y el segundo a la relación **w/B** correspondiente.

Por su parte, los morteros Ce quedaron con las siguientes nomenclaturas:

**Ce-0.00-00:** en la cual, el primer término corresponde a **CeS**, si se trata de cerámico de España o **CeA**, si se trata de cerámico de Argentina. El segundo término corresponde a la relación **w/B** (entre 0.37 y 0.45) y el tercer término a **%Cer** (entre 25% y 75%).

Con el DoE determinado y con los resultados de resistencia mecánica obtenidos, se realizó un modelo de regresión en el programa Minitab, con el cual se obtuvieron los siguientes datos estadísticos que sirvieron para analizar los resultados:

**Ecuación de regresión** (*regression equation*). Describe la relación estadística entre las variables predictoras y la variable de respuesta, y se obtuvo para cada edad de ensayo y tipo de polvo cerámico.

**S** (*variance*). Es la desviación típica de los residuos (diferencia entre el valor observado y el pronosticado con el modelo) e indica la incertidumbre de los resultados. Cuanto menor sea la desviación típica de los residuos, menor incertidumbre del modelo.

**R<sup>2</sup>** (*R-squared*). Es el porcentaje de variabilidad del conjunto de datos explicado por el modelo y se emplea para comparar modelos de regresión con igual número de variables. Cuanto más próximo a 1, mejor se ajusta el modelo a sus datos.

**R<sup>2</sup>adj** (*Adjusted R-squared*). Se utiliza para comparar modelos que tienen diferentes números de predictores. R<sup>2</sup> siempre aumenta cuando se agrega un predictor al modelo, incluso cuando no hay una mejora real en el modelo. En cambio, R<sup>2</sup>adj incorpora el número de predictores en el modelo para ayudar a elegir el modelo correcto.

**R<sup>2</sup>pred** (*Predicted R-squared*). Se utiliza para determinar qué tan bien predice el modelo la respuesta para nuevas observaciones. Los modelos con valores R<sup>2</sup>pred más grande tienen mejor capacidad predictiva. A su vez, un R<sup>2</sup>pred que es menor que R<sup>2</sup> puede indicar que el modelo está sobreajustado, lo cual ocurre cuando se agregan términos para efectos que no son importantes en la población.

**Valor P** (*P-value*). Para cada término, este coeficiente prueba la hipótesis nula de que un coeficiente es igual a cero. Un *P-value* bajo ( $\alpha \leq 0.050$ ) puede rechazar la hipótesis nula. Es decir, un predictor con *P-value* bajo probablemente sea una adición significativa al modelo; en cambio, un *P-value* mayor ( $\alpha > 0.050$ ) sugiere que los cambios en el predictor no están asociados con cambios en la respuesta, por lo que podría eliminarse del modelo. En general, este coeficiente se utiliza para determinar qué términos conservar en el modelo de regresión.

En esta tesis también se analizó la **correlación de Spearman** para medir la fuerza y la dirección de la relación monótona entre dos variables continuas u ordinales. El valor del coeficiente de correlación puede variar de  $-1$  a  $+1$ . Mientras mayor sea el valor absoluto del coeficiente, más fuerte será la relación entre las variables. Para la correlación de Spearman, un valor absoluto de 1 indica que los datos ordenados por rango son perfectamente lineales. El signo del coeficiente indica la dirección de la relación. Si ambas variables tienden a aumentar o disminuir a la vez, el coeficiente es positivo; si una variable tiende a incrementarse mientras la otra disminuye, el coeficiente es negativo.

La Tabla 3-7 presenta la dosificación\_3 de morteros CeS. La dosificación en kg/m<sup>3</sup> de las mezclas CeA no se presenta debido a que, por la cantidad de polvo cerámico que se tenía, no se determinó la densidad en estado fresco. Si bien se usaron las mismas cantidades de material tanto en CeS como en CeA, las dosificaciones en kg/m<sup>3</sup> tendrían una cierta diferencia debido a que las densidades del polvo cerámico CeS y CeA difieren entre sí. Por este motivo, en la Tabla 3-8 se muestran las dosificaciones en % de peso que aplican tanto a los morteros CeS como CeA.

Tabla 3-7. Dosificación\_3 de morteros CeS [kg/m<sup>3</sup>].

Mix	Cem III/B	Limestone	Glass	Water	S.P.	Kaolin	Ceramic	w/B
P-0.45	782	521	521	352	2	22	-	0.45
P-0.41	790	526	526	324	4	22	-	0.41
P-0.37	816	544	544	302	7	22	-	0.37
0.38-32	541	533	533	306	6	22	259	0.38
0.44-32	523	516	516	339	3	21	250	0.44
0.38-68	257	530	530	304	7	22	538	0.38
0.44-68	245	505	505	331	4	21	512	0.44
0.37-50	402	536	536	298	8	22	402	0.37
0.45-50	377	502	502	339	4	21	377	0.45
0.41-25	583	518	518	319	5	22	194	0.41
0.41-75	194	516	516	318	6	22	581	0.41
0.41-50	387	516	516	317	5	21	387	0.41

Tabla 3-8. Dosificación\_3 de morteros Ce [%]

Mix	Cem III/B	Limestone	Glass	Water	S.P.	Kaolin	Ceramic
P-0.45	35.54%	23.69%	23.69%	15.99%	0.10%	0.99%	-
P-0.41	36.01%	24.01%	24.01%	14.77%	0.20%	1.00%	-
P-0.37	36.50%	24.33%	24.34%	13.51%	0.30%	1.01%	-
0.38-32	24.60%	24.24%	24.24%	13.89%	0.27%	1.01%	11.75%
0.44-32	24.14%	23.79%	23.78%	15.62%	0.15%	0.99%	11.53%
0.38-68	11.74%	24.22%	24.22%	13.89%	0.33%	1.01%	24.59%
0.44-68	11.53%	23.77%	23.77%	15.61%	0.20%	0.99%	24.13%
0.37-50	18.25%	24.32%	24.32%	13.50%	0.36%	1.01%	18.24%
0.45-50	17.75%	23.67%	23.68%	15.98%	0.17%	0.99%	17.76%
0.41-25	27.00%	24.00%	24.00%	14.77%	0.22%	1.00%	9.01%
0.41-75	9.00%	24.00%	24.00%	14.75%	0.26%	1.00%	26.99%
0.41-50	18.00%	24.00%	24.00%	14.77%	0.23%	1.00%	18.00%

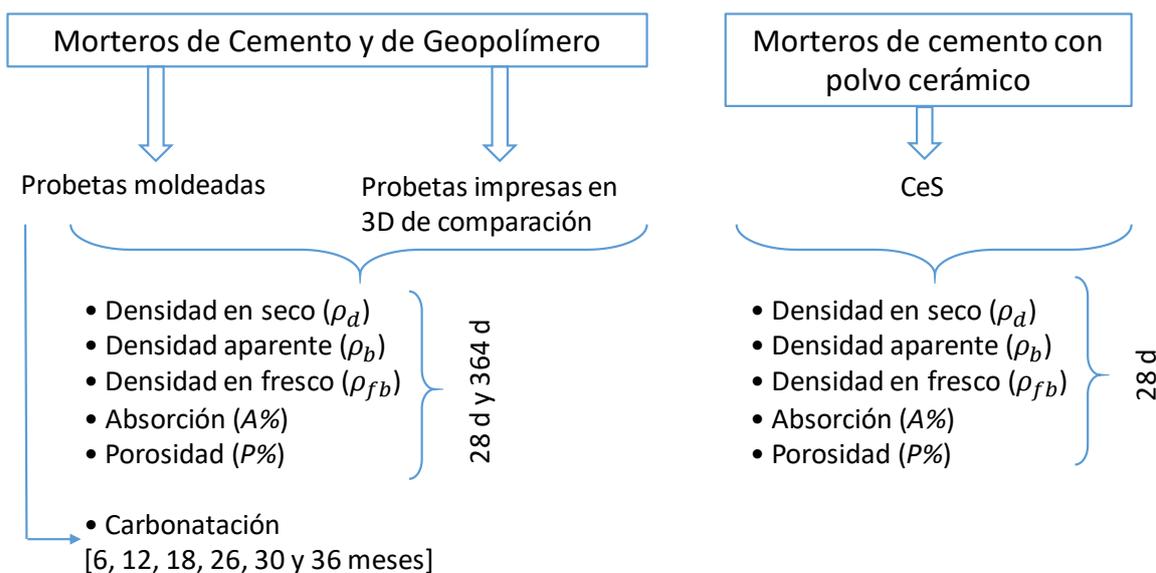
Como resumen de este apartado se destaca que se elaboró un total de 432 probetas impresas que se sumergieron en el mar, 108 probetas impresas de comparación, 54 probetas impresas de laboratorio, 491 probetas moldeadas (cemento y geopolímero) y 198 probetas moldeadas con polvo cerámico. En total, se cuenta con 1283 probetas ensayadas en esta tesis, más todas las

correspondientes a ensayos preliminares, lo que hace un total estimado en 1800 probetas prismáticas de 4 × 4 × 16 cm (Tabla 3-9).

Tabla 3-9. Resumen de cantidad de probetas experimentales (4 × 4 × 16 cm.)

Type of specimens	Amount
3D printed specimens immersed in the sea (3DPARE)	432
Comparison 3D printed test specimens	108
Laboratory 3D printed specimens	54
Molded specimens (cement and geopolymer)	491
Molded specimens with ceramic powder	198
Total specimens in the thesis	1283
Total specimens (preliminary + rest 3DPARE)	1800

### 3.3. Propiedades físicas y de durabilidad



Como parte de las propiedades físicas de los morteros, se determinó la densidad aparente en estado fresco, y la densidad aparente y en seco en estado endurecido. En tanto que, como propiedades de durabilidad, se determinó la absorción y porosidad para todos los morteros y el avance del frente de carbonatación para los morteros de cemento y morteros de geopolímero.

La densidad aparente en estado fresco (*fresh bulk density* –  $\rho_{fd}$ ) se determinó en las probetas moldeadas de los morteros de cemento, morteros de geopolímero y

morteros CeS. Para ello se siguieron las indicaciones de la norma UNE-EN 1015-6 [164], llenando y compactando el recipiente por el método de sacudidas.

Para determinar la densidad aparente (*bulk density* –  $\rho_b$ ), densidad en seco (*dry density* –  $\rho_d$ ), absorción (*absorption* –  $A\%$ ) y porosidad accesible al agua (*water accessible porosity* –  $P\%$ ), se siguieron las indicaciones de la norma UNE 83980 [165]. Los ensayos se realizaron en probetas de  $40 \times 40 \times 160$  mm y para determinar el peso en condición de saturado superficie seca, las probetas se mantuvieron sumergidas en agua desde el primer día de edad (WC) para los morteros de cemento y morteros CeS, y desde los 7 días de edad (IW7) para los morteros de geopolímero. En los morteros de cemento y geopolímeros, tanto en probetas moldeadas como impresas en 3D de comparación, estas determinaciones se realizaron a las edades de 28 días y 364 días. En las primeras, los ensayos se realizaron en tres muestras y en las segundas, en dos muestras. En tanto que, en los morteros de cemento con polvo cerámico, se realizaron únicamente a los 28 días de edad y en tres muestras.

El avance del frente de carbonatación se determinó a las edades de 6, 12, 18, 26, 30 y 36 meses en probetas moldeadas de  $40 \times 40 \times 160$  mm elaboradas con la dosificación\_2 (Tabla 3-2), siguiéndose las indicaciones de la norma UNE-EN 12390-10 [166]. Las probetas se desmoldaron después de 24 h y fueron expuestas al aire en ambiente de laboratorio desde el primer día de edad, correspondiendo éste a un lugar de exposición natural. Las superficies de apoyo de las probetas eran en forma de rejilla para garantizar así la libre circulación del aire alrededor de las caras longitudinales (Figura 3-11a). Como reactivo se empleó una solución de fenolftaleína que se aplicó en las caras de las probetas partidas por flexión (logrando así un corte limpio), para luego medir el frente de carbonatación con una regla de graduación 0.5 mm (Figura 3-11b). Las condiciones ambientales de exposición se registraron mediante un dispositivo que midió la temperatura y humedad cada 15 minutos (Figura 3-11c). Las mediciones de profundidad de carbonatación se realizaron según indicación de la norma, midiéndose en tres puntos en cada lado, identificando además cada cara de las probetas. Dado que no hubo mayores diferencias entre dichos lados, los resultados que aquí se muestran corresponden al promedio de todas las caras para cada edad.

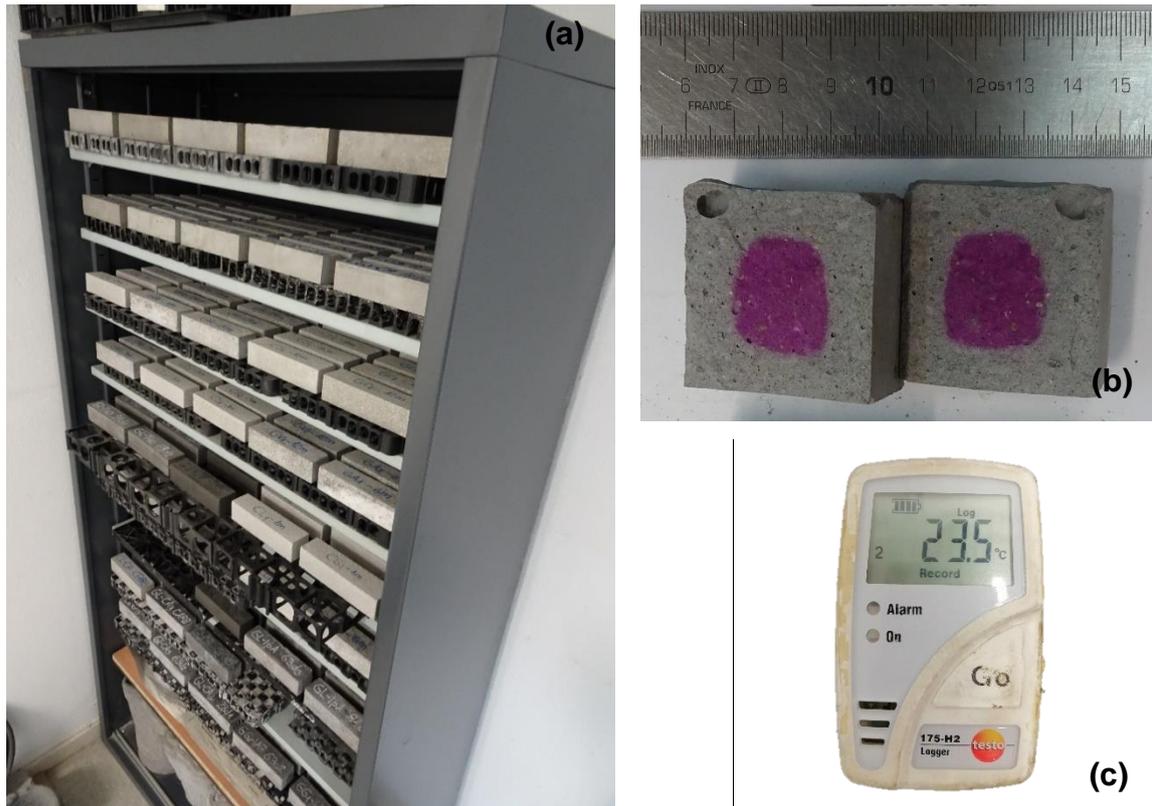


Figura 3-11.(a) Lugar de exposición de las probetas. (b) Ensayo de carbonatación. (c) Instrumento de medición de temperatura y humedad ambiente.

### 3.4. Propiedades mecánicas

Probetas Impresas en 3D

de mar  
[Dosificación\_1] → 1, 3, 6, 12 y 24 meses

de socios  
[Dosificación\_1] → 3 meses de inmersión

de comparación  
[Dosificación\_2] → 28, 91 y 364 días  
[// y ⊥ a cara moldeo]

Probetas Moldeadas

Geopolímero  
[Dosificación\_2] → 1, 3, 7, 28, 63, 91, 182 y 364 días

Cemento  
[Dosificación\_2] → 1, 3, 7, 28, 63, 91, 182 y 364 días

Cerámico  
[Dosificación\_3] → 1, 7, 28 y 91 días

Para determinar las cargas de rotura de las probetas se emplearon dos máquinas de ensayo universal; la primera, la Zwick/Roell Z100 equipada con fuerza de ensayo de hasta 100 kN (Figura 3-12a); y la segunda, la Zwick/Roell Z250 equipada con fuerza de ensayo de hasta 250 kN (Figura 3-12b), la cual que se empleaba cuando las probetas superaban la carga máxima de la primera. A su vez, se emplearon dispositivos de carga para los ensayos de resistencia a flexión (Figura 3-13a) y resistencia a compresión (Figura 3-13b).

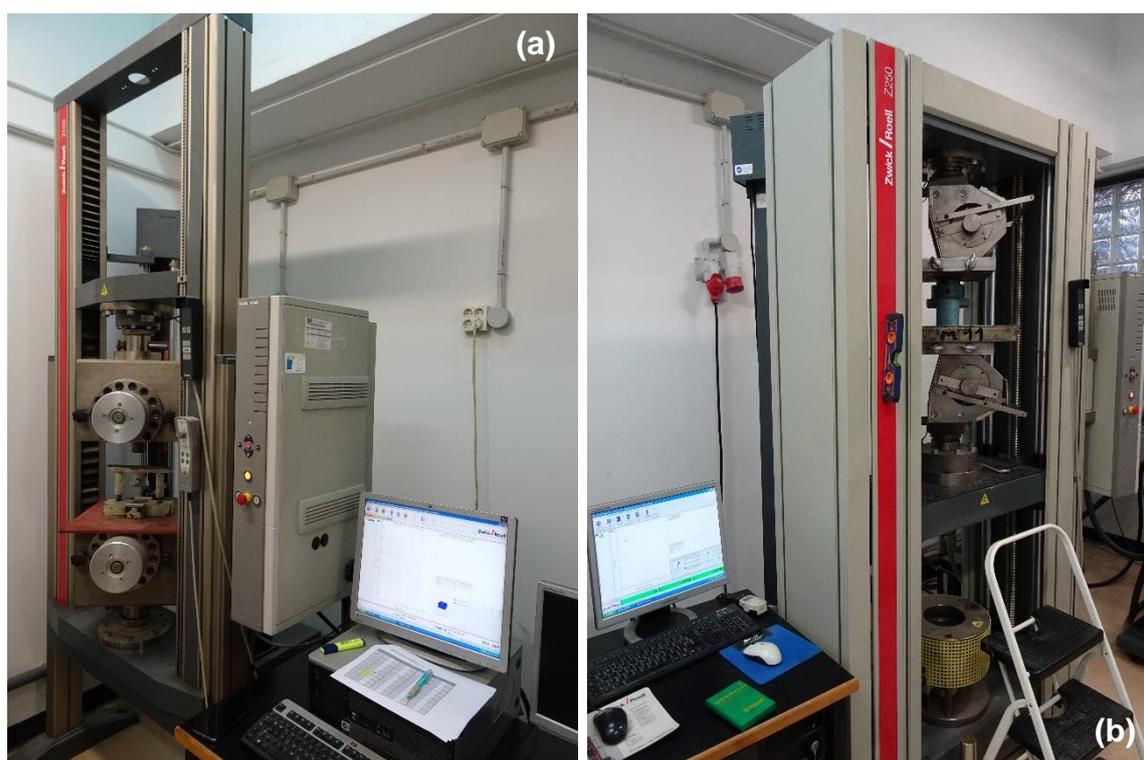


Figura 3-12. Máquinas de ensayo universal. (a) Zwick/Roell Z100. (b) Zwick/Roell Z250.

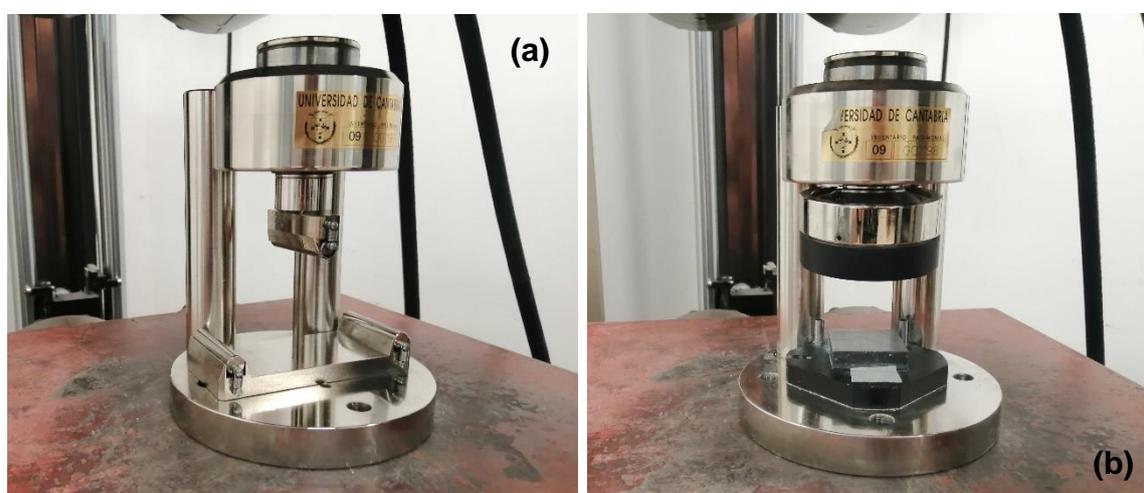


Figura 3-13. (a) Dispositivo para ensayo de resistencia a flexión. (b) Dispositivos para ensayo de resistencia a compresión.

Las propiedades mecánicas que se analizaron fueron resistencia a compresión y resistencia a flexión en probetas prismáticas de  $40 \times 40 \times 160$  mm, siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN 196-1 [167], la cual brinda las ecuaciones de resistencia a flexión y compresión a emplear, estableciendo una velocidad de carga de  $50 \pm 10$  N/s para los ensayos de flexión y de  $2400 \pm 200$  N/s para los ensayos de compresión. Todas las determinaciones correspondientes a cada edad se realizaron en tres muestras de cada dosificación. Como resultado se muestran los valores promedio y las desviaciones estándar.

Las **probetas impresas en 3D de mar** se ensayaron a 1, 3, 6, 12 y 24 meses de inmersión. Además se mantuvieron probetas en ambiente de laboratorio que se ensayaron en correspondencia con las probetas sumergidas y con las de tiempo cero (fecha de inmersión de las probetas con 70 días de edad).

Los resultados de resistencia a compresión de las **probetas impresas en 3D de socios** pertenecen a los 3 meses de inmersión y corresponden a las cuatro estaciones de exposición de cada uno de los socios del proyecto 3DPARE. Estos valores se emplearon para alimentar el análisis MCDM y seleccionar las 2 mejores dosificaciones con las cuales elaborar los ARs.

Las **probetas impresas en 3D de comparación** se ensayaron a las edades de 28, 91 y 364 días y se estudiaron con dos orientaciones, perpendicular y paralelo a la cara de impresión. De este modo se buscó determinar si existía anisotropía en las probetas, producto del sentido de elaboración mediante impresión 3D.

Las **probetas moldeadas** se ensayaron a las edades de 1, 3, 7, 28, 63, 91, 182 y 364 días de edad y finalmente, las **probetas de cemento con polvo cerámico** se ensayaron a las edades 1, 7, 28 y 91 días para los CeS y a los 7, 28 y 91 días para los CeA; en este último caso, se emplearon dos muestras para cada ensayo. Con los morteros Ce no se elaboraron probetas impresas debido a que se contaba con poco material, fundamentalmente de CeA, ya que se tuvo que transportar desde Argentina y la cantidad fue limitada, en torno a 17 kg.

### 3.5. Costo de materiales

La Tabla 3-10 muestra el costo individual de los materiales que componen las dosificaciones empleadas en la tesis. El costo de los cementos y de la caliza se obtuvo de la base de precios de referencia del Ministerio de Fomento [168]. Los costos de F.A., *kaolin*, áridos reciclados (*seashells* y *glass*) y NaOH se obtuvieron de los proveedores de dichos materiales, y los costos del S.P., M.S. y N.S. se obtuvieron del catálogo comercial del proveedor de dichos aditivos [169]. Por su parte, el costo de polvo cerámico se consideró igual al F.A., ya que al ser un subproducto que se genera dentro de las mismas plantas de producción, no requiere un proceso de recolección, selección y limpieza, como sí es necesario en los áridos reciclados. Por último, el agua se consideró sin costo porque tiene un valor mínimo en comparación con los demás materiales.

Tabla 3-10. Costo individual de los materiales.

Material	Cost [€/kg]	Supplier
Cem III/B	0.14	Cementos Alfa
S.P.	2.63	BASF
M.S.	2.00	BASF
N.S.	4.00	BASF
Water	-	-
Kaolin	0.15	Eurocase
Fly ash	0.02	Solvay
Limestone	0.01	Candesa
Seashells	0.18	Abonomar
Glass	0.09	FCC Ámbito
Ceramic	0.02	-
NaOH	0.90	Solvay

### 3.6. Biorreceptividad

Probetas impresas en 3D de mar

→ 1, 3, 6, 12 y 24 meses

Probetas impresas en 3D de socios

→ 3 meses

El objetivo principal de los ARs es mejorar la biodiversidad del sitio en el que se despliegan, por lo que primero tienen que atraer microorganismos que colonicen la

estructura y se convierten en uno de los primeros eslabones de la cadena alimenticia. En el proyecto 3DPARE, la biorreceptividad de los materiales se determinó por dos medios; el primero, a través de evaluación visual de la biocolonización de las muestras mediante el procesamiento de imágenes, y el segundo, a través de la cantidad de biomasa de los microorganismos y macro organismos adheridos a las muestras. En esta tesis únicamente se consideró la biorreceptividad determinada a través de la biomasa de los micro y macro organismos. A continuación se explica la metodología de determinación en forma sintética.

La determinación de la biorreceptividad se realizó en tres muestras por cada dosificación y se llevó a cabo en las probetas “impresas en 3D de mar”, realizándose a 1, 3, 6, 12 y 24 meses de inmersión. Para ser inmersas en el mar, las probetas se colocaron sobre cajas plásticas de dimensión 59 × 37 × 8 cm con malla hexagonal de 2 × 2 cm, y se dispusieron según se indica en la Figura 3-14 para garantizar la ubicación y separación entre ellas. Se instaló una caja de probetas por cada edad de inmersión.

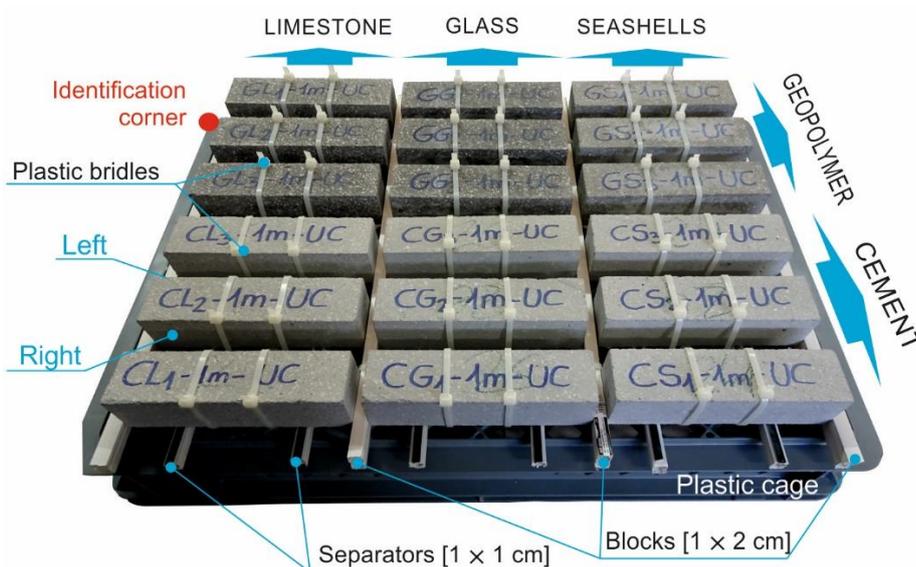


Figura 3-14. Disposición de las probetas impresas en 3D que se sumergieron en el mar.

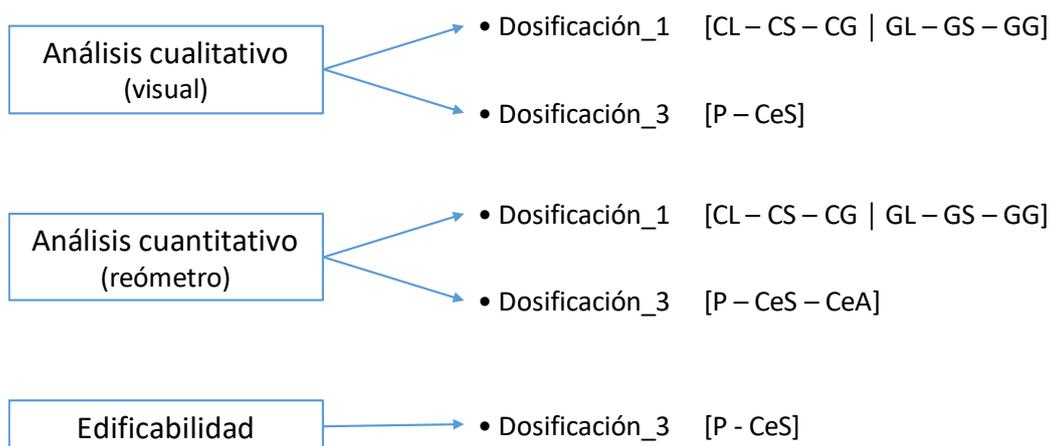
A las edades correspondientes, las cajas se extrajeron de a una y se procedió a la sustracción de los micro y macro organismos adheridos a las probetas. Esta tarea se realizó sumergiendo las muestras en agua destilada y rascando mediante cepillo. Cuando las probetas se encontraban limpias, el agua destilada con la

biomasa se filtraba en papel de filtro de 25  $\mu\text{m}$  y se secaba posteriormente en estufa a 105  $^{\circ}\text{C}$ , determinando así el peso seco de la biomasa adherida a las probetas.

En el apartado resultados, también se muestran las determinaciones correspondientes a todos los socios en el período de 3 meses de inmersión.

Para mayor información sobre ambos métodos de determinación de biorreceptividad, se puede consultar en el artículo científico de Ly et al. [170], donde se encuentran explicados en detalle los procedimientos empleados y se muestran los resultados de hasta 3 meses de inmersión. También se puede consultar el artículo científico de Boukhelf et al [171], en donde se publicaron los resultados de hasta dos años de inmersión de las probetas.

### 3.7. Imprimibilidad



La extrusión de morteros por impresión 3D requiere propiedades reológicas específicas, las cuales se establecen directamente mediante ensayos en el equipo de impresión hasta conseguir un comportamiento adecuado. Este comportamiento se basa en morteros dotados de cierta fluidez para que puedan escurrir por la tolva y ser transportados hasta la boquilla. Una vez extruido, el cordón debe ser continuo y capaz de soportar su propio peso y el de las capas superiores que se añadan, sin perder la forma con la que sale de la boquilla de impresión [81].

Para evaluar estos comportamientos, se dispusieron tres metodologías: la primera de ellas consistió en un análisis cualitativo visual, la segunda en un análisis

cuantitativo mediante un reómetro y la tercera consistió en una prueba de edificabilidad. En los morteros CeS se aplicaron las tres evaluaciones, en los morteros de cemento y de geopolímero no se realizaron pruebas de edificabilidad debido a la metodología de trabajo que se planteó para la impresión en 3D de los ARs; y en los morteros CeA tampoco se realizaron pruebas de edificabilidad debido a la cantidad limitada de polvo cerámico del que se disponía.

Las mezclas elaboradas para las pruebas de imprimibilidad se realizaron empleando el equipo y metodología de mezclado indicados en el apartado [3.2.2](#).

### 3.7.1. Análisis cualitativo

El análisis cualitativo se realizó mediante pruebas de impresión 3D que se calificaron visualmente de 1 a 3, para lo cual se consideró la forma y continuidad de la sección transversal del cordón. En esta escala, el valor 3 representa un rendimiento de impresión muy bueno y se define por un cordón de impresión de sección continua que mantiene su forma, el valor 2 es una impresión buena y se define por un cordón que mantiene su forma pero presenta algunas discontinuidades en la sección, y el valor 1 es una impresión pobre, donde el cordón de impresión puede mantener la forma o mostrar cierta deformación, pero presenta una gran discontinuidad en su sección. La Figura 3-15 muestra imágenes de objetos impresos en 3D con morteros de cemento que fueron calificados de 3 a 1.

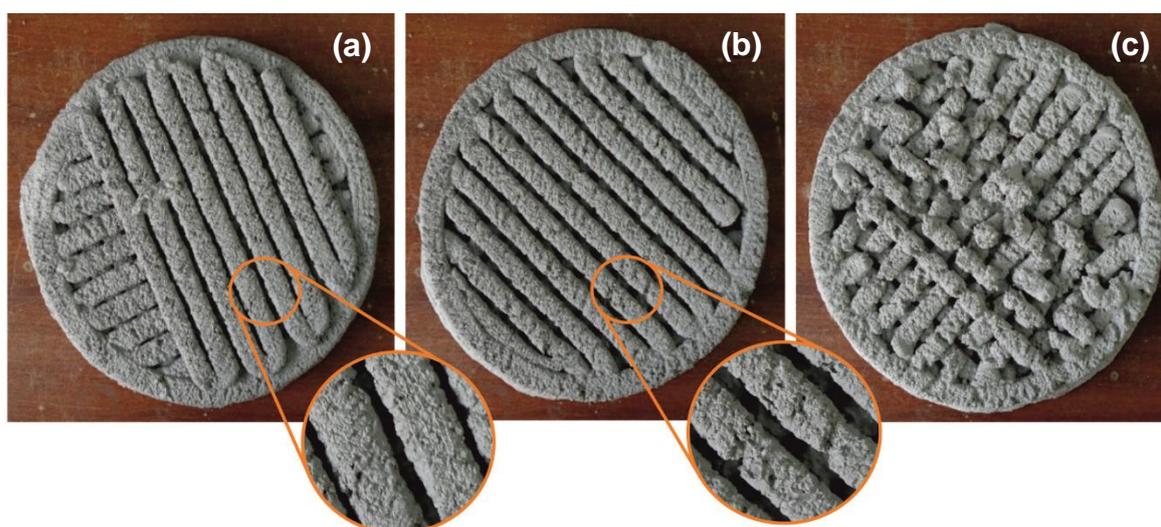


Figura 3-15. Impresión 3D con mortero de cemento: (a) calificación 3 – muy bueno; (b) calificación 2 – bueno; (c) calificación 1 - pobre.

Las piezas impresas corresponden a un cilindro de 40 cm de diámetro con relleno y 6 capas de altura. Esta forma de evaluación está de acuerdo con Buswell et al. [172], quienes indican que actualmente no existen pruebas formales de referencia para evaluar la extrudabilidad, por lo que se evalúan mediante inspección visual.

### 3.7.2. Análisis cuantitativo mediante reómetro

La evaluación cuantitativa se determinó mediante parámetros reológicos empleando un reómetro rotacional que consta de tres partes (Figura 3-16): un agitador conectado a un ordenador; un recipiente cilíndrico de 8 cm de diámetro y 15 cm de altura, con 8 estrías interiores ubicadas a 45°, de 3 mm de espesor y 3 mm de ancho, las cuales sirven para evitar que el mortero a ensayar deslice por la superficie del cilindro; y una veleta de acero de 4 aspas (de 5 cm de diámetro y 5 cm de alto). La veleta se fija al agitador en forma vertical quedando su parte inferior a 5 cm de la base sobre la que apoya el recipiente cilíndrico. Posteriormente, la veleta se coloca dentro del cilindro, el cual se carga con el mortero a ser ensayado hasta llegar a la parte superior de la veleta. Hecho esto, se pone en funcionamiento el equipo con el programa de ensayo establecido, registrándose en el ordenador los datos de velocidad de rotación y esfuerzo de torsión.

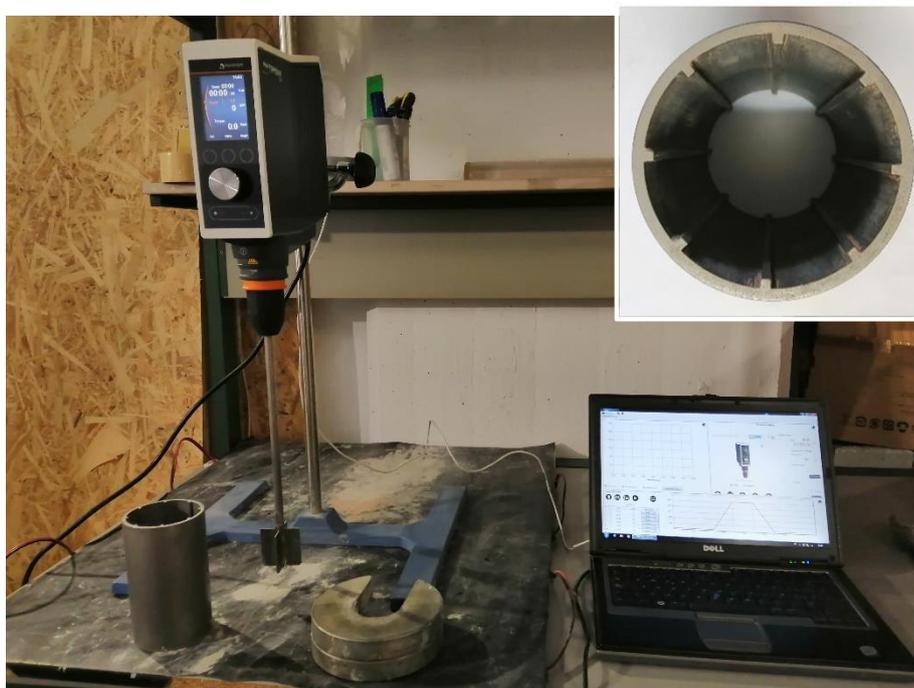


Figura 3-16. Reómetro rotacional y detalle del recipiente cilíndrico.

El programa para realizar los ensayos con el reómetro se muestra en la Figura 3-17. Se parte de 257 RPM hasta descender a 17 RPM con intervalos de 1 minuto de tiempo y de 30 RPM de velocidad para cada escalón. El primer escalón se consideró de 2 minutos debido a que, en el primer minuto, la mezcla aún no se ha estabilizado, y dichos valores no se tienen en cuenta en los cálculos de los parámetros reológicos. Para cada escalón de velocidad se determinó el valor medio de los datos de torque registrados por el equipo, y con ellos se calcularon los valores de *shear stress* y *shear rate* [133,173,174].

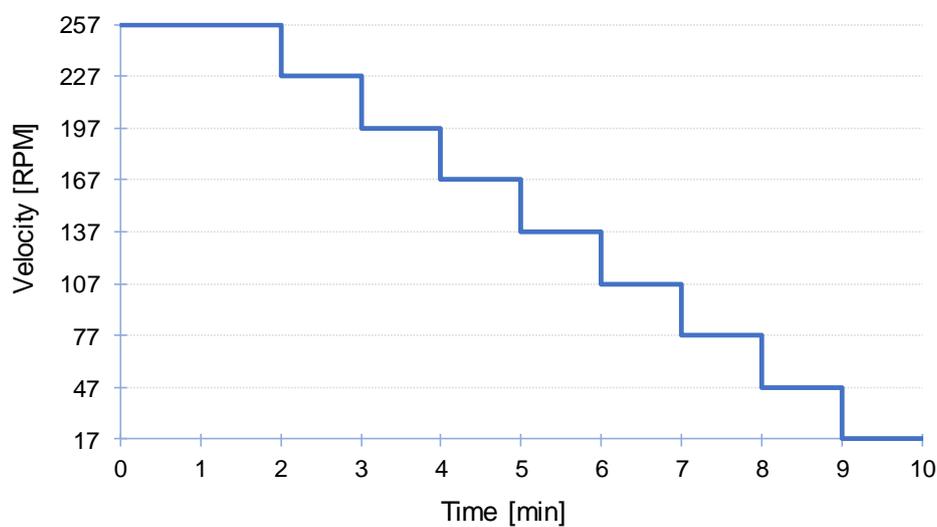


Figura 3-17. Programa de ensayo en reómetro.

Las siguientes ecuaciones fueron aplicadas para obtener *shear rate* ( $\dot{\gamma}$ ) [ $s^{-1}$ ]:

$$\frac{d\Omega}{dM} = \frac{\Omega_j - \Omega_{j-1}}{M_j - M_{j-1}} \quad (3.1)$$

$$\dot{\gamma}_1 = 2M \frac{d\Omega}{dM} \quad (3.2)$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{2M \frac{d\Omega}{dM}}{\left(1 - \frac{R_b^2}{R_c^2}\right)} - \frac{\left(\Omega - M \frac{d\Omega}{dM}\right)}{\ln\left(\frac{R_b}{R_c}\right)} \quad (3.3)$$

$$\dot{\gamma} = \max(\dot{\gamma}_1; \dot{\gamma}_2) \quad (3.4)$$

Y para obtener *shear stress* ( $\tau$ ) [Pa] se aplicaron las siguientes:

$$\tau_j = \frac{M}{2\pi h R_b^2} \quad (3.5)$$

$$\tau = 1/2 (\tau_j + \tau_{j-1}) \quad (3.6)$$

Si al trazar los valores de *shear rate* vs. *shear stress* en un gráfico cartesiano se obtiene una tendencia lineal (Figura 3-18), el comportamiento de la mezcla se puede asociar a un fluido tipo Bingham (ecuación 3.7), con lo cual, los valores de *plastic viscosity* ( $\eta$ ) [Pa.s] e *initial shear stress* o *yield stress* ( $\tau_0$ ) [Pa] se pueden obtener directamente de la ecuación de la línea de tendencia.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (3.7)$$

Los parámetros empleados en las ecuaciones 3.1) a 3.7) son los siguientes:

$\Omega$ : velocidad de giro de la veleta [rad/s].

$M$ : torque [N m].

$R_c$ : radio del cilindro.

$R_b$ : radio de la veleta [m].

$h$ : altura de la veleta [m].

$j$ : nivel de velocidad de giro.

$j-1$ : nivel de velocidad de giro anterior (velocidad de giro decreciente).

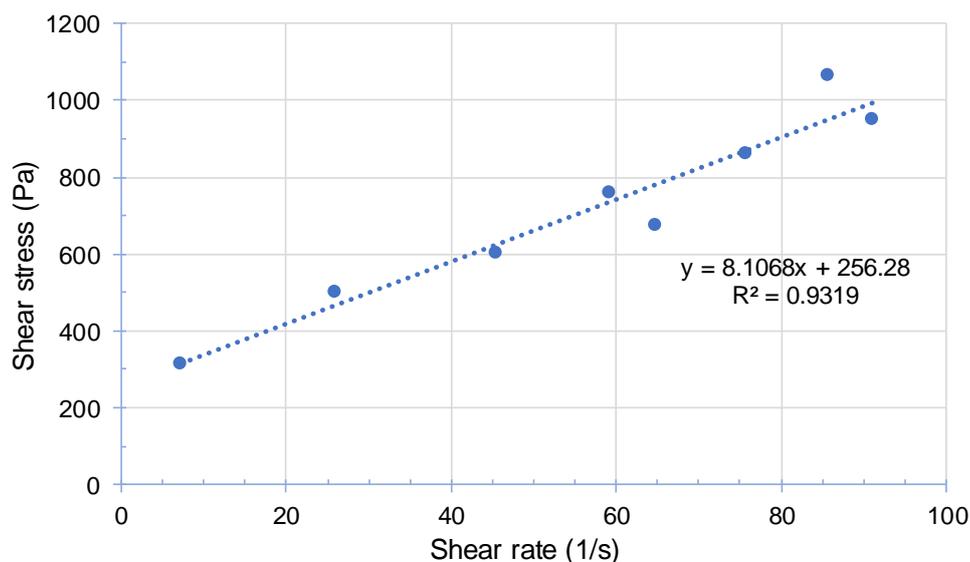


Figura 3-18. Representación cartesiana de un fluido tipo Bingham.

### 3.7.3. Prueba de edificabilidad

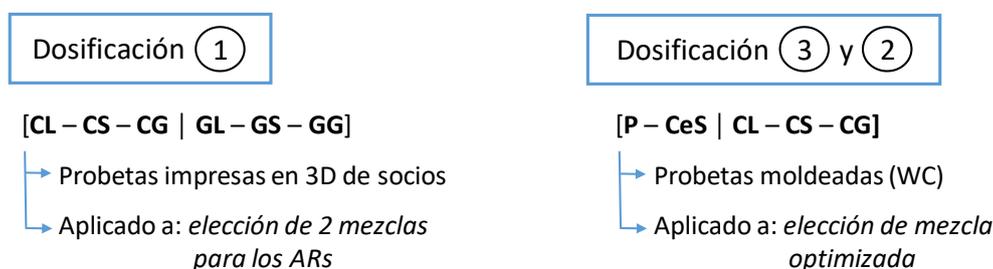
La prueba de edificabilidad consistió en imprimir un cilindro de base elíptica de 30 cm de diámetro menor, 40 cm de diámetro mayor y altura recta (Figura 3-19a). La impresión se realizó en forma continua hasta que la estructura de los objetos colapsara (Figura 3-19b). En ese momento se registraba la altura hasta la cual habían llegado la impresión del objeto y se identificaba el tipo de colapso (aplastamiento o inestabilidad de la estructura).



Figura 3-19. Prueba de edificabilidad en morteros.

La impresora se configuró para imprimir a una velocidad constante de 100 mm/s, elaborar dos cordones de espesor de pared y tener velocidad variable en el tornillo sin fin entre 120 y 280 RPM, según la consistencia de cada mezcla.

### 3.8. Análisis de ciclo de vida (LCA)



Las dosificaciones de los morteros definidas en la Tabla 3-1, Tabla 3-2 y Tabla 3-7 se evaluaron desde el punto de vista medioambiental mediante la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment – LCA*), regulado por las normas

ISO 14040:2006 [175] y 14044:2006 [176]. El LCA permite calcular el impacto ambiental de un producto a lo largo de su ciclo de vida siguiendo 4 pasos interconectados: definición del objetivo y del alcance, análisis del inventario del ciclo de vida (*Life Cycle Inventory – LCI*), evaluación del impacto ambiental (*Life Cycle Impact Assessment - LCIA*) e interpretación de los resultados.

El objetivo de este LCA fue determinar el impacto ambiental de los componentes de las diferentes mezclas. Partiendo de este objetivo y asumiendo que no se producirían variaciones significativas en las técnicas de construcción, mantenimiento y fin de vida, se aplicó un enfoque "de la cuna a la puerta" (*cradle to gate*) teniendo en cuenta únicamente la fase de producción de los materiales empleados en las mezclas. Los procesos de mezclado e impresión no se incluyeron porque se consideró que las diferencias entre las distintas dosificaciones, en términos de consumo de energía, son despreciables. Por otra parte, si bien el transporte de los materiales es muy importante en el LCA, ya que todos los materiales empleados, a excepción del agua, han sido transportados de distintas partes de España, no se incluyó en este análisis general, ya que este parámetro es variable, y dependerá de la ubicación final del obrador.

La unidad funcional se definió en 1 t de material y 1 MPa de resistencia a compresión. Se tuvo en cuenta que las distintas dosificaciones tuvieron diferentes resistencias mecánicas y por tanto, no son directamente comparables. Para garantizar su integridad, los ARs tienen que soportar el ataque químico y las fuerzas ejercidas por el mar, como corrientes marinas, oleajes y presión hidrostática, por lo que, si las resistencias mecánicas de los morteros llegasen a ser bajas, sería necesario disponer de mayor sección en la estructura, en comparación con los morteros que tuviesen mayor resistencia mecánica para soportar las mismas solicitaciones. Por este motivo, los resultados se han dividido por la resistencia a compresión de las mezclas, calculando así los impactos ambientales por t y MPa, considerando que una mayor resistencia a compresión implica mayor durabilidad.

Se definieron dos variantes de unidad funcional, en las cuales:

1) En la dosificación\_1, para la elección de las 2 mejores dosificaciones para elaborar los ARs, se empleó el promedio de las resistencias mecánicas con 3 meses de inmersión de las "probetas impresas en 3D de socios".

2) En la dosificación\_3 y dosificación\_2, con el fin de identificar la mezcla con las mejores características evaluadas, se emplearon las resistencias mecánicas a 28 y 91 días de las probetas moldeadas curadas en agua de grifo (WC).

Una vez definidos el objetivo y el alcance del análisis, el siguiente paso fue la creación de una base de datos coherente mediante la recopilación y cuantificación de las entradas y salidas asociadas a la unidad funcional. En este sentido, se empleó la base de datos GaBi V9.1 para la mayoría de los procesos de producción: electricidad, combustible fósil, cemento, S.P., agua, M.S. y NaOH. El conjunto de datos utilizado para cada proceso se muestra en la Tabla 3-11. Como el M.S. se produce al mismo tiempo que las aleaciones de ferrosilicio (FeSi) (producto principal), se utiliza el conjunto de datos de la producción de FeSi de la base de datos de GaBi pero aplicando una asignación económica [177], por lo que el impacto ambiental se dividió entre el producto primario y el subproducto, en este caso el M.S. [177]. En cuanto a la combustión en los equipos industriales, se utilizó el conjunto de datos de la base de datos del LCI de Estados Unidos [178].

Tabla 3-11. Conjunto de datos GaBi V9.1 para el LCA.

Material/process	Dataset
Electricity	EU-28: Electricity grid mix.
Fossil fuel	EU-28: Diesel mix at filling station
Cement	EU-28: Cement (CEM III 32.5) (EN 15804 A1-A3)
S.P.	DE: Concrete admixtures-plasticizer and s.p. (DBC) (A1-A3)
Water	EU-28: Tap water from surface water
M.S.	GLO: Ferro silicon mix (90%Si)
NaOH	EU-28: Sodium hydroxide mix (100%)

La Tabla 3-12 presenta una estimación de electricidad y combustible que se consume en la producción de áridos naturales (*limestone*), *kaolin*, áridos reciclados (*glass, seashells and ceramic*) y N.S., incluyendo la fuente de estos datos.

El LCI de cada material se calculó en GaBi V9.1 sumando los procesos previos de producción de electricidad y combustible. En lo que respecta al F.A., como se considera un material de desecho resultante de la producción de electricidad en las centrales térmicas a base de carbón, no se consideró ninguna carga medioambiental. Sin embargo, para su uso en morteros de cemento/geopolímeros

es necesario un procesamiento posterior, que implica el consumo de energía durante su recogida, molienda y secado. Como no se dispone del consumo energético de los procesos implicados, a modo de aproximación, en esta tesis se consideró el factor de emisión propuesto por Turner et al. [179].

Tabla 3-12. Fuentes del inventario del LCA.

Material/process	Source
Natural aggregates and kaolin	Electricity: 19.1 MJ/ton Diesel*: 22.1 MJ/ton Average from [180], [181], [182], [183], [184], [185], [186], [187], [188], [189]
Recycled aggregates	Electricity: 0.67 MJ/ton Diesel*: 27.7 MJ/ton [190]
N.S.	Electricity: 5700 MJ/ton [191]

\* Diesel combusted in industrial equipment

Para transformar los recursos consumidos y las emisiones detectadas durante la fase de inventario en impactos, se seleccionó el método de caracterización CML 2001 (actualizado en enero 2016). Este método, desarrollado por la Universidad de Leiden, es el recomendado en la norma EN 15804-2012 [192] relativa a las reglas de la Declaración Ambiental de Producto para los productos de construcción. Los impactos de categoría analizados por este método se muestran en la Tabla 3-13.

Tabla 3-13. Categorías medioambientales CML 2001 (enero de 2016).

Abbreviation	Categories name	Unit
ADP elements	Abiotic Depletion (elements)	kg.Sb.eq
ADP fossil	Abiotic Depletion (fossil)	MJ
AP	Acidification Potential	kg.SO <sub>2</sub> .eq
EP	Eutrophication Potential	kg.Phosphate.eq
FAETP	Freshwater Aquatic Ecotoxicity Pot.	kg.DCB.eq
GWP	Global Warming Potential	kg.CO <sub>2</sub> .eq
HTP	Human Toxicity Potential	kg.DCB.eq
MAETP	Marine Aquatic Ecotoxicity Pot.	kg.DCB.eq
ODP	Ozone Layer Depletion Potential	kg.R11.eq
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential	kg.Ethene.eq
TETP	Terrestrial Ecotoxicity Potential	kg.DCB.eq

Sin embargo, como la inclusión de los resultados del LCA en el análisis MCDM requiere el cálculo de una única puntuación que represente el impacto medioambiental de cada material, se llevaron a cabo dos pasos adicionales: la normalización y la ponderación. La normalización permite transformar todas las

categorías medioambientales en una unidad común dividiendo las puntuaciones calculadas por una puntuación de situación de referencia. En esta tesis, la normalización se hizo respecto a la resistencia a compresión.

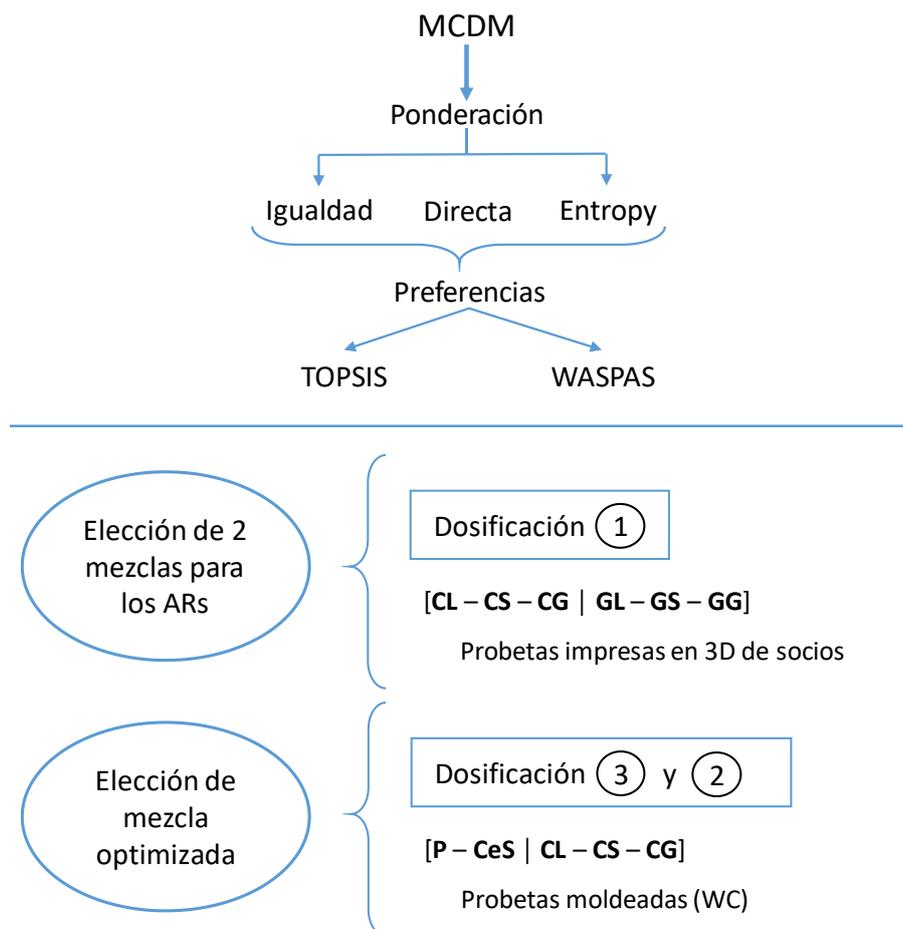
Para la ponderación, se seleccionó el impacto producido por los 28 Estados miembros de la Unión Europea en el año 2000. La ponderación permite considerar la relevancia de cada impacto ya que no todos los países se enfrentan a los mismos problemas ambientales y no todos los impactos producen el mismo efecto en el ser vivo. Como no se puede seguir ninguna base científica para decidir el peso de cada impacto, se aplicaron los factores de ponderación indicados en la Tabla 3-14 antes de sumar todos los impactos. Estos factores se obtuvieron haciendo una media entre los diferentes valores propuestos por la EPA, BEES NOGEPa y BREE [193].

Tabla 3-14. Factores de ponderación aplicados a los resultados del LCA.

Impacts	Weighting
Abiotic Depletion (elements)	8.0
Abiotic Depletion (fossil)	7.7
Acidification Potential	6.3
Eutrophication Potential	8.7
Freshwater Aquatic Ecotoxicity Pot.	4.2
Global Warming Potential	27.8
Human Toxicity Potential	14.5
Marine Aquatic Ecotoxicity Pot.	4.8
Ozone Layer Depletion Potential	7.4
Photochemical Ozone Creation Potential	6.6
Terrestrial Ecotoxicity Potential	4.0

### 3.9. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM)

El análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (*Multi-Criteria Decision-Making analysis – MCDM*) se llevó adelante en dos fases. La primera de ellas, incluyó a los morteros de cemento y de geopolímero (dosificación\_1) para la elección de las dos mejores alternativas a emplear en la fabricación de los ARs. En la segunda fase se incluyó a los morteros de cemento (dosificación\_2) y a los morteros Ce (dosificación\_3) para identificar las mejores mezclas optimizadas.



### 3.9.1. Ponderación de los criterios

LCA, costo de los materiales, imprimibilidad y biorreceptividad fueron los cuatro criterios principales considerados en el análisis MCDM para la dosificación\_1; en tanto que para la dosificación\_3 y dosificación\_2 no se consideró la biorreceptividad, por no ser este criterio evaluado para estas dosificaciones. La resistencia mecánica se consideró dentro de los criterios en forma indirecta, incluyéndose la resistencia a compresión de los morteros en el LCA y en el costo de los materiales en forma normalizada.

Se contemplaron tres escenarios diferentes para la obtención de criterios. En el primer escenario, todos los criterios se asignaron con la misma ponderación para dar la misma importancia a cada uno (igualdad). En el segundo escenario, la asignación de pesos se realizó en forma directa, y consistió en un conjunto de cuestionarios que fueron respondidos por catorce miembros del Grupo GITECO. Finalmente, en el tercer escenario, se propuso el *Entropy method* como

ponderación objetiva de los criterios, en el que no es necesaria la participación de los encuestados. El mismo se explica a continuación.

## Entropy method

El método de ponderación objetiva de la entropía se basa por completo en datos no sesgados y, por tanto, es capaz de superar las deficiencias de los enfoques de ponderación subjetiva [194]. Este método es eficaz para medir el "poder emisor" o la cantidad de información válida que proporcionan los datos [195]. No obstante, este método conviene aplicarlo con una cierta precaución cuando se mezclan criterios cuantitativos con criterios semicuantitativos (criterios que se miden con escalas categóricas, p.ej. de 1 a 3, como es el caso de la calificación cualitativa de imprimibilidad). Ello es debido a que el *Entropy Method* va a tender a dar más puntuación a aquellos criterios con mayor disparidad entre sus valoraciones, y éste suele ser el caso de criterios semicuantitativos. El proceso esencial del método de ponderación objetiva de la entropía se describe en los siguientes pasos:

Paso 1. Establecer la matriz estándar de toma de decisiones que posee  $m$  alternativas evaluadas y  $n$  criterios para cada alternativa:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Donde  $x_{ij}$  es el valor evaluado de la  $i$ -ésima alternativa en el  $j$ -ésimo criterio;  $i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$ .

Paso 2. Normalizar la matriz de decisión estándar mediante la siguiente ecuación:

$$f_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{j=1}^n x_{ij}} \quad (3.9)$$

Donde,  $f_{ij}$  es el valor normalizado de los datos de la matriz de decisión estándar.

Paso 3. Calcular los valores de *normalized Entropy* mediante la siguiente fórmula:

$$E_j = -k \sum_{i=1}^m f_{ij} \ln f_{ij} \quad (3.10)$$

En la que  $k = 1/\ln(m)$

Paso 4. Calcular el *Entropy objective weight* ( $w_j$ ) como sigue:

$$w_j = \frac{1 - E_j}{\sum_{j=1}^n (1 - E_j)} \quad (3.11)$$

Donde,  $\sum_{j=1}^n w_j = 1$

### 3.9.2. Clasificación de preferencias

En esta tesis se eligieron dos metodologías MCDM designadas como TOPSIS (*Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution*) y WASPAS (*Weighted Aggregates Sum Product Assessment*) para establecer un índice unificado que pudiera clasificar las alternativas y seleccionar las óptimas.

#### TOPSIS method

Este método propuesto por Hwang y Yoon [196] en 1981 clasifica las alternativas calculando la distancia geométrica euclidiana de cada alternativa. Así, la alternativa más adecuada es la que tiene la menor distancia a la solución ideal positiva y la mayor distancia a la solución ideal negativa. Los pasos para llevar a cabo el *TOPSIS method* se describen a continuación.

Paso 1. Establecer la matriz de decisión estándar  $X = [x_{ij}]$  donde  $x_{ij}$  es el valor evaluado de la  $i$ -ésima alternativa en el  $j$ -ésimo criterio;  $i = 1, 2, \dots, m$ ;  $j = 1, 2, \dots, n$ .

Paso 2. Normalizar la matriz de decisión estándar ( $r_{ij}$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m x_{ij}^2}}, (i = 1, 2, \dots, m ; j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.12)$$

Paso 3. Calcular la matriz de decisión normalizada ponderada  $V = [v_{ij}]$  multiplicando la matriz de decisión normalizada con los pesos ( $w_j$ ) determinados en la sección anterior de la siguiente manera.

$$v_{ij} = r_{ij}w_j, (i = 1, 2, \dots, m ; j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.13)$$

Paso 4. Determinar las soluciones ideales positivas y negativas utilizando la ecuación 3.14 y la ecuación 3.15, respectivamente. Donde  $K$  se asocia a los criterios de beneficio y  $K'$  a los criterios de no beneficio o costo.

$$\{V_1^+, \dots, V_n^+\} = \{(MAX_i v_{ij} | j \in K)(MIN_i v_{ij} | j \in K')\} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (3.14)$$

$$\{V_1^-, \dots, V_n^-\} = \{(MIN_i v_{ij} | j \in K)(MAX_i v_{ij} | j \in K')\} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (3.15)$$

Paso 5. Las distancias de separación de las soluciones ideales positivas y negativas se calculan utilizando las ecuaciones 3.16 y 3.17, respectivamente.

$$S_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^+)^2}, \quad (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.16)$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2}, \quad (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.17)$$

Donde  $S_i^+$  y  $S_i^-$  son las distancias de desviación de las soluciones ideales positivas y negativas, respectivamente.

Paso 6. Determinar el *relative Closeness Coefficient* – CC de la solución ideal:

$$CC = \frac{S_i^-}{S_i^+ + S_i^-}, \quad (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.18)$$

Los valores de CC se sitúan entre 0 y 1. Cuanto mayor sea el valor de CC, mejor será la evaluación de las alternativas.

## WASPAS method

*WASPAS method*, introducido por Zavadskas et al. [197,198] en 2012, es un análisis MCDM robusto que combina dos enfoques MCDM diferentes conocidos en la literatura como *Weighted Sum Model* (WSM) y *Weighted Product Model* (WPM). En los siguientes pasos se describe el procedimiento del método.

Paso 1. De forma similar a TOPSIS, se construye la matriz de decisión estándar  $X = [x_{ij}]$ . Donde  $x_{ij}$  es el valor de rendimiento de la  $i$ -ésima alternativa en el  $j$ -ésimo criterio;  $i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$ .

**Paso 2.** Normalizar la matriz de decisión estándar en función de si los datos son beneficiosos (valor más alto deseable) o no beneficiosos (valor más bajo deseable).

$$\bar{x}_{ij} = \frac{x_{ij}}{\max_i x_{ij}}, \text{ for beneficial criteria} \quad (3.19)$$

$$\bar{x}_{ij} = \frac{\min_i x_{ij}}{x_{ij}}, \text{ for non - beneficial criteria} \quad (3.20)$$

**Paso 3.** Calcular la matriz de decisión normalizada ponderada según WSM y WPM utilizando las ecuaciones 3.21 y 3.22, respectivamente.

$$WSM = \sum_{j=1}^n \bar{x}_{ij} \cdot w_j \quad (3.21)$$

$$WPM = \prod_{j=1}^n (\bar{x}_{ij})^{w_j} \quad (3.22)$$

Donde  $w_j$  es el peso asignado a cada criterio.

**Paso 4.** Aplicar un criterio generalizado conjunto ( $\lambda$ ) para combinar los métodos WSM y WPM mediante la ecuación 3.23.

$$JPS = \lambda \cdot WSM + (1 - \lambda) \cdot WPM \quad (3.23)$$

Donde JPS es el valor de la puntuación conjunta de rendimiento (*Joint Performance Score*) para cada alternativa. Los valores de  $\lambda$  varían de 0 a 1. Cuando  $\lambda$  toma el valor 1, la clasificación se realiza según WSM mientras que cuando  $\lambda$  toma el valor 0, WPM rige la clasificación. Para dar la misma importancia a WSM y a WPM, se suele aplicar un valor de  $\lambda$  igual a 0,5.

## 3.10. Arrecifes artificiales impresos en 3D

Este apartado describe las características del equipo de impresión 3D empleado en esta tesis y la metodología de impresión que se utilizó para elaborar los ARs.

### 3.10.1. Equipo de impresión 3D empleado

El equipo de impresión empleado en esta tesis corresponde a una impresora 3D tipo delta de deposición por capa o EMS (Figura 3-20a), cuyo volumen máximo de impresión es de 1 m de diámetro y 1 m de altura. La impresora consta de una consola desde la cual se opera el equipo y en donde se introduce el archivo del objeto a imprimir mediante tarjeta SD. La impresión en 3D de los objetos se materializa a través del cabezal de impresión (Figura 3-20b), el cual se sostiene por los tres brazos del sistema delta, los cuales además, realizan los movimientos de desplazamiento mediante tres motores paso a paso dispuestos uno en cada brazo.



Figura 3-20. (a) Impresora 3D tipo delta. (b) Cabezal de impresión. (c) Piezas del cabezal: motor con tornillo sin fin, tolva y boquilla.

El cabezal se compone de tres piezas básicas: boquilla de impresión, tolva y motor con tornillo sin fin (Figura 3-20c). La boquilla tiene un diámetro de 20 mm y es por

donde se extrude el material que se imprime. En la tolva se vierte el mortero a imprimir, la cual actúa, además, como depósito temporal. El motor con tornillo sin fin es un motor paso a paso que tiene la función de transportar el mortero que se deposita en la tolva hasta la boquilla de impresión para ser extruido.

El cabezal de impresión alcanza una velocidad de hasta 300 mm/s, pero en esta tesis, por rendimiento de extrusión, se empleó siempre una velocidad de 100 mm/s para imprimir tanto las placas como los arrecifes. El tornillo sin fin tiene una capacidad de hasta 400 RPM, aunque se empleó un rango comprendido entre 150 y 300 RPM, dependiendo de la consistencia de los morteros. La altura de la capa de impresión se estableció en 8 mm para todos los casos.

### 3.10.2. Diseño de los ARs y metodología de impresión

Los ARs impresos en 3D se basaron en 2 formas globales, aleatoria y cúbica (*Random and Cubic*) y dos tipos de irregularidades externas, voladizos pequeños y voladizos grandes (*Small overhangs and Big overhangs*) (Figura 3-21). Esto fue así para poder identificar si el cambio de forma e irregularidades influía en la atracción y desarrollo de vida marina en dichos objetos. Además, se realizó un bloque de control, el cual consistió en un cubo macizo con acabado en impresión 3D en dos de sus caras verticales y con acabado liso en las restantes dos, en tanto que la cara superior tenía mitad en impresión 3D y mitad con acabado liso.

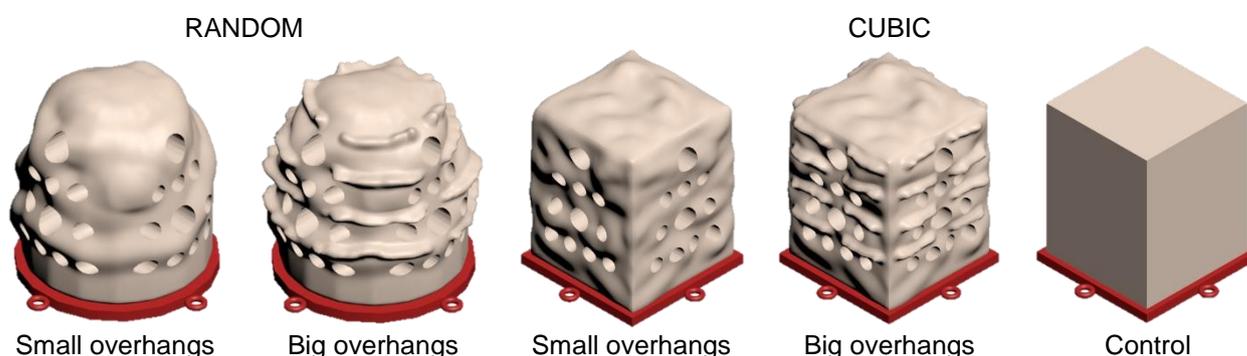


Figura 3-21. Modelos digitales de ARs.

Los cambios de textura fueron para identificar si una textura rugosa, como la obtenida con impresión 3D, otorga una mayor atracción y desarrollo de la vida marina en contraste con una textura lisa, la cual se asemeja a bloques elaborados

mediante moldes. El tamaño de los ARs estuvo determinado por el diámetro y altura máxima que permitía la impresora.

Para los cuatro modelos de ARs se definió un patrón idéntico de huecos, el cual consistió en 4 filas de agujeros en cada una de las cuatro caras verticales (Figura 3-22), configuración que se parametrizó para todos los modelos. De abajo hacia arriba, la primera fila tiene 4 agujeros de 80 mm de diámetro, la segunda fila tiene 3 agujeros (2 laterales de 80 mm de diámetro y uno central de 120 mm de diámetro), la tercera fila tiene 3 agujeros también, todos de 80 mm de diámetro y la cuarta y última fila tiene un único agujero de 120 mm de diámetro. Algunos de estos agujeros son túneles continuos (curvos o rectos), mientras que otros no tienen salida. La definición de los tamaños y tipos de agujeros, al igual que las formas e irregularidades de los ARs, fue algo consensuado con los biólogos marinos que están involucrados en el proyecto 3DPARE.

Los ARs se imprimieron en 3D con dos tipos de morteros, los cuales fueron escogidos como los óptimos en el análisis MCDM, y se fabricaron para cada uno de los cuatro países que conforman el proyecto 3DPARE (España, Francia, Portugal y Reino Unido). En total se fabricaron 36 ARs (4 localizaciones × 9 bloques) cuyo fin fue sumergirlos en las costas de cada uno de los países y estudiar, con un enfoque sistemático, la influencia de los materiales y las formas en la biocolonización durante un período de 2 años como mínimo.

Debido a que los ARs presentaban agujeros y voladizos, se planteó una metodología de fabricación híbrida entre EMS y PBS. El método consistió en trabajar con dos materiales, uno correspondiente al mortero que conformó los ARs y otro de relleno. De este modo, a medida que se avanzaba con la impresión, se iba colocando el material de relleno, el cual aseguraba tener siempre una superficie sobre la cual imprimir. Este material de relleno fue arena de sílice [1-2 mm]. Además, a modo de encofrado exterior y embalaje para su posterior transporte al Reino Unido, Francia y Portugal, se emplearon cercos de madera de 20 cm de altura que se iban colocando en forma progresiva a medida que se avanzaba con la impresión (Figura 3-23).

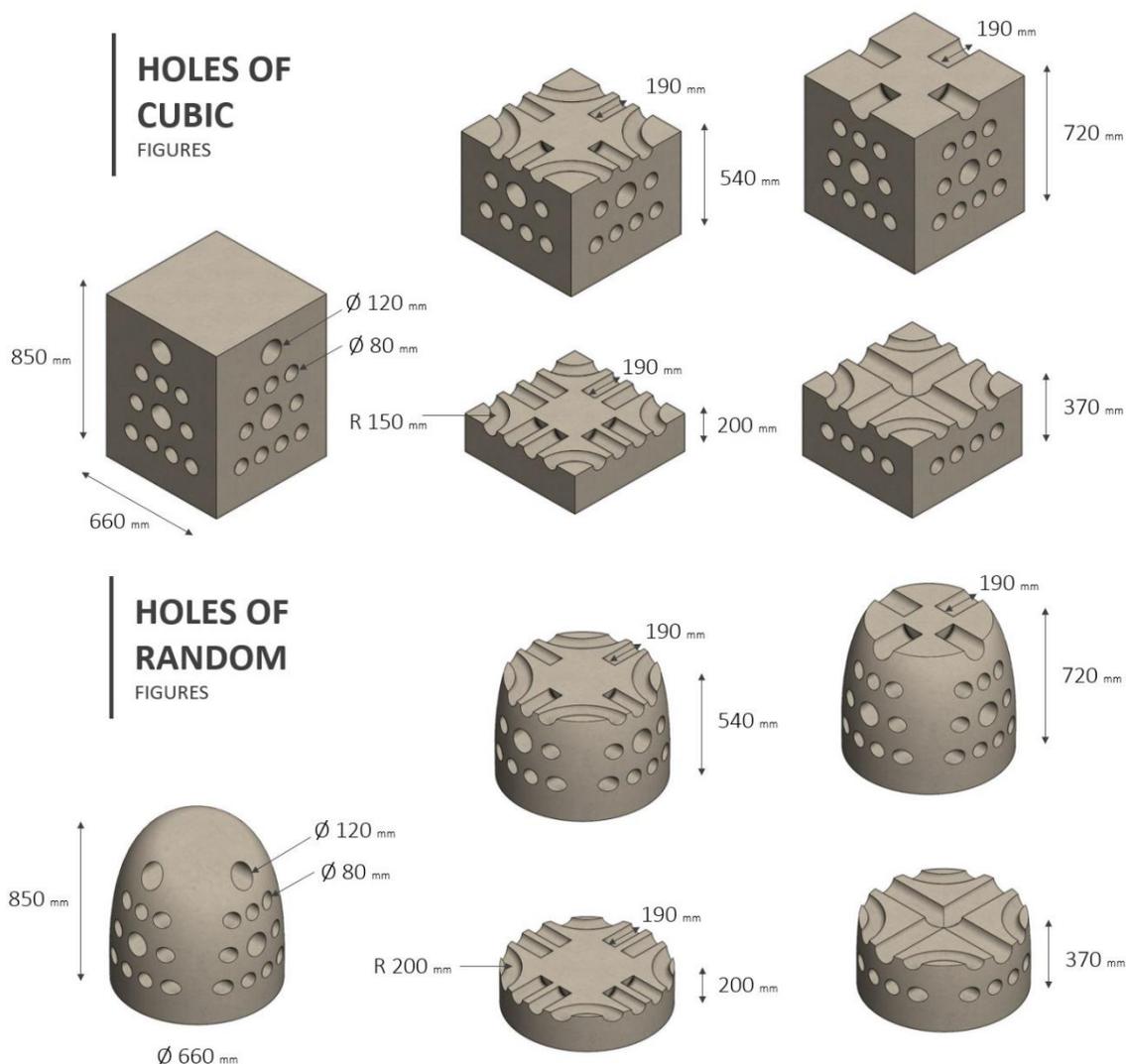


Figura 3-22. Tamaño de los ARs y distribución de huecos.

Por motivos de tiempo, la impresora 3D se programó para imprimir únicamente el contorno de los ARs con dos cordones de espesor; en tanto que el interior, a medida que se avanzaba con la impresión, se fue rellenando con el mismo mortero empleado en los contornos. Del mismo modo, a medida que se avanzaba, se iba colocando y nivelando la arena de relleno para tener disponible en todo momento una base de impresión (Figura 3-24). Con esta metodología, se logró realizar cada uno de los ARs en un tiempo promedio de 6,5 h., sin parar el proceso de impresión en ningún momento, evitando así la generación de juntas frías en el mortero.

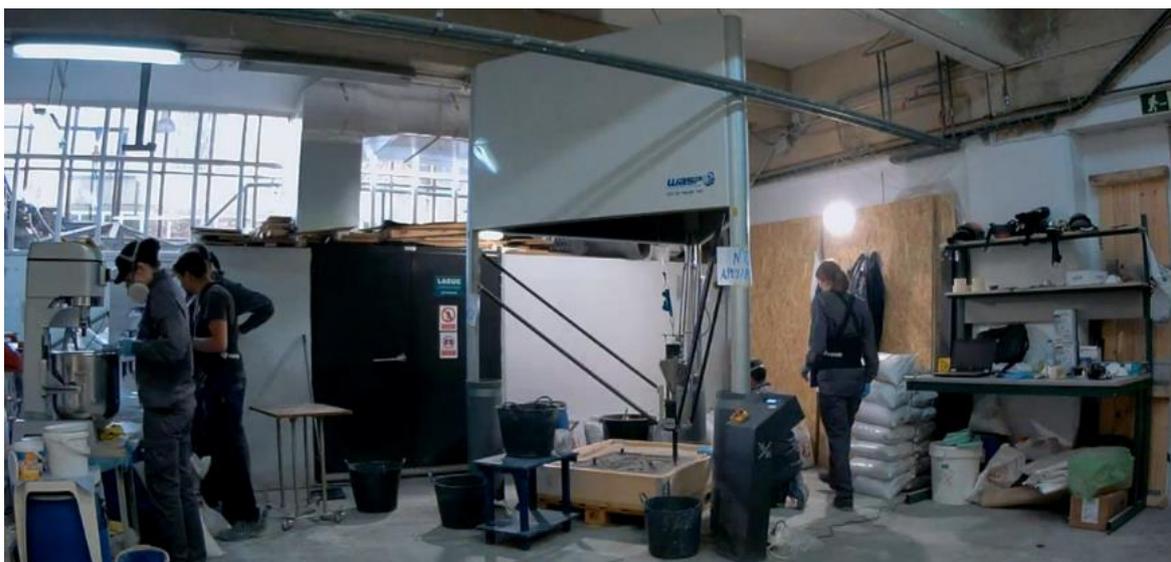


Figura 3-23. Secuencia de avance en la fabricación de los ARs.



Figura 3-24. Impresión de ARs. Secuencia correspondiente con las filas de agujeros.

La elaboración de las mezclas se realizó con dos mezcladoras planetarias como las descritas en el apartado [3.2.2](#). El proceso consistió en pesar el material para las distintas amasadas el día previo a la impresión de los bloques de ARs. El día de impresión, las mezcladoras se emplearon de forma alterna o en paralelo, dependiendo de la demanda de mortero. En promedio, se realizaron 55 amasadas

por cada bloque de ARs impreso, con un peso aproximado de 15 kg cada una, por lo que las piezas de ARs resultaron con unos 825 kg cada una en estado fresco.

Como base de impresión se emplearon pallets, los cuales sirvieron para poder mover las piezas de ARs sin tener que manipularlas directamente (Figura 3-25a). Sobre los pallets se dispusieron tablas de madera como base de impresión, que generaron una superficie continua evitando la pérdida de arena (Figura 3-25b). Previo a la impresión, se colocaba una placa de acero sobre los pallets, y sobre éstos se imprimían los ARs (Figura 3-25). Estas placas pesaban 200 kg cada una y contaban con 4 hierros que quedaban empotrados en el mortero, garantizando así la unión entre ambos. La función de las placas de acero era otorgar mayor peso a los ARs, ya que en las simulaciones numéricas que se realizaron había posibilidad de arrastre por las corrientes marinas. Este trabajo de simulación no se detalla en la tesis, pero es explicado por Yoris et al. [199]. Además, las placas de acero disponían de 4 cáncamos distribuidos a 90°, desde los cuales se engancharon las eslingas para mover los ARs y proceder a su inmersión.

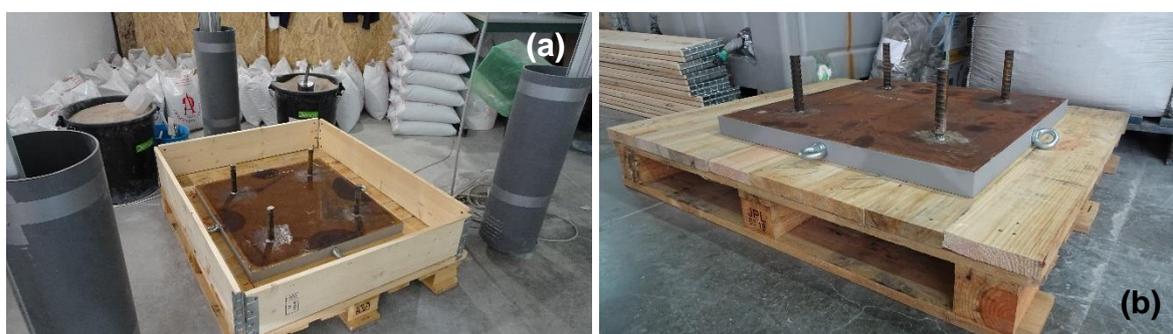


Figura 3-25. (a) Pallet con placa de acero dispuesto para comenzar la impresión. (b) Pallet con tablas de madera y placa de acero.

La cantidad de material empleado para la fabricación de los ARs fue tal, que se necesitó contar con una tolva para el cemento y una gran cantidad de sacas para el resto de materiales, además de los elementos complementarios como pallets, cercos y placas de acero (Figura 3-26). Todo ello demandó una importante logística de almacenamiento y disponibilidad de espacio para el material que se iba pesando y para los ARs fabricados, por lo que la provisión de materiales se planteó por etapas, al igual que el traslado de los ARs a sus respectivos lugares de inmersión.



Figura 3-26. Materiales empleados para la impresión de los ARs.

### 3.10.3. Instalación y monitorización de los ARs

En el diseño y proceso de fabricación de los ARs se tuvieron en cuenta también cuestiones relacionadas tanto con el envío como con la inmersión de los mismos. En este sentido, para garantizar que las unidades de los ARs no sufrieran daño durante el transporte, una vez finalizada la impresión de los ARs, las piezas se conservaron con sus respectivos cercos y arena de relleno y se cerraron con una tapa de madera conformando cajas precintadas. La desventaja de este procedimiento fue que aumentó el peso de las unidades de ARs, llegando a pesar en torno a los 2100 kg, lo cual, a su vez, aumentó levemente el costo de envío, aunque dicho costo está más relacionado con el volumen, el cual se mantenía igual con los ARs protegidos o sin proteger. Por el elevado peso de las unidades, los ARs dentro del laboratorio se transportaron mediante carretilla hidráulica manual.

En cuanto al despliegue para sumergir los ARs en el mar, se consideró la utilización de 4 eslingas que se sujetaron a los 4 cáncamos de las placas de acero inferiores con las que contaba cada uno de los ARs. Esta disposición se tuvo en cuenta en el diseño de las unidades, de tal modo que las eslingas no pudieran romper ninguno

de los voladizos, por lo que en las zonas de contacto entre las eslingas y los ARs no se dispusieron voladizos (Figura 3-27).



Figura 3-27. Despliegue de los ARs durante la inmersión en el mar.

El traslado de los ARs a los distintos sitios de inmersión se realizó en camiones, los cuales fueron cargados mediante carretilla elevadora hidráulica. Una vez llegados a destino, se desmontaron las cajas y se retiró la arena de relleno, dejando así los ARs al descubierto. Tanto las tapas de madera, los cercos de madera y la arena de relleno podían ser recuperados para ser empleados en otros usos.

Con los ARs descubiertos, se procedió a cargarlos en una embarcación que los trasladó luego hasta las respectivas ubicaciones de fondeo. La inmersión de todos los ARs se llevó adelante mediante un brazo hidráulico y eslingas enganchadas de los cáncamos dispuestos en las placas de acero. Además, un grupo de buzos profesionales guió a los ARs bajo el agua para asegurar su disposición en los puntos preestablecidos. La Figura 3-28, a modo de resumen, muestra una secuencia de fotos del traslado hasta la inmersión de los ARs.

La evolución en la atracción de vida marina de los ARs se llevó adelante mediante campañas de monitorización que fueron realizadas por otras instituciones. En dichas campañas, empleando distintos métodos, se llevó adelante el registro y evaluación tanto de flora como fauna marina. En esta tesis sólo se darán a conocer los resultados del número de especies contabilizadas en los ARs, los cuales se contrastan con la monitorización de otros sitios artificiales y naturales del entorno.



Figura 3-28. Secuencia de traslado e inmersión de los ARs.

# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS Y ANÁLISIS**



Los materiales empleados en las distintas dosificaciones se caracterizaron físicamente mediante ensayos de granulometría, densidades y absorción; y químicamente mediante difracción de rayos X, espectrometría de fluorescencia de rayos X y pérdida por calcinación.

Los morteros elaborados, tanto impresos en 3D como moldeados, se caracterizaron físicamente mediante ensayos de densidades, absorción y porosidad; así como determinación del avance del frente de carbonatación hasta los 36 meses de edad en morteros de cemento y de geopolímero.

Las propiedades mecánicas, flexión y compresión, se evaluaron en probetas prismáticas de 4 × 4 × 16 cm a diferentes edades, desde 1 día a 2 años. Los morteros de cemento y de geopolímero se evaluaron en probetas impresas en 3D y moldeadas con exposición directa en mar y en ambiente de laboratorio con distintos tipos de exposición y curado. En tanto que los morteros de cemento con polvo cerámico se expusieron en agua en ambiente de laboratorio. Además de evaluar la evolución de las resistencias mecánicas en distintas condiciones de curado y exposición, se realizaron comparaciones entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas, y entre probetas impresas en 3D con distintas direcciones de carga.

Los costos de los materiales que componen las distintas dosificaciones fueron analizados y normalizados por tonelada y MPa de resistencia a compresión. En los morteros de cemento y de geopolímero, los costos se normalizaron con las resistencias a compresión correspondientes a las probetas impresas en 3D y sumergidas en el mar con un tiempo de 3 meses de inmersión. En tanto que en los morteros de cemento con polvo cerámico, los costos se normalizaron con las resistencias a compresión de las probetas moldeadas a las edades de 28 días y 91 días.

En los morteros de cemento y de geopolímero impresos en 3D que se sumergieron en el mar, se realizaron determinaciones de biorreceptividad para evaluar la captación de vida marina de cada uno de estos morteros. Se muestran resultados a 3 meses de inmersión correspondientes a todos los puntos de inmersión del

proyecto 3DPARE, y los resultados desde 1 mes hasta 24 meses de inmersión correspondiente al punto de inmersión de España.

La imprimibilidad se evaluó en morteros en estado fresco mediante análisis cualitativo visual, análisis cuantitativo mediante reómetro rotacional (ambos análisis en morteros de cemento, de geopolímero y de cemento con polvo cerámico) y prueba de edificabilidad (en morteros de cemento con polvo cerámico).

Como unidad funcional en el LCA, se definió 1 t de material y 1 MPa de resistencia a compresión. Se realizó un LCA considerando las resistencias medias de los morteros de cemento y de geopolímero impresos en 3D sumergidos en el mar, correspondientes a todos los socios del proyecto 3DPARE. Otro LCA fue realizado para los morteros de cemento con polvo cerámico empleando las resistencias a compresión a 28 días y 91 días de edad.

Para elegir las mejores dosificaciones de morteros de cemento y de geopolímero para ser empleadas en la elaboración de los ARs, se hizo un ranking mediante MCDM. Para ello se tuvieron en cuenta: el análisis cualitativo de imprimibilidad, los datos promedios de biorreceptividad a los 3 meses de inmersión, los costos normalizados y el LCA; en los dos últimos se consideraron las resistencias medias de las probetas impresas correspondientes a todos los socios del proyecto 3DPARE a los 3 meses de inmersión. Para determinar el mortero optimizado, en el análisis se consideraron los morteros de cemento y de cemento con polvo cerámico, y se tuvieron en cuenta: el análisis cualitativo de imprimibilidad, los costos normalizados y el LCA, en los dos últimos se consideraron las resistencias a compresión de probetas moldeadas a 28 días y 91 días de edad.

Finalmente se muestran los ARs impresos en 3D, se comenta sobre la cantidad de materiales empleados en la elaboración de los mismos y se hace una breve reseña sobre el estado de los ARs luego de unos meses de inmersión.

## 4.1. Caracterización de materiales

En la Figura 4-1 se muestran las granulometrías de las arenas y adiciones empleados en las mezclas de las distintas dosificaciones analizadas y en la Figura 4-2 se muestran los materiales sólidos empleados en dichas dosificaciones.

Las arenas, *limestone*, *seashells* y *glass*, tuvieron un contenido de material fino inferior a 63  $\mu\text{m}$  de 14.8%, 19.7% y 9.9%, respectivamente. El mayor contenido de material fino en las arenas *seashells*, respecto a las otras arenas, se consideró uno de los responsables de la mayor demanda de agua y activador en las mezclas CS y GS respectivamente, para lograr que las mismas fueran imprimibles.

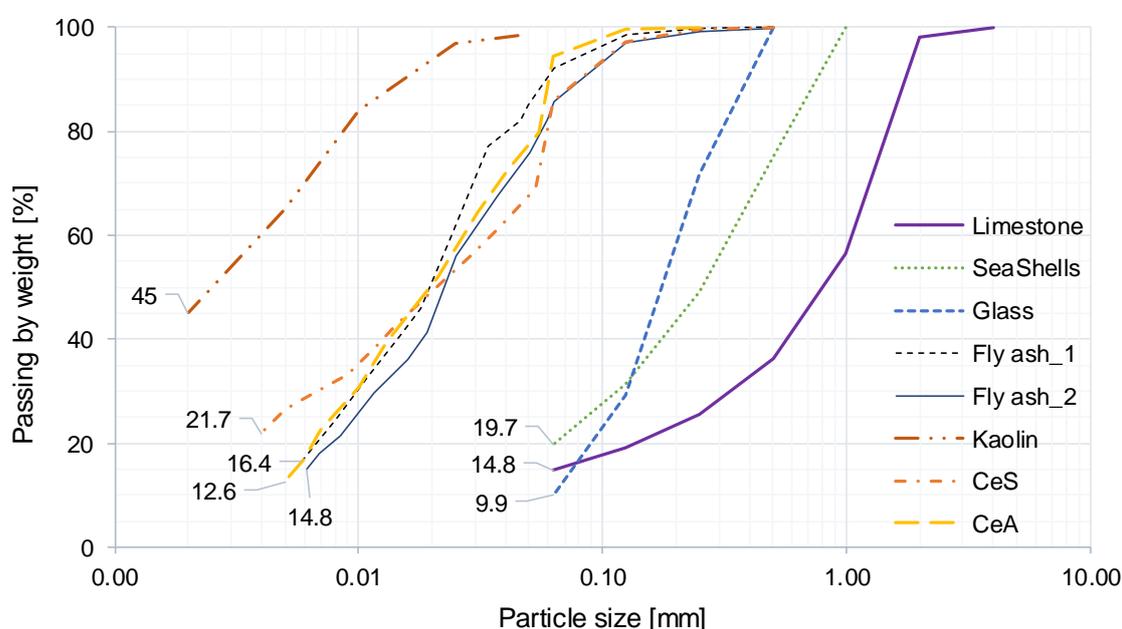


Figura 4-1. Granulometría de arenas y adiciones.

Las adiciones, F.A.\_1, F.A.\_2, CeS y CeA, estuvieron comprendidas en una misma franja granulométrica y tuvieron un contenido de entre 12.6% y 21.7% de partículas inferiores a entre 4  $\mu\text{m}$  y 6  $\mu\text{m}$ . El *kaolin*, por su parte, tuvo tamaños de partículas muy pequeñas, siendo el 45% de ellas inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Al incorporar este material se generó mayor demanda de agua en las mezclas, otorgando a su vez mayor plasticidad y estabilidad de forma. En las mezclas analizadas, el *kaolin* se utilizó en muy bajas proporciones, en torno al 1%, ya que si se aumentaba el contenido, las mezclas quedaban muy pastosas y sin fluidez.



Figura 4-2. Materiales sólidos empleados en las dosificaciones.

La presencia de *kaolin* en las mezclas actuó como modificador reológico. En su trabajo de investigación, Aydin et al. [85] emplearon nano-montmorillonita como modificador reológico. Esta arcilla mejoró la reología de la mezcla al interactuar con la fase acuosa y mejoró la densidad de empaquetamiento; sin embargo, un aumento en la dosis de esta arcilla superior al 1% en peso de los componentes de la mezcla, provocó aglomeración y reducción de sus efectos de mejora en las propiedades tixotrópicas. En esta tesis no se realizó un estudio sobre la influencia del *kaolin* en las propiedades de la mezcla, pero se hicieron pruebas preliminares en la que se encontraron los mismos comportamientos descritos por Aydin et al.

En la Tabla 4-1 se muestran los resultados de densidades y absorción de las arenas y adiciones. Las densidades aparentes ( $\rho_a$ ) de *limestone* y *seashells* fueron similares, en tanto que la de *glass* fue en torno a 200 kg/m<sup>3</sup> menos que *limestone* y *seashells*. En la arena *seashells* la absorción (*WA*) no se pudo determinar, ya que incluso con la muestra completamente seca, al momento de quitar el cono, el material conservó completamente la forma y no colapsó en ninguna parte (Figura 4-3b). Este comportamiento se atribuyó a la naturaleza lajosa y alargada de las partículas de arena *seashells*, como se puede ver en la imagen correspondiente de la Figura 4-2. Por su parte, la absorción para las demás arenas fue menor al 1%.

Tabla 4-1. Densidades y absorción de las arenas y adiciones.

	$\rho_a$ [kg/m <sup>3</sup> ]	<i>WA</i> [%]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_b$ [kg/m <sup>3</sup> ]
Limestone	2706	0.7%		1526
SeaShells	2716	-		1071
Glass	2504	0.1%		1102
Cem III/B			2914	845
F.A._1			2252	1010
F.A._2			2157	999
Kaolin			2541	465
CeS			2680	840
CeA			2498	825

Note:  $\rho_a$ : Apparent density of the sand particles. *WA*: Absorption of sands.  $\rho$ : Real density of additions.  $\rho_b$ : Apparent dry density.

Las densidades reales ( $\rho$ ) del F.A.\_1 y F.A.\_2 difirieron en torno a 100 kg/m<sup>3</sup>, siendo mayores en el primer caso. Del mismo modo, las densidades reales de CeS y CeA difirieron en torno a 180 kg/m<sup>3</sup>, siendo mayores para CeS.



Figura 4-3. Determinación de absorción de (a) *Limestone*, (b) *Seashells* y (c) *Glass*.

Las densidades aparentes ( $\rho_b$ ) se determinaron para conocer el volumen ocupado por los distintos materiales, aunque en todos los casos, las dosificaciones se hicieron por peso. El *kaolin* tuvo  $\rho_b$  muy baja,  $465 \text{ kg/m}^3$ , en tanto que el resto de adiciones y cemento rondaron entre los  $825$  y  $1010 \text{ kg/m}^3$ .

En la Tabla 4-2 se muestran los resultados obtenidos mediante XRD del cemento y de ambos F.A. Las diferencias más significativas en las fases cristalinas de los F.A., fueron que F.A.\_1 tuvo 5.9% más de *Maghemite* y 3.9% más de *Magnetite* que F.A.\_2, en tanto que F.A.\_2 tuvo un 10.3% más de *Mullite* que F.A.\_1.

Tabla 4-2. Fases cristalinas con mayor abundancia, en % de peso.

Cem III/B		F.A._1	F.A._2	
$\text{C}_3\text{S}$ ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )	49.6%	Mullite ( $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ )	44.4%	54.7%
$\text{C}_4\text{AF}$ ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ )	9.3%	Quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ )	23.4%	22.7%
Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	9.2%	Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	21.2%	15.3%
$\text{C}_2\text{S}$ ( $\text{b-Ca}_2\text{SiO}_4$ )	6.1%	Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	8.4%	4.5%
Anhydrite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	5.7%	Corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2.0%	2.7%
Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	5.2%	Degree of crystallinity	42%	44%
$\text{C}_3\text{A}$ ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )	3.6%			
Degree of crystallinity	61%			

En la Tabla 4-3 se muestra la composición química obtenida mediante XRF de las adiciones y el cemento. Las composiciones químicas de F.A.\_1 y F.A.\_2 fueron similares entre sí; sin embargo, presentaron una diferencia significativa en el LOI, donde F.A.\_2 tuvo 5% más de LOI que F.A.\_1. Este factor fue el que se consideró el principal responsable de las diferencias entre dosificación\_1 y dosificación\_2. Un mayor contenido de carbón sin quemar en la dosificación\_2 pudo ser el responsable de necesitar la incorporación de S.P. en las mezclas de geopolímeros para que pudieran ser imprimibles. La imagen correspondiente a F.A. en la Figura 4-2

muestra que F.A.\_2 tuvo un tono más oscuro que F.A.\_1, atribuible a un mayor contenido de carbón sin quemar, lo que se corresponde con los resultados de LOI.

Tabla 4-3. Composición química en porcentaje de peso (wt%).

	Cem III/B	F.A._1	F.A._2	Kaolin	CeS	CeA
CaO	48.60	6.01	4.80	0.24	7.99	3.29
SiO <sub>2</sub>	29.16	54.99	56.50	48.30	57.75	63.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.94	23.76	24.83	35.50	21.0	17.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.02	6.58	6.01	1.50	5.95	6.02
MgO	4.91	2.27	1.57	0.40	2.74	1.89
SO <sub>3</sub>	4.32	0.54	0.62	-	0.36	0.06
K <sub>2</sub> O	0.69	2.12	2.11	1.35	2.39	3.14
Na <sub>2</sub> O	0.29	1.04	1.02	0.10	0.41	2.18
SrO	0.09	0.20	0.20	-	0.03	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	1.06	0.86	-	0.16	0.82
TiO <sub>2</sub>	0.52	0.94	0.94	0.28	0.77	0.86
LOI	1.50	2.50	7.50	12.50	1.45	0.65

La norma ASTM C618 [200] define tres clases de F.A., clases N, F y C. El F.A. clase F tiene propiedades puzolánicas y en su composición la suma de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) debe ser como mínimo 70% y tener un valor de LOI máximo del 6%. F.A.\_1 cumple con estas especificaciones, 85.33% y 2.50% respectivamente, por lo que corresponde a la clase F. F.A.\_2 cumple con la primera condición, 87.34%, pero se excede en 1.5% en el valor de LOI, 7.5% (Tabla 4-4), por lo que no podría ser considerado como clase F. Sin embargo, la misma norma indica que la clase F puede aceptar F.A. con hasta 12% de LOI si lo aprueba el usuario con registros de rendimiento aceptables o de resultados de pruebas de laboratorio. Si bien en esta tesis no se hicieron ensayos específicos de aceptación, en el apartado [propiedades mecánicas](#) se muestran los resultados mecánicos de los morteros con ambos tipos de F.A.

Tabla 4-4. Suma de los compuestos principales de los F.A.

Fly ash	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
F.A._1	85.33	2.50
F.A._2	87.34	7.50

CeS tuvo un contenido de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y LOI superior a CeA en 4.7%, 3.07% y 0.8% respectivamente, en tanto que CeA tuvo un contenido de SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior a

CeS en 6.26% y 0.07%, respectivamente. Además, hubo una diferencia visual en la tonalidad, siendo CeS un rojo más oscuro que CeA (Figura 4-2).

La norma ASTM C618 es de aplicación para F.A. de carbón y puzolanas naturales o calcinadas, por lo que no es específica para polvo de ladrillos cerámicos triturados. Sin embargo, en la Tabla 4-5 se muestra que, de incluirse este material en la norma, los mismos clasificarían como puzolánicos.

Tabla 4-5. Suma de los compuestos principales de CeS y CeA.

Ceramic	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
CeS	84.70	1.45
CeA	87.31	0.65

## 4.2. Propiedades físicas y de durabilidad

Todas las probetas, a excepción de las que se sumergieron en el mar, fueron expuestas, al aire o en agua, en ambiente de laboratorio. El registro de temperatura (Temp.) y de humedad relativa (*relative humidity* – R.H.) del ambiente del laboratorio se muestra en la Figura 4-4 con los valores máximos y mínimos de cada registro. Las Temp. y R.H. anuales rondaron entre los 15 °C y 25 °C y 30% y 90% respectivamente, siendo mayores en verano y menores en invierno.

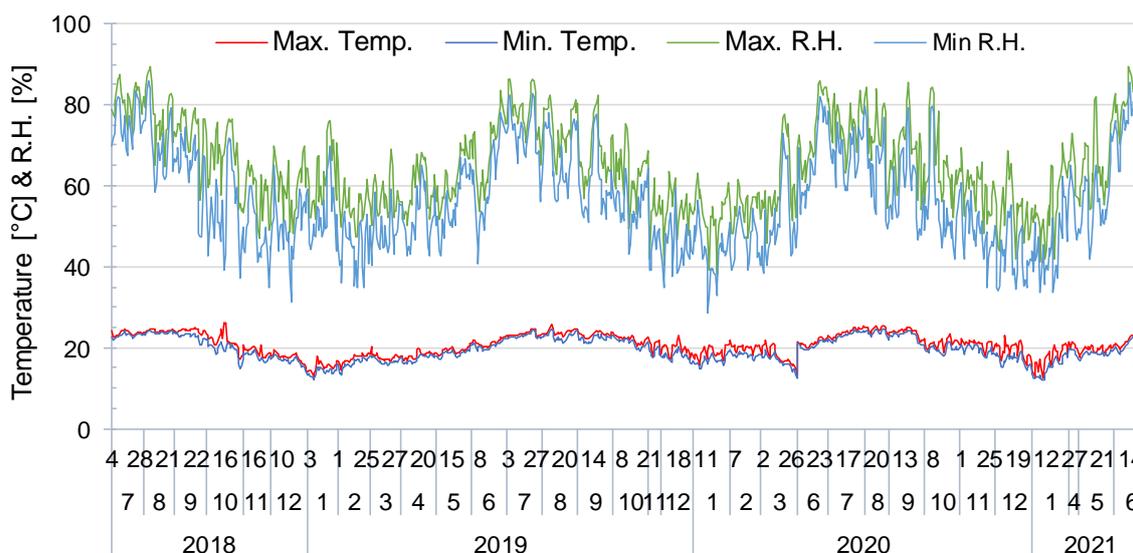
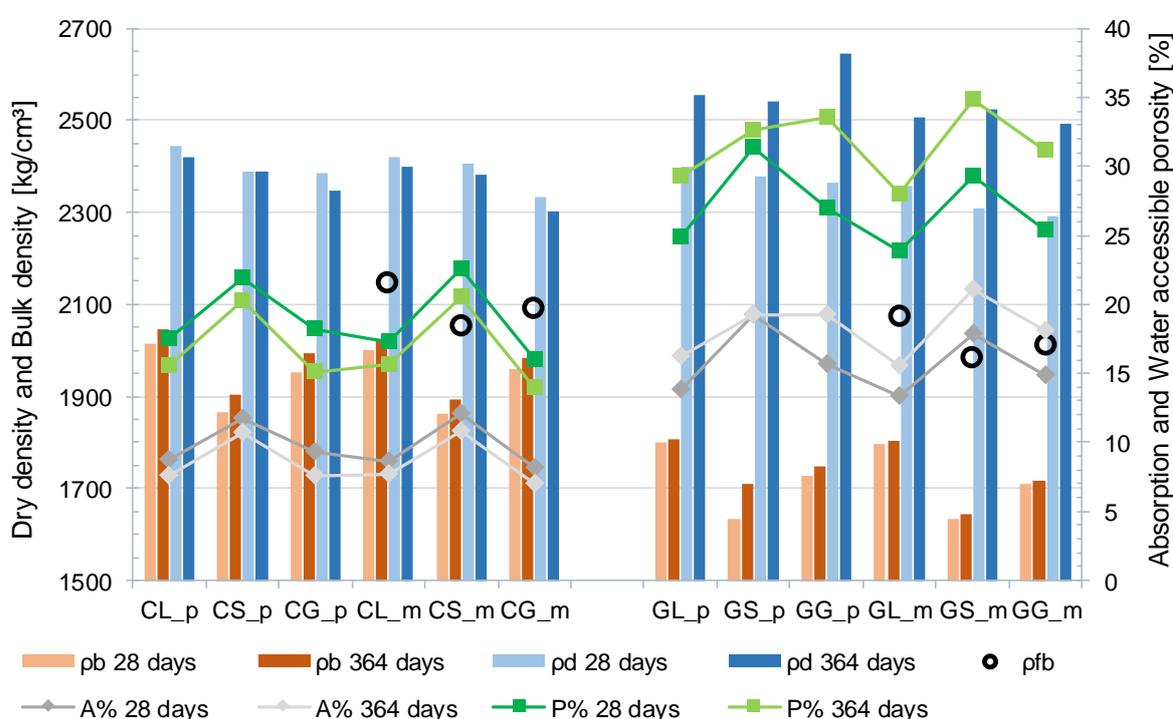


Figura 4-4. Registro de temperatura y humedad en ambiente de laboratorio.

### 4.2.1. Morteros de cemento y de geopolímero: densidades, absorción y porosidad

En este apartado se analizan las propiedades físicas y de durabilidad, comparando los resultados entre morteros de cemento y morteros de geopolímero, y entre probetas impresas en 3d y probetas moldeadas.

La Figura 4-5 muestra los resultados de densidad aparente ( $\rho_b$ ), densidad en seco ( $\rho_d$ ), densidad aparente en fresco ( $\rho_{fb}$ ), absorción (A%) y porosidad (P%) de los morteros de cemento y de geopolímero tanto impresos en 3D como moldeados.



Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density;  $\rho_{fb}$ : Fresh bulk density; A%: Absorption; P%: Water accessible porosity; XX\_p: printed specimens and XX\_m: moulded specimens.

Figura 4-5. Propiedades físicas y de durabilidad de los morteros de cemento y de geopolímeros impresos y moldeados.

La **densidad aparente ( $\rho_b$ )** de los morteros de cemento fue mayor que la de los de geopolímero en un rango entre 200 y 250 kg/m<sup>3</sup> para cada tipo de mortero (Figura 4-5). En particular, los morteros con *seashells*, CS y GS, tuvieron  $\rho_b$  considerablemente menores en comparación con los otros morteros, atribuibles a la menor densidad aparente en seco de esta arena (Tabla 4-1). Las probetas impresas en 3D, a los 28 días, presentaron hasta 1% más de  $\rho_b$  que las probetas moldeadas, a excepción del mortero CG, en el cual las probetas moldeadas

presentaron 0.5% más de  $\rho_b$  que las probetas impresas en 3D. A los 364 días, las probetas impresas en 3D de todos los morteros presentaron mayor  $\rho_b$  que las probetas moldeadas, llegando a ser hasta 3.8% superior (Tabla 4-6).

Tabla 4-6. Diferencia entre probetas impresas en 3D y moldeadas.

	$\rho_b$	$\rho_d$	A%	P%		$\rho_b$	$\rho_d$	A%	P%
CL_28d	0.6%	0.9%	1.1%	1.1%	CL_364d	0.9%	0.8%	-1.3%	-0.6%
CS_28d	0.2%	-0.7%	-3.4%	-3.2%	CS_364d	0.5%	0.3%	-0.9%	-1.0%
CG_28d	-0.5%	2.1%	11.8%	12.1%	CG_364d	0.4%	1.8%	7.9%	7.9%
GL_28d	0.3%	1.7%	3.6%	4.4%	GL_364d	0.2%	1.9%	4.3%	4.4%
GS_28d	0.0%	2.8%	6.8%	6.4%	GS_364d	3.8%	0.7%	-9.9%	-6.7%
GG_28d	1.0%	3.1%	5.1%	5.9%	GG_364d	1.9%	5.8%	5.7%	7.4%

Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density; A%: Absorption; P%: Water accessible porosity.

A los 28 días, la **densidad en seco ( $\rho_d$ )** de los morteros de cemento fue superior a la de geopolímeros, entre 15 y 100 kg/m<sup>3</sup>. A 364 días, esa diferencia se invirtió, pasando  $\rho_d$  de los morteros de geopolímero a ser superior a la de los morteros de cemento, entre 135 y 300 kg/m<sup>3</sup> (Figura 4-5). Las probetas impresas en 3D, a los 28 días, presentaron hasta 3.1% más de  $\rho_d$  que las probetas moldeadas, a excepción del mortero CS, en el cual las probetas moldeadas presentaron 0.7% más  $\rho_d$  que las probetas impresas en 3D. A los 364 días, las probetas impresas en 3D de todos los morteros presentaron mayor  $\rho_d$  que las probetas moldeadas, llegando a ser hasta 5.8% superior (Tabla 4-6).

La **absorción (A%)** en los morteros de geopolímero, tanto a los 28 días como a los 364 días, fue superior a la de los morteros de cemento, en un rango de 4.7% a 11.6% (Figura 4-5). En particular, los morteros con *seashells*, CS y GS, tuvieron valores de A% considerablemente mayores en comparación con los otros morteros, atribuibles a las propiedades particulares de esta arena (Tabla 4-1 y Figura 4-2). Las probetas impresas en 3D, a los 28 días, presentaron hasta 11.8% más de A% que las probetas moldeadas, a excepción del mortero CS, en el cual las probetas moldeadas presentaron 3.4% más de A% que las probetas impresas en 3D. A los 364 días, además del mortero CS, las probetas moldeadas de los morteros CL y GS pasaron a tener más A% que las probetas impresas en 3D, hasta 9.9%. En tanto que las probetas impresas en 3D de los morteros CG, GL y GG tuvieron hasta 7.9% más de A% que las probetas moldeadas (Tabla 4-6).

La **porosidad ( $P\%$ )** en los morteros de geopolímero, tanto a los 28 días como a los 364 días, fue superior a la de los morteros de cemento en un rango de 7.4% a 18.5% (Figura 4-5). En particular, los morteros con *seashells*, CS y GS, tuvieron valores de  $P\%$  considerablemente mayores en comparación con los otros morteros, atribuibles a las propiedades particulares de esta arena (Tabla 4-1 y Figura 4-2). Las probetas impresas en 3D, a los 28 días, presentaron hasta 12.1% más de  $P\%$  que las probetas moldeadas, a excepción del mortero CS, en el cual las probetas moldeadas presentaron 3.2% más de  $P\%$  que las probetas impresas en 3D. A los 364 días, como sucedió con los valores de  $A\%$ , además del mortero CS, las probetas moldeadas de los morteros CL y GS pasaron a tener más  $P\%$  que las probetas impresas en 3D, hasta 6.7%. En tanto que las probetas impresas en 3D de los morteros CG, GL y GG tuvieron hasta 7.9% más de  $P\%$  que las probetas moldeadas (Tabla 4-6).

La **densidad aparente en fresco ( $\rho_{fh}$ )**, por su parte, tendió a ser menor en los morteros de geopolímero que en los de cemento.

Las **diferencias entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas**, en lo que respecta a  $P\%$  y  $A\%$ , no superó el 10%, a excepción de las probetas del mortero CG a 28 días de edad. En su trabajo de revisión, Nodehi et al. [78] recopilaron resultados de  $P\%$  de distintos morteros de cemento, en los cuales, como sucedió en este trabajo, los valores entre probetas moldeadas y probetas impresas en 3D no fueron significativamente diferentes, estando sus valores promedios en torno al 13%. En esta tesis, el promedio de  $P\%$  para los morteros de cemento, tanto impresos como moldeados, fue del 19%.

Otros autores han reportado  $P\%$  en torno al 8% en morteros de cemento con F.A., aunque se destaca que las densidades en estado fresco fueron mayores, entre 2100 y 2200 kg/m<sup>3</sup> a los 28 días, superiores a las determinadas en esta tesis, debido, posiblemente, a que se empleó un sistema de impresión por bombeo con consistencia del mortero en estado fresco más seca [69]. Chen et al. [134] encontraron que la  $P\%$  en morteros de geopolímero fue mayor que la reportada para morteros de cemento. Estos valores de  $P\%$ , a 28 días de edad, para morteros impresos en 3D y moldeados de geopolímero, fueron de 20.41% y 19.98%,

respectivamente. En esta tesis, el promedio de  $P\%$  para los morteros de geopolímero, tanto impresos como moldeados, fue del 27%.

Las diferencias entre las propiedades físicas y de durabilidad entre probetas moldeadas e impresas, particularmente en  $P\%$  y  $A\%$ , se pueden deber en parte a las oquedades y huecos detectados en algunas probetas (Figura 4-6). Estos huecos y oquedades no son generalizados, sino que se encontraron de forma puntual, y son propios del sistema de impresión, en el cual la velocidad de extrusión se puede ajustar acorde con el estado de impresión con el que vaya saliendo el cordón, tal como se explicó en [3.10.1](#). En  $P\%$  y  $A\%$ , las diferencias positivas indicadas en la Tabla 4-6 se pueden atribuir a la presencia de estos huecos y oquedades, en tanto que las diferencias negativas, se puede atribuir a una sobre-presión en los cordones impresos, provocado por una velocidad de extrusión que permitió la eliminación de espacios de aires en los encuentros de cordones.

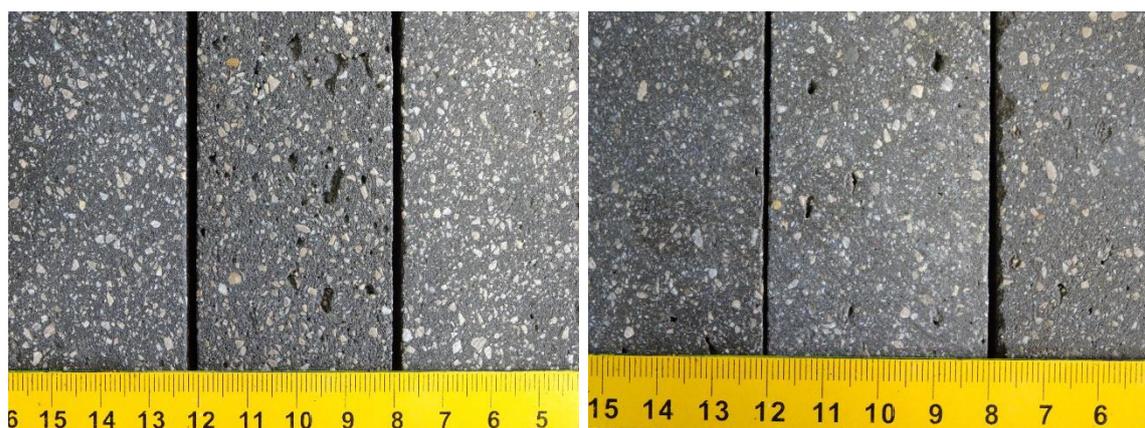


Figura 4-6. Presencia de huecos y oquedades en probetas aserradas impresas en 3D.

Comparando las **propiedades a distintas edades**, se observó que  $\rho_b$  aumentó entre los 28 días y 364 días en los morteros de cemento y geopolímeros, tanto impresos como moldeados. Este aumento fue bastante homogéneo en los morteros de cemento, 1.6% en promedio. En los morteros de geopolímero, el aumento promedio de  $\rho_b$  fue similar al de los morteros de cemento, 1.3%, pero se observó que en las probetas impresas, este aumento fue dispar, dependiendo del tipo de mortero, en tanto que en las probetas moldeadas fue más homogéneo (Tabla 4-7).

Las densidades en seco ( $\rho_d$ ) de los morteros de cemento presentaron una disminución en torno a 1% entre los 28 y 364 días de edad. En los morteros de

geopolímero, por su parte, presentaron un aumento considerable, en torno a 7.6%. Tales comportamientos están en correspondencia con los resultados de  $A\%$  y  $P\%$ , los cuales, en los morteros de cemento, disminuyeron entre 14.5% y 12.9% en promedio, respectivamente, y aumentaron en los morteros de geopolímero, entre 13.5% y 14.6% en promedio, respectivamente (Tabla 4-7).

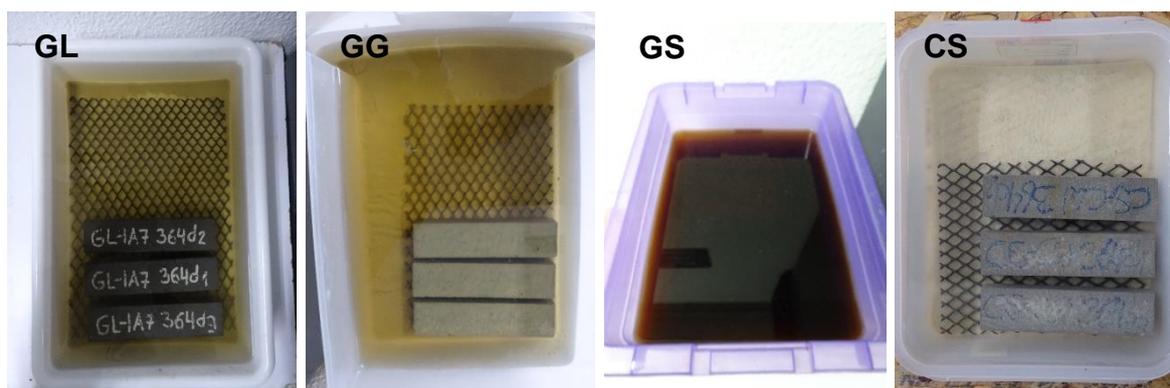
Tabla 4-7. Diferencia entre las propiedades de 364 días y 28 días de edad.

	$\rho_b$	$\rho_d$	$A\%$	$P\%$		$\rho_b$	$\rho_d$	$A\%$	$P\%$
CL_p	1.5%	-0.9%	-14.5%	-12.9%	GL_p	0.4%	6.2%	14.8%	15.0%
CS_p	1.9%	-0.1%	-9.3%	-7.9%	GS_p	4.5%	6.4%	0.0%	4.0%
CG_p	2.1%	-1.6%	-22.4%	-20.5%	GG_p	1.3%	10.7%	18.8%	19.6%
CL_m	1.2%	-0.8%	-11.7%	-10.9%	GL_m	0.5%	6.0%	14.2%	15.0%
CS_m	1.6%	-1.1%	-12.0%	-10.2%	GS_m	0.7%	8.4%	15.2%	15.8%
CG_m	1.2%	-1.3%	-17.1%	-15.1%	GG_m	0.4%	8.1%	18.2%	18.3%
<i>Average</i>	1.6%	-1.0%	-14.5%	-12.9%	<i>Average</i>	1.3%	7.6%	13.5%	14.6%

Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density;  $A\%$ : Absorption;  $P\%$ : Water accessible porosity.

Las probetas evaluadas se mantuvieron en agua durante todo el período de análisis, por lo que las disminuciones en los valores de  $\rho_d$ ,  $A\%$  y  $P\%$  en los morteros de cemento, se considera que estuvieron relacionados con el propio proceso de hidratación del cemento y las puzolanas, en el cual se generaron productos de hidratación a través del tiempo por la disponibilidad de agua de las partículas de estos materiales. En tanto que el aumento en los valores de  $\rho_d$ ,  $A\%$  y  $P\%$  en los morteros de geopolímero, se asoció a algún proceso de degradación en el tiempo cuando se sometieron a estas condiciones de exposición. A esta conclusión se sumó el hecho de que las aguas en las cuales se expusieron los distintos morteros de geopolímero quedaron teñidas de un color marrón, indicando procesos de lixiviado, lo cual no se observó en los morteros de cemento (Figura 4-7).

Aunque no se comenten mayores detalles en esta tesis, un estudio sobre lixiviado de estos morteros se llevó a cabo y puede ser consultado en el artículo de Santos et al. [201]. En este estudio, se concluyó que los morteros con arena *sheshells* presentaron baja aceptación ambiental, probablemente debido a la degradación de la materia orgánica adherida a las conchas; y que, en general, los morteros de cemento presentaron menor lixiviación que los morteros de geopolímeros.



Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GG**: Geopolymer Glass; **GS**: Geopolymer Seashells; **CS**: Cement Seashells.

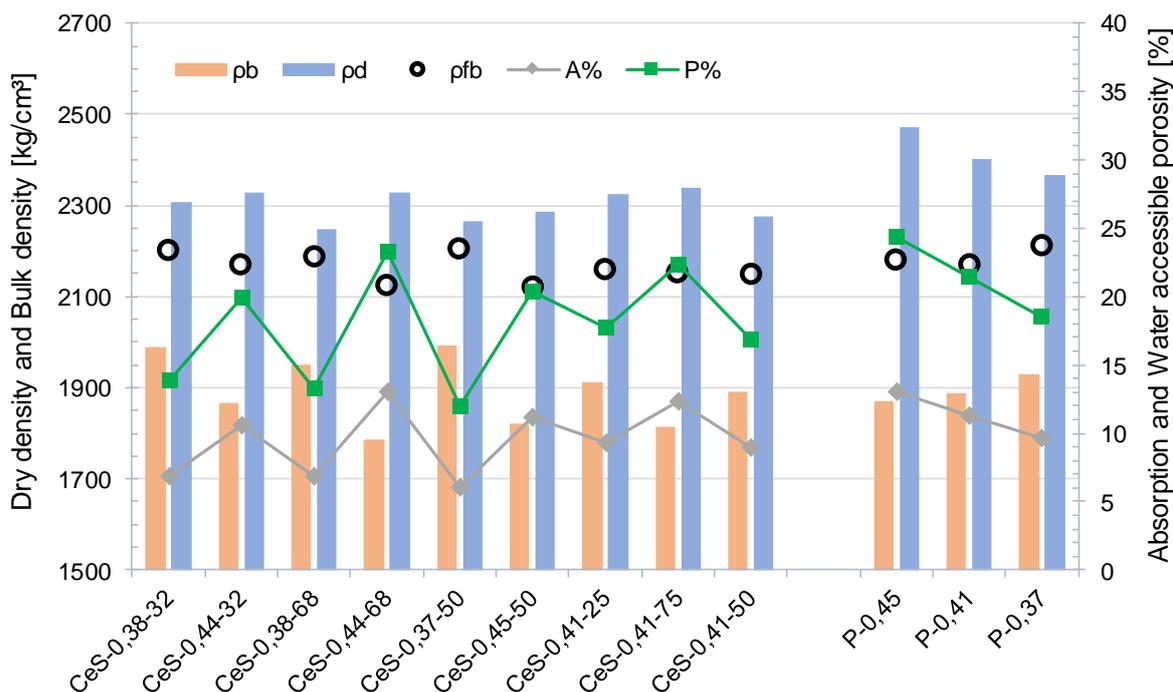
Figura 4-7. Aguas de exposición: morteros moldeados luego de 12 meses de exposición.

La densidad aparente ( $\rho_b$ ) de los morteros de cemento fue mayor que la de geopolímero, entre 200 y 250 kg/m<sup>3</sup> más. Comparando las propiedades físicas y de durabilidad ( $\rho_b$ ,  $\rho_d$ ,  $A\%$  y  $P\%$ ) entre las probetas impresas en 3D y las probetas moldeadas, se observó que los valores respectivos fueron similares y no difirieron en más del 12% entre sí. Comparando las propiedades físicas y de durabilidad entre las probetas con 364 días y 28 días de edad, se observó que  $\rho_b$  aumentó hasta 4.5%, independientemente del tipo de probeta;  $\rho_d$  disminuyó hasta 1.6% en morteros de cemento y aumentó hasta 10.7% en morteros de geopolímero; en tanto que  $A\%$  y  $P\%$  disminuyeron hasta 22.4% y 20.5%, respectivamente, en morteros de cemento y aumentaron entre 18.8% y 19.6% en morteros de geopolímero.

#### 4.2.2. Morteros CeS: densidades, absorción y porosidad

En la Figura 4-8 se muestran los resultados de densidad aparente ( $\rho_b$ ), densidad en seco ( $\rho_d$ ), densidad en estado fresco ( $\rho_{fb}$ ), absorción ( $A\%$ ) y porosidad ( $P\%$ ) de probetas moldeadas con morteros CeS y morteros patrón (P). Los ensayos no se realizaron en morteros de cemento CeA por disponibilidad limitada de este material.

La  $\rho_b$  en los morteros P mostró un leve ascenso, de 1869 kg/m<sup>3</sup> a 1928 kg/m<sup>3</sup> a medida que disminuyó la relación w/B; en tanto que la  $\rho_d$  disminuyó de 2472 kg/m<sup>3</sup> a 2367 kg/m<sup>3</sup> a medida que disminuyó la relación w/B. Lo propio sucedió con  $P\%$  y  $A\%$ , que disminuyeron de 24% a 18% y de 13% a 9%, respectivamente.



Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density;  $\rho_{fb}$ : Fresh bulk density; A%: Absorption; P%: Water accessible porosity.

Figura 4-8. Propiedades físicas y de durabilidad de los morteros CeS y P a los 28 días de edad en probetas moldeadas.

Los morteros CeS, por su parte, presentaron propiedades variables dependiendo de la relación w/B y del %Cer (Figura 4-8). Se observó una mayor afectación de las propiedades por la variación en w/B que por %Cer. Para igual %Cer y diferente w/B, se observó que, a mayor relación w/B, disminuyó  $\rho_b$  y aumentó  $\rho_d$ , A% y P%.

Para corroborar el análisis gráfico, en la Tabla 4-8 se muestran las ecuaciones de regresión y los parámetros estadísticos determinados con el programa Minitab para relacionar los resultados de  $\rho_b$ ,  $\rho_d$ , A% y P% con las variables w/B y %Cer. En el análisis se emplearon los resultados tanto de CeS como de P. En primera instancia, se observó que los *P-value* para %Cer superaron considerablemente a 0.05 en todos los casos, a excepción de  $\rho_d$ , en la cual, el *P-value* superior a 0.05 fue para w/B. Los demás valores fueron próximos a cero, indicando que las variables correspondientes son muy significativas en el modelo de regresión.

En una segunda etapa, se eliminaron las variables con *P-value* superior a 0.05 y se recalcularon las ecuaciones de regresión y los parámetros estadísticos (Tabla 4-9). Los valores  $R^2_{pred}$  aumentaron respecto a los de la primera etapa y los  $R^2_{adj}$  se mantuvieron, por lo que los modelos de la segunda etapa tuvieron mejor capacidad

de predicción. Sin embargo, en  $\rho_d$ ,  $R^2_{pred}$  y  $R^2_{adj}$  disminuyeron respecto a la primera instancia, lo que demostró que el modelo de la primera etapa tuvo mejor capacidad de predicción, aunque *P-value* para w/B fue superior a 0.05.

Tabla 4-8. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de las propiedades físicas de los morteros CeS y P – *Step 1*.

Test	Regression equation	S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj	R <sup>2</sup> pred	P-value	
			[%]	[%]	[%]	w/B	%Cer
$\rho_b$	$2647 - 1748 \times w/B - 0.601 \times \%Cer$	38.16	72.63	65.55	42.16	0.001	0.188
$\rho_d$	$2057 + 812 \times w/B - 1.634 \times \%Cer$	39.60	66.81	59.44	35.92	0.071	0.005
A%	$-15.95 + 64.1 \times w/B - 0.0111 \times \%Cer$	1.57	65.59	57.94	33.72	0.003	0.536
P%	$-23.5 + 105.5 \times w/B - 0.03 \times \%Cer$	2.64	65.46	57.78	34.04	0.003	0.330

Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density; A%: Absorption; P%: Water accessible porosity.

Tabla 4-9. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de las propiedades físicas de los morteros CeS y P – *Step 2*.

Test	Regression equation	S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj	R <sup>2</sup> pred	P-value	
			[%]	[%]	[%]	w/B	%Cer
$\rho_b$	$2624 - 1784 \times w/B$	40.07	66.47	63.12	51.96	0.001	-
$\rho_d$	$2389.9 - 1.634 \times \%Cer$	45.49	51.33	46.46	20.81	-	0.009
A%	$-16.36 + 64.1 \times w/B$	1.52	64.00	60.40	47.20	0.002	-
P%	$-24.6 + 105.5 \times w/B$	2.65	61.4	57.54	42.52	0.003	-

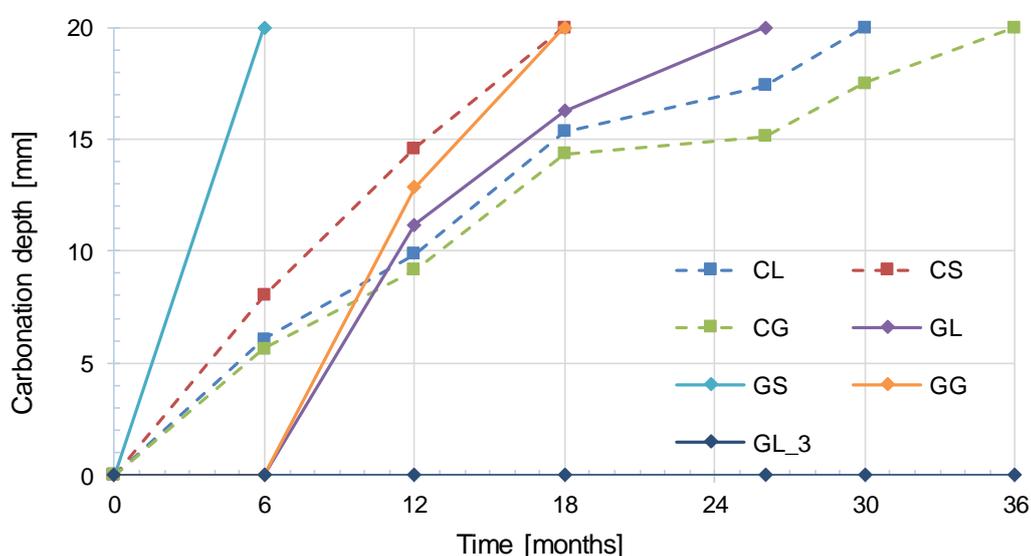
Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density; A%: Absorption; P%: Water accessible porosity.

El análisis por regresión comprobó lo que se había concluido gráficamente, que las propiedades físicas y de durabilidad tuvieron mayor correlación con la variante w/B que con la variante %Cer.

### 4.2.3. Morteros de cemento y de geopolímero: avance del frente de carbonatación

La Figura 4-9 muestra las determinaciones del avance del frente de carbonatación en probetas moldeadas con mortero de cemento y de geopolímero. Se observa que las probetas de morteros con *seashells*, GS y CS, fueron las primeras que se carbonataron completamente, a los 6 y 18 meses de exposición respectivamente. Este comportamiento se corresponde con los resultados de A% y P% en probetas moldeadas (Figura 4-5), en los cuales los valores de GS fueron mayores que en el resto de dosificaciones, en tanto que los valores de CS fueron menores que GG y

GL. Aquí podría estar desarrollándose otro fenómeno relacionado, posiblemente, con el pH del mortero o composición de la arena *seashell*.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GG**: Geopolymer Glass; **GS**: Geopolymer Seashells; **GL\_3**: Geopolymer Limestone and three times nanosilica.

Figura 4-9. Probetas de cemento y de geopolímero. Avance del frente de carbonatación.

Las probetas de morteros GG y GL se carbonataron completamente a los 18 y 26 meses de exposición respectivamente, en tanto que los morteros CL y CG se carbonataron completamente a los 30 y 36 meses, respectivamente. Estos comportamientos se corresponden también con los resultados de  $A\%$  y  $P\%$ , en los cuales GG presentó valores más altos que GL, y CL valores más altos que CG.

Es necesario remarcar aquí que las probetas en las cuales se determinaron las propiedades de absorción y porosidad se expusieron en agua de grifo durante todo el período de evaluación, en tanto que las probetas en las que se determinó el avance del frente de carbonatación se expusieron al aire.

En términos generales, los morteros de cemento presentaron mayor resistencia al avance del frente de carbonatación que los morteros de geopolímero. Pero hubo una excepción, la mezcla GL\_3 no presentó carbonatación durante el período de estudio, lo cual se atribuyó al mayor contenido de N.S. en su composición, lo que pudo aumentar las reservas alcalinas de la mezcla, evitando así que se produjera el proceso de carbonatación en las probetas.

Se conoce que las nanopartículas en general modifican la microestructura de la matriz de hormigón y mortero a nivel atómico, potenciando las propiedades de estos

materiales, tanto en estado fresco como endurecido [202]. La incorporación de N.S. en morteros de geopolímero mejora la trabajabilidad, aumenta la tasa de geopolimerización, disminuye los tiempos de fraguado, mejora significativamente las propiedades en estado endurecido y densifica la microestructura de los compuestos de geopolímero, reduciendo la absorción y permeabilidad al agua, lo que repercute en la mejora de la durabilidad [202,203]. Para lograr las mejoras en las propiedades comentadas anteriormente, la cantidad de N.S. incorporada en relación al precursor ronda entre 1% y 5%; sin embargo, en esta tesis se llegó a incorporar hasta 15% en busca de mejoras en las propiedades de imprimibilidad.

## 4.3. Propiedades mecánicas

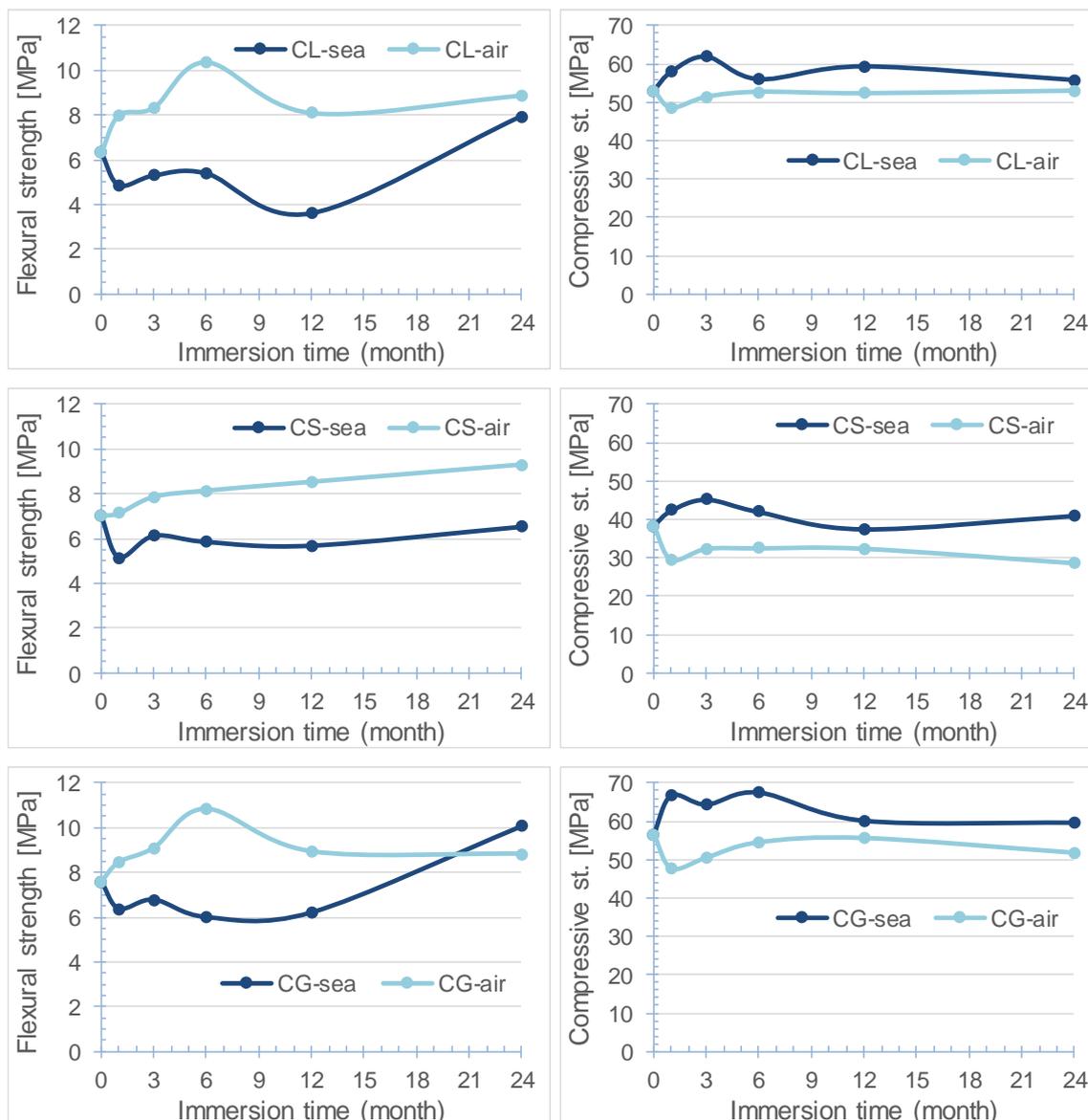
Las propiedades mecánicas se analizaron de la siguiente forma:

- 1º) Probetas impresas en 3D de mar.
- 2º) Probetas impresas en 3D de socios.
- 3º) Probetas moldeadas: morteros de cemento y geopolímero.
- 4º) Probetas impresas en 3D de comparación.
- 5º) Probetas moldeadas: morteros de cemento con polvo cerámico (morteros Ce).

### 4.3.1. Probetas impresas en 3D de mar

Cabe recordar que estas probetas, tanto las de morteros de cemento como de geopolímero, se elaboraron con la dosificación\_1 (Tabla 3-1) y se sumergieron en el mar a los 70 días (0 m). Previo a esa edad, se mantuvieron al aire en ambiente de laboratorio, a excepción del período de corte de las placas, en que, por el propio sistema de aserrado, las probetas se sometieron a condiciones de mojado intermitente durante dos semanas.

En la Figura 4-10 se muestra la evolución de las resistencias a flexión y compresión de las probetas impresas en 3D de mar con **morteros de cemento** y sus homólogas mantenidas al aire en ambiente de laboratorio. En dicha figura se muestra la evolución de las resistencias mecánicas agrupadas según tipo de mortero. Cada gráfica muestra los resultados de las probetas expuestas al aire en ambiente de laboratorio (*air*) e inmersas en el mar (*sea*).



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **sea**: specimens immersed in the sea; **air**: specimens exposed to air in a laboratory environment.

Figura 4-10. **Cemento**: evolución de la resistencia mecánica en probetas impresas en 3D de mar y comparación según las condiciones de exposición.

Para todos los casos, se observa que las probetas de cemento expuestas al aire presentaron mayor resistencia a flexión que las probetas expuestas en el mar. En tanto que, en las resistencias a compresión, este comportamiento se invirtió, y las resistencias mayores correspondieron a las probetas expuestas en el mar y las menores, a las expuestas al aire. En algunos casos, particularmente en los resultados de resistencia a compresión, se pudo observar una cierta simetría entre los resultados, es decir, cada condición de exposición afectó a las probetas aumentando o disminuyendo su resistencia, en torno al mismo rango de valor.

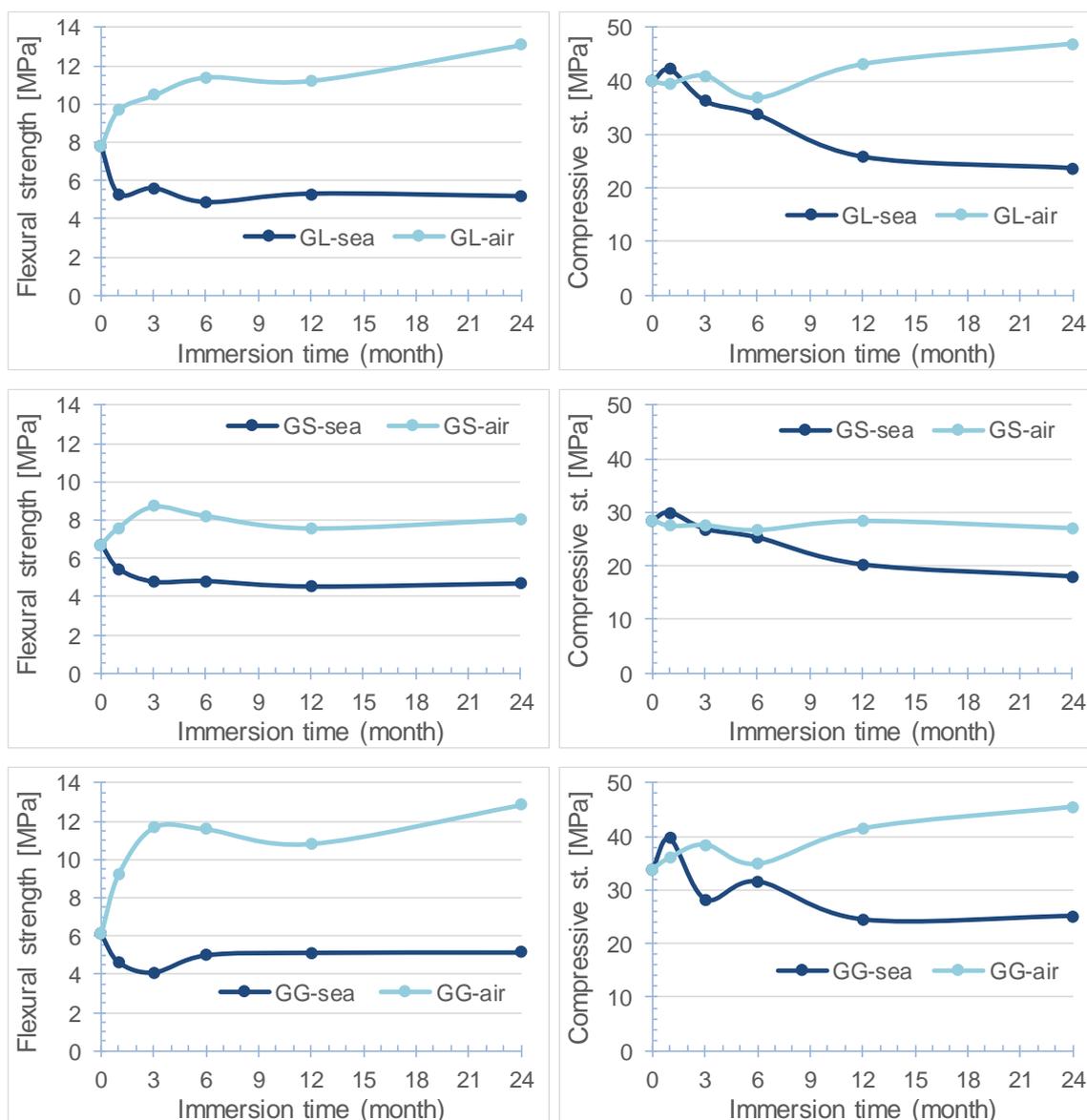
Las probetas **CL-sea** presentaron un pico de pérdida de resistencia a flexión de 43% a los 12 meses respecto a 0 m, en tanto que a los 24 meses presentaron un aumento de 24%. Los aumentos en resistencia a compresión fueron más moderados y presentaron un pico de 17% a los 3 meses y de 5% a los 24 meses. Las probetas **CL-air** presentaron un pico de aumento de resistencia a flexión de 63% a los 6 meses y de 40% a los 24 meses. En cuanto a resistencia a compresión, las probetas presentaron pérdidas del 8% al mes de exposición, manteniéndose prácticamente sin variación durante el período de evaluación, finalizando sin variación respecto a 0 m (Figura 4-10).

Las probetas **CS-sea** presentaron un pico de pérdida del 27% de resistencia a flexión al mes de exposición, posterior a lo cual se estabilizó y finalizó con 7% de pérdida respecto a 0 m. La resistencia mecánica presentó un pico de aumento del 18% a los 3 meses de exposición, llegando a tener una pérdida de 2% a los 12 meses y finalizó con un aumento de 7% a los 24 meses. Por su parte, las probetas **CS-air** presentaron un continuo aumento en resistencia a flexión, finalizando con un aumento de 32% a los 24 meses. En cuanto a resistencia a compresión, tuvieron un descenso de 23% al mes de exposición, dichas pérdidas bajaron en torno al 15% en las determinaciones intermedias y finalizaron con una pérdida de 25% a los 24 meses (Figura 4-10).

CG tuvo una evolución de las resistencias mecánicas muy similar a las probetas CL. **CG-sea** no presentó un pico puntual en la evolución de resistencia a flexión, pero las pérdidas mayores se dieron entre los 6 y 12 meses de exposición, con 21% y 18%, respectivamente. A los 24 meses presentaron un aumento de resistencia de 33%, superando incluso en valor a las probetas CG-air en ese mismo período. La resistencia a compresión tuvo dos picos durante la evaluación, al mes y a los 6 meses de exposición, con 18% y 19% más de resistencia. **CG-air**, por su parte, presentó un pico de aumento en resistencia a flexión de 42% a los 6 meses de exposición, bajando a 16% a los 24 meses. La evolución de resistencia a compresión presentó un pico de pérdida de 16% al mes de exposición, luego de lo cual se estabilizó y finalizó con 9% de pérdida a los 24 meses (Figura 4-10).

En forma análoga a lo analizado para los morteros de cemento, la Figura 4-11 muestra la evolución de las resistencias a flexión y compresión de las probetas

impresas en 3D de mar (sea) con **morteros de geopolímero** y sus homólogas mantenidas al aire en ambiente de laboratorio (*air*).



Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **sea**: specimens immersed in the sea; **air**: specimens exposed to air in a laboratory environment.

Figura 4-11. **Geopolímero**: evolución resistencia mecánica en probetas impresas en 3D de mar y comparación según las condiciones de exposición.

A diferencia de los morteros de cemento, en los morteros de geopolímero se observó, en forma general, que las probetas expuestas al aire presentaron mayores resistencias mecánicas que las expuestas en el mar. En cuanto a la evolución simétrica, se observó que este comportamiento se dio en las resistencias a flexión, a diferencia con los morteros de cemento, que se dio en las resistencias a

compresión. Además, en las resistencias a compresión, hasta los 6 meses, los valores de resistencia de ambos tipos de exposición fueron semejantes.

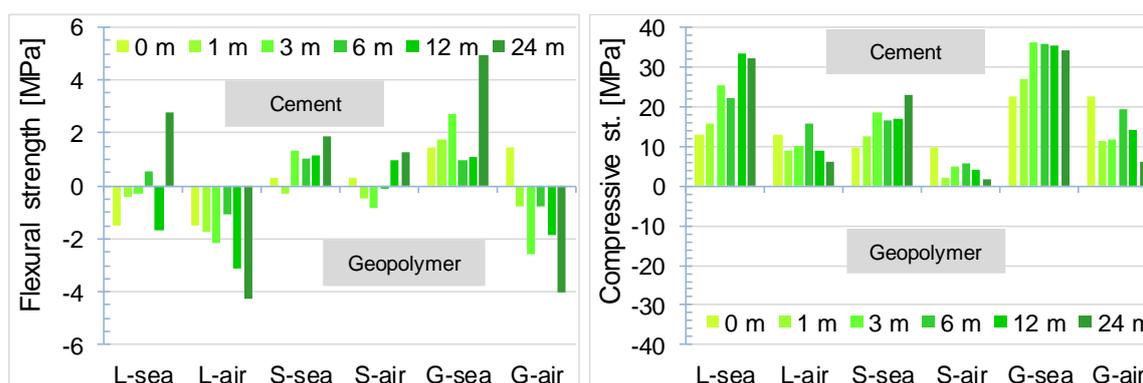
En las probetas **GL-sea**, la resistencia a flexión tuvo una pérdida respecto a 0 m que se mantuvo en el tiempo desde el primer mes de exposición, la cual rondó en 33% en promedio. La resistencia a compresión en el primer mes de inmersión tuvo un incremento de 6%, pero luego de este período sufrió un descenso continuo, llegando a 41% a los 24 meses. **GL-air**, en tanto, tuvo un incremento sostenido de resistencia a flexión hasta llegar a 68% a los 24 meses. La resistencia a compresión, por su parte, se mantuvo sin grandes cambios durante las dos primeras determinaciones, pero desde los 12 meses aumentó, llegando a los 24 meses con un incremento del 17% (Figura 4-11).

A partir de la segunda determinación, las probetas **GS-sea** presentaron una pérdida media de 30% en resistencia a flexión. La resistencia a compresión, como se dio en el caso de GL-sea, aumentó 5% respecto a 0 m, luego de lo cual se mantuvo en continuo descenso, hasta 37% respecto a 0m. **GS-air** tuvo un pico de incremento de 30% a los 3 meses de exposición en resistencia a flexión, luego de lo cual la ganancia de resistencia bajó hasta 13% a los 12 meses. La resistencia a compresión se mantuvo estable a lo largo del período de evaluación, registrándose una pérdida de resistencia de 5% a los 24 m (Figura 4-11).

El registro a los 3 meses de inmersión de las probetas **GG-sea** mostró una pérdida de 33% en resistencia a flexión, luego de lo cual se mantuvo estable, con un promedio en torno a 17% respecto a 0 m. Este comportamiento fue similar en las tres variantes de geopolímero expuestas en el mar. La resistencia a compresión presentó un pico de incremento de 17% al mes de inmersión y finalizó con una pérdida de la resistencia de 26% a los 24 meses. En **GG-air**, la resistencia a flexión fue la que presentó el mayor aumento de todo el grupo de probetas, llegando a 110% a los 24 meses. La resistencia a compresión, por su parte, tuvo un crecimiento prácticamente continuo, llegando a 34% a los 24 meses (Figura 4-11).

Si se ponen en parejas los morteros de cemento y de geopolímero según el tipo de arena empleada en su dosificación; es decir CL – GL (L), CS – GS (S) y CG – GG (G) y según las condiciones de exposición, tendríamos, por ejemplo, L-sea para la

diferencia de resistencias mecánicas entre probetas de cemento y de geopolímero elaboradas con *limestone* (L) e inmersas en el mar (sea), *S-air* para la diferencia de resistencias mecánicas entre probetas de cemento y de geopolímero elaboradas con *seashells* (S) y expuestas al aire en ambiente de laboratorio (*air*), y así para las demás combinaciones. En la Figura 4-12 se muestra la diferencia de los resultados de resistencias mecánicas (flexión y compresión) entre probetas de morteros de cemento y de geopolímero agrupadas según el tipo de arena.



Note: **L-sea** = mechanical strengths of CL specimens subtracted from GL specimens exposed at sea; **S-air** = mechanical strengths of CS specimens subtracted from GS specimens exposed to air in laboratory environment.

Figura 4-12. Diferencia entre valores de resistencia mecánica de probetas de cemento y de geopolímero agrupadas según tipo de arena empleado y condición de exposición.

Las **resistencias a flexión** de las probetas S-sea y G-sea de cemento fueron claramente superior a las de geopolímero, en tanto que L-sea de geopolímero fue superior a las de cemento en las primeras edades, pero a los 6 y 24 meses, las de cemento superaron a las de geopolímero. Las probetas L-air de geopolímero superaron a las de cemento en todo el período de análisis. S-air de geopolímero presentó poca diferencia frente a las de cemento y según el período de medición, esta diferencia fue positiva o negativa. En tanto que la primera determinación de G-air fue superior en los morteros de cemento, pero luego se tornó superior en los morteros de geopolímero. En relación a las **resistencias a compresión**, los morteros de cemento fueron superiores a los de geopolímero en todas las variantes, siendo mayores las diferencias en los morteros expuestos en el mar.

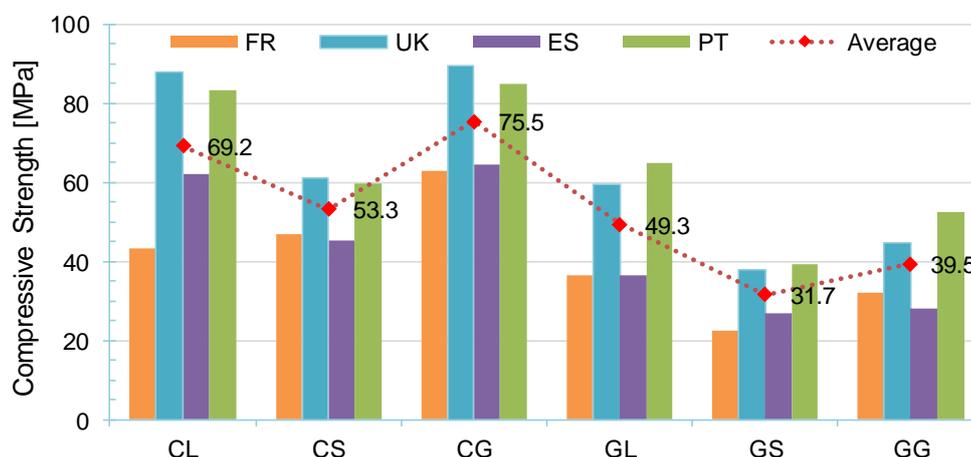
Luego de 70 días de edad, la resistencia a flexión de los morteros de cemento se vio favorecida en condiciones de exposición al aire en ambiente de laboratorio (10.8 MPa en morteros CG a 6 meses de exposición), en tanto que la resistencia a compresión presentó resultados más elevados cuando la exposición fue en agua

de mar (67.6 MPa en morteros CG a 6 meses de exposición). Por su parte, tanto la resistencia a flexión como compresión en los morteros de geopolímero se vieron favorecidas en condiciones de exposición al aire en ambiente de laboratorio (13.1 MPa y 46.9 MPa, respectivamente, en morteros GL a 24 meses de exposición).

Dependiendo de las condiciones de exposición y del tipo de dosificación, las resistencias a flexión de los morteros de cemento fueron superior o inferior a la de los morteros de geopolímero. Sin embargo, en resistencia a compresión, los morteros de cemento superaron en forma considerable a los morteros de geopolímero, particularmente en probetas inmersas en el mar.

### 4.3.2. Probetas impresas en 3D de socios

Estas probetas provienen de las “probetas impresas en 3D de mar”. Los resultados de las resistencias a compresión, a 3 meses de inmersión, se muestran en la Figura 4-13 para cada uno de los lugares de inmersión, correspondientes a los socios del proyecto 3DPARE (*France, United Kingdom, Spain and Portugal*). Estos resultados no se analizan, sino que se utilizan en el análisis [MCDM](#) para definir las 2 mejores dosificaciones a emplear en la fabricación de los ARs.



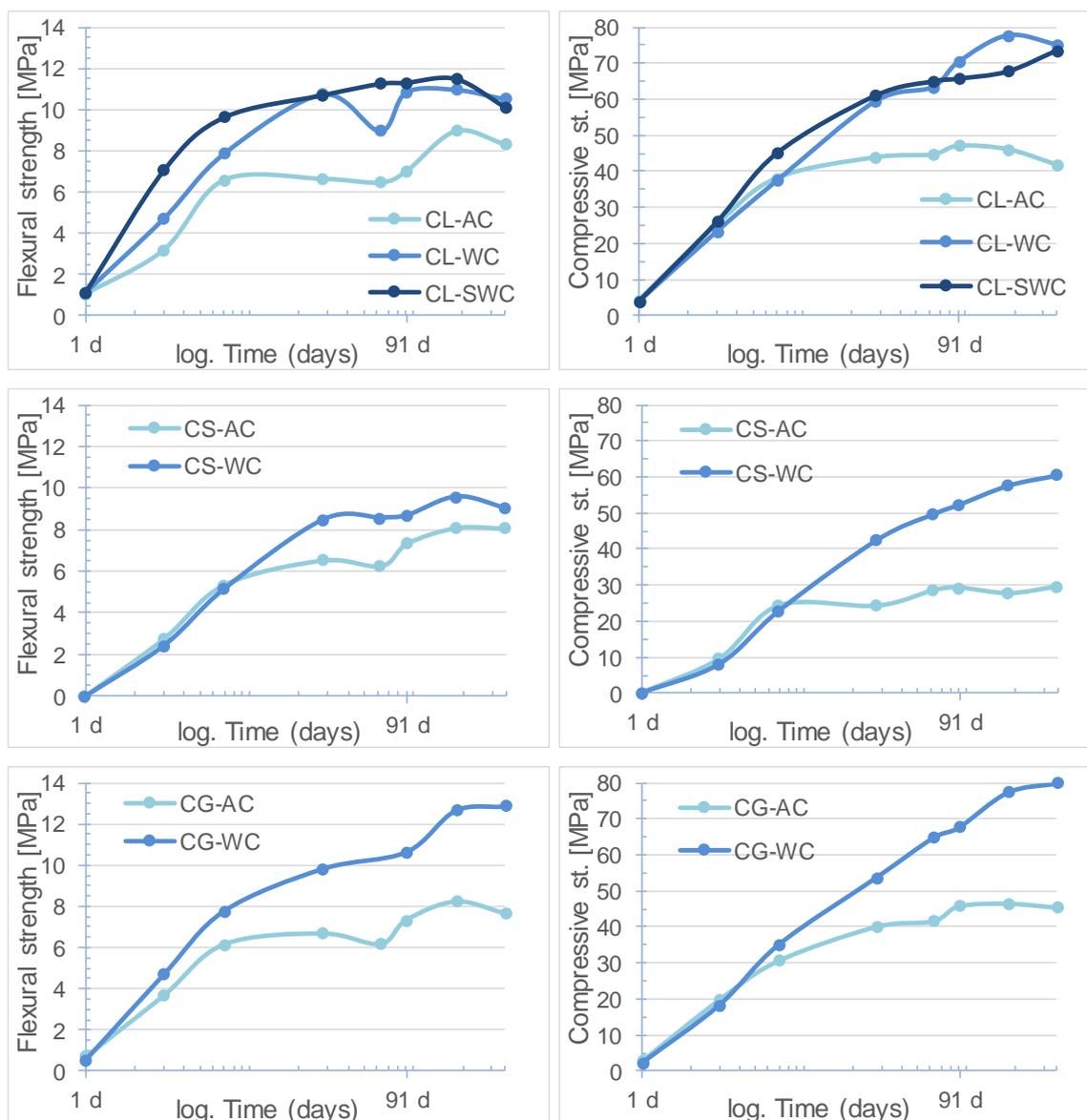
Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **FR**: France; **UK**: United Kingdom; **SP**: Spain; **PT**: Portugal.

Figura 4-13. Probetas impresas en 3D de socios: resistencia a compresión después de 3 meses de inmersión en el mar.

### 4.3.3. Probetas moldeadas: morteros de cemento y geopolímero

Estas probetas se elaboraron con la dosificación\_2 (Tabla 3-2), y para analizar sus resistencias mecánicas, primero se muestran los resultados de los morteros de cemento y, posteriormente, los de morteros de geopolímero.

La Figura 4-14 muestra la evolución de las resistencias mecánicas en las probetas moldeadas con morteros de cemento.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **AC**: air cured; **WC**: water cured; **SWC**: seawater cured.

Figura 4-14. **Cemento**: evolución de la resistencia mecánica en probetas moldeadas y comparación según las condiciones de exposición.

La representación en el eje X de estas imágenes, correspondiente al tiempo, se realizó en escala logarítmica para mejorar la visualización de los resultados en las primeras edades. Los resultados se agruparon según las tres variantes de morteros de cemento, CL, CS y CG, junto con sus respectivas condiciones de exposición, AC, WC y SWC.

Para los tres tipos de morteros, tanto para flexión como compresión, las resistencias hasta los 7 días de edad fueron similares, a excepción de la resistencia a flexión en los morteros CL y CG. En el primero de los casos, las resistencias a flexión de CL-WC y CL-SWC a los 7 días, llegaron a ser 19% y 46%, respectivamente, mayores que las resistencias de las probetas CL-AC. En tanto que, en el segundo caso, también a los 7 días de edad, existió una diferencia de 27% entre ambas condiciones de curado (Tabla 4-10). Para todos los casos, posterior a los 7 días de edad, las probetas con las condiciones de exposición WC y SWC superaron en resistencia mecánica a las probetas en condición de exposición AC.

Tabla 4-10. **Cemento:** diferencias relativas de resistencias mecánicas entre las distintas condiciones de curado respecto a AC.

	1 d	3 d	7 d	28 d	63 d	91 d	182 d	364 d
Difference	Flexural strength							
CL (WC - AC)	6%	47%	19%	62%	39%	55%	23%	26%
CL (SWC - AC)	6%	121%	46%	61%	74%	61%	28%	22%
CS (WC - AC)	.	-12%	-4%	30%	37%	18%	18%	12%
CG (WC - AC)	-27%	27%	26%	47%	.	45%	54%	68%
	Compressive strength							
CL (WC - AC)	-6%	-7%	-2%	42%	42%	50%	69%	80%
CL (SWC - AC)	-6%	3%	18%	46%	46%	40%	47%	76%
CS (WC - AC)	.	-16%	-6%	74%	74%	79%	108%	104%
CG (WC - AC)	-21%	-8%	15%	56%	56%	48%	67%	76%

Note: **CL:** Cement Limestone; **CS:** Cement Seashells; **CG:** Cement Glass; **AC:** air cured; **WC:** water cured; **SWC:** seawater cured.

En las tres condiciones de exposición, la resistencia a flexión de las probetas con mortero CL presentó una pérdida en la resistencia al final del período de observación. La resistencia de las probetas **CL-AC** ascendió hasta los 7 días de edad, luego se estabilizó hasta los 91 días y volvió a aumentar a los 182 días. Las probetas **CL-SWC** presentaron mayores valores en las primeras edades, pero a

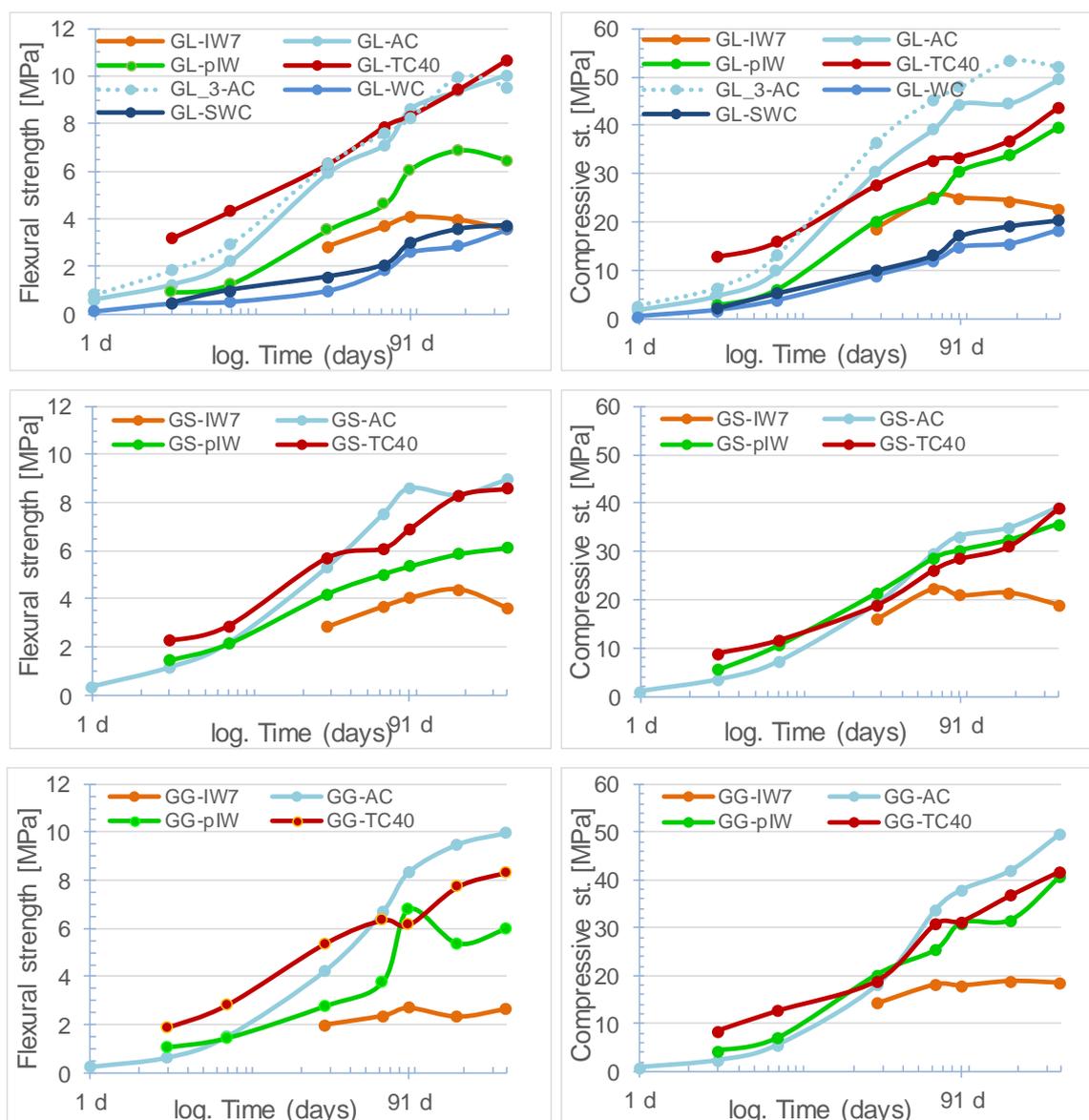
partir de los 28 días se tornaron similares a los de las probetas **CL-WC**, llegando a los 364 días con 22% y 26%, respectivamente, más de resistencia que las probetas CL-AC. La resistencia a compresión de las probetas **CL-AC** llegó a un valor máximo de 47 MPa a los 91 días de edad, y posteriormente descendió hasta 41,7 MPa a los 364 días. Las probetas **CL-WC** y **CL-SWC** tuvieron una evolución de la resistencia mecánica muy similar, teniendo al final del período de evaluación 80% y 76%, respectivamente, más de resistencia que las probetas CL-CA. CL-WC llegó a una resistencia máxima de 77.6 MPa a los 182 días de edad, en tanto que CL-SWC llegó a 73.4 MPa a los 364 días (Figura 4-14 y Tabla 4-10).

Las condiciones de exposición WC favorecieron las resistencias mecánicas de las probetas moldeadas de morteros de cemento y la exposición SWC favoreció aún más. En estas condiciones de exposición, las resistencias a compresión siguieron con tendencia creciente hasta los 364 días. Por su parte, las probetas con exposición AC, desde los 7 días de edad, comenzaron a tener una tasa de crecimiento en las resistencias mecánicas inferior a las expuestas en agua, y entre los 28 y 91 días, dichas resistencias se estabilizaron y dejaron de crecer. A los 28 días, CL-SWC fueron las probetas con mayor resistencia a compresión, 60.8 MPa, seguidas por CL-WC con 59.3 MPa y CG-WC con 53.6 MPa. Sin embargo, a los 364 días, se invirtieron los órdenes y CG-WC pasó a tener la mayor resistencia, 79.9 MPa, seguida de CL-WC con 75.5 MPa y CL-SWC con 73.4 MPa.

La evolución de las resistencias mecánicas en los morteros de geopolímero se muestra en la Figura 4-15. En todos los casos se observó que las condiciones de exposición al aire favorecieron la evolución de las resistencias mecánicas, en tanto que aquellas con exposición en agua se vieron muy afectadas, disminuyendo sus resistencias considerablemente. A continuación, se realiza un análisis de las evoluciones de resistencia de las distintas variantes de morteros y exposiciones.

La resistencia a flexión en las probetas **GL-AC** presentó un crecimiento continuo hasta los 364 días con un valor de 10.1 MPa. **GL\_3-AC** tuvo una evolución de resistencia muy similar a GL-AC, aunque su valor hasta los 7 días de edad llegó a ser hasta 53% superior. **GL-TC40** presentó gran diferencia con GL-AC a los 3 y 7 días de edad, con 162% y 94% de resistencia superior, respectivamente; luego de lo cual la evolución fue similar a GL-AC. Las probetas **GL-IW7** mostraron una

afectación negativa por la exposición en agua, entre 48% y 65%. La afectación de sumergir las probetas en agua un día antes de su ensayo (**GL-pIW**) rondó en una disminución de 34% de la resistencia. En tanto que exponerlas en agua de grifo (**GL-WC**) supuso una disminución de 72% en promedio; lo propio sucedió con las probetas **GL-SWC**, en las que la resistencia superó a GL-WC, pero disminuyó 65% en promedio respecto a GL-AC (Figura 4-15 y Tabla 4-11).



Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **IW7**: immersion water 7 days; **AC**: air cured; **pIW**: previous immersion water; **TC40**: cured temperature 40°C; **WC**: water cured; **SWC**: seawater cured.

Figura 4-15. **Geopolímero**: evolución de la resistencia mecánica en probetas moldeadas y comparación según las condiciones de exposición.

Tabla 4-11. **Geopolímero**: diferencias relativas de resistencias mecánicas entre las distintas condiciones de curado respecto a AC.

	1 d	3 d	7 d	28 d	63 d	91 d	182 d	364 d
Difference	Flexural strength							
GL (IW7 – AC)	.	.	.	-52%	-48%	-52%	-58%	-65%
GL (pIW – AC)	.	-26%	-44%	-40%	-35%	-30%	-27%	-36%
GL (TC40 – AC)	.	162%	94%	7%	11%	-3%	1%	6%
GL (3-AC – AC)	41%	53%	33%	7%	6%	-5%	6%	-5%
GL (WC – AC)	-82%	-64%	-77%	-83%	-74%	-70%	-69%	-64%
GL (SWC – AC)	-64%	-63%	-55%	-74%	-71%	-65%	-62%	-63%
GS (IW7 – AC)	.	.	.	-46%	-51%	-53%	-47%	-59%
GS (pIW – AC)	.	28%	-1%	-21%	-33%	-38%	-29%	-32%
GS (TC40 – AC)	.	98%	33%	8%	-19%	-20%	0%	-4%
GG (IW7 – AC)	.	-	-	-54%	-65%	-67%	-75%	-73%
GG (pIW – AC)	.	62%	-6%	-35%	-44%	-19%	-44%	-40%
GG (TC40 – AC)	.	182%	83%	26%	-5%	-26%	-19%	-16%
	Compressive strength							
GL (IW7 – AC)	.	.	.	-39%	-36%	-44%	-45%	-54%
GL (pIW – AC)	.	-40%	-38%	-34%	-37%	-31%	-24%	-20%
GL (TC40 – AC)	.	179%	63%	-9%	-16%	-25%	-17%	-11%
GL (3-AC – AC)	48%	36%	35%	20%	16%	8%	20%	5%
GL (WC – AC)	-76%	-63%	-62%	-71%	-69%	-67%	-65%	-63%
GL (SWC – AC)	-63%	-53%	-46%	-67%	-66%	-61%	-57%	-59%
GS (IW7 – AC)	.	.	.	-17%	-25%	-37%	-38%	-51%
GS (pIW – AC)	.	66%	49%	11%	-4%	-9%	-7%	-9%
GS (TC40 – AC)	.	161%	62%	-2%	-12%	-14%	-11%	0%
GG (IW7 – AC)	.	.	.	-21%	-46%	-53%	-55%	-63%
GG (pIW – AC)	.	85%	25%	12%	-25%	-18%	-25%	-18%
GG (TC40 – AC)	.	266%	126%	5%	-9%	-17%	-12%	-16%

Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **IW7**: immersion water 7 days; **AC**: air cured; **pIW**: previous immersion water; **TC40**: cured temperature 40°C; **WC**: water cured; **SWC**: seawater cured.

La evolución de la resistencia a compresión en los morteros GL fue semejante a la descrita en resistencia a flexión. Las probetas **GL-AC** presentaron un crecimiento sostenido en el tiempo, llegando a 49.5 MPa a los 364 días. La resistencia de **GL\_3-AC** fue mayor que GL-AC en todo el período de evaluación, encontrándose sus valores entre 48% y 5% por arriba. **GL-TC40** presentó gran diferencia con GL-AC a los 3 y 7 días de edad, con 179% y 63% de resistencia superior, respectivamente; luego de lo cual la resistencia quedó por debajo de GL-AC, llegando hasta 25%

menos a los 91 días. Las probetas **GL-IW7** mostraron afectación por exposición en agua, disminuyendo la resistencia entre 36% y 54% durante el período de exposición. **GL-pIW** rondó en una disminución de 32% de la resistencia a lo largo del período de evaluación. Las probetas **GL-SWC** superaron levemente en resistencia a las **GL-WC**, pero ambas fueron considerablemente inferiores a **GL-AC**, en torno a 58% y 66%, respectivamente (Figura 4-15 y Tabla 4-11).

La resistencia a flexión de las probetas **GS-AC** llegó a valores de 9.0 MPa a los 364 días. Por su parte, **GS-TC40** presentó un aumento de 98% y 8% respecto a **GS-AC** a los 3 y 28 días, respectivamente, luego de lo cual quedó por debajo de la resistencia de **GS-AC**, teniendo valores de hasta 20% menos a los 91 días. **GS-IW7** presentó una progresiva merma en la resistencia, desde 46% a 59% entre los 28 y 364 días. **GS-pIW** presentó 28% más de resistencia que **GS-AC** a los 3 días, luego de lo cual fue inferior, llegando a los 364 días con una merma del 59%.

En cuanto a resistencia a compresión, las probetas **GS-AC** evolucionaron progresivamente hasta los 39.1 MPa a los 364 días. **GS-TC40** presentó 161% y 62% más de resistencia que **GS-AC** a los 3 y 7 días de edad, pero luego la resistencia llegó a ser igual que **GS-AC** a los 364 días. Al igual que en flexión, **GS-IW7** presentó una progresiva merma en la resistencia, la cual fue desde 17% a 51% entre los 28 y 364 días. En cuanto a **GS-pIW**, la resistencia se encontró entre 66% y 11% sobre **GS-AC** a las edades de 3 y 28 días, luego de lo cual quedó por debajo, con un promedio de 7% menos de resistencia.

En las probetas **GG-AC**, la resistencia a flexión llegó a los 10 MPa a los 364 días. **GG-TC40** presentó un aumento de 182%, 83% y 26% respecto a **GG-AC** a los 3, 7 y 28 días respectivamente, posterior a lo cual la resistencia quedó por debajo de la de **GG-AC**, con 26% de merma a los 91 días. Como en los casos anteriores, las probetas expuestas a la condición **GG-IW7** presentaron una progresiva merma en la resistencia, entre 54% y 75% durante el período de evaluación. A la edad de 3 días, las probetas **GG-pIW** superaron en resistencia a las probetas **GG-AC** en 62%, luego de lo cual bajaron, llegando a ser inferior a **GG-AC** en 40% a los 364 días.

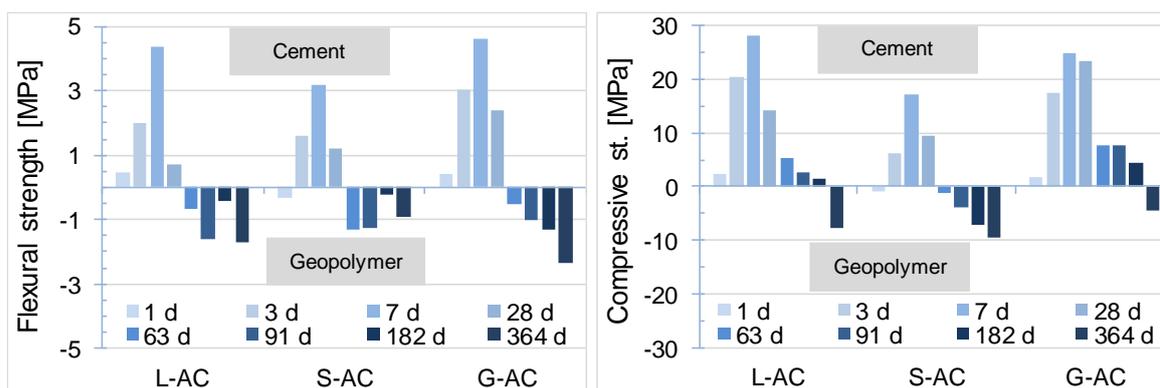
La resistencia a compresión en las probetas **GG-AC** evolucionó progresivamente hasta 50 MPa a los 364 días. Las probetas **GG-TC40** presentaron 266%, 126% y

5% más de resistencia que GG-AC a los 3, 7 y 28 días, luego de lo cual la resistencia quedó por debajo, llegando a ser inferior a GG-AC en 16% a los 364 días de edad. La resistencia de **GG-IW7** disminuyó en forma progresiva desde 21% hasta 63% a los 364 días. La resistencia de **GG-pIW** superó a la de GG-AC en 85%, 25% y 12% a los 3, 7 y 28 días, respectivamente, pero luego quedó por debajo, llegando a ser inferior en 18% a los 364 días.

La condición de exposición AC favoreció el incremento de las resistencias mecánicas a largo plazo en todos los morteros de geopolímero. La condición TC-40 incrementó considerablemente las resistencias a corto plazo, hasta 266% en morteros GG a 3 días. La condición SWC mejoró los resultados respecto a WC, pero ambos fueron muy inferiores a los resultados en probetas con exposición AC, en torno al 62% menores. La condición IW7 mostró pérdidas de resistencia hasta 73% a los 364 días. En tanto que la condición pIW afectó más a la resistencia a flexión que a compresión, 73% y 18%, respectivamente, en probetas GG.

Los morteros GL y GG expuestos a AC fueron los que mayor resistencia a compresión registraron a los 364 días, 49.5 MPa y 49.8 MPa, respectivamente. Por su parte, GL\_3-AC tuvo las resistencias a compresión más elevadas a mediano y largo plazo, 52.5 MPa a los 364 días.

En la Figura 4-16 se comparan las resistencias mecánicas de los morteros de cemento con la de geopolímero expuestos a igualdad de condiciones (AC) (resistencias de morteros de cemento menos resistencias de morteros de geopolímero), y se puede ver que la diferencia en resistencia a flexión se incrementó hasta los 7 días, siendo mayor para los morteros de cemento. A partir de los 28 días, la diferencia se hizo menor, y desde los 63 días en adelante la diferencia se incrementó a favor de los geopolímeros. La diferencia en resistencia a compresión, al igual que en flexión, se incrementó hasta los 7 días de edad, a partir de lo cual comenzó a descender y acercarse a los valores de los morteros de geopolímero. En el caso de los morteros de geopolímero con *limestone* (L) y *glass* (G), a los 364 días superaron en resistencia a los de cemento; en tanto que los morteros con *seashells* (S) lo hicieron a partir de los 63 días de edad.



Note: **L**: Limestone; **S**: Seashells; **G**: Glass; **AC**: air cured.

Figura 4-16. Diferencias en resistencias a flexión y compresión entre probetas moldeadas expuestas a la condición AC (cemento y geopolímero).

En condiciones de exposición AC, la evolución de las resistencias mecánicas a primeras edades fue mayor en los morteros de cemento que en los de geopolímero, y la diferencia entre ambos fue en incremento hasta los 7 días. Posterior a esta edad, la diferencia comenzó a decrecer y se hizo superior para los morteros de geopolímero a edades de largo plazo. Lo que indica que la resistencia mecánica de los morteros de geopolímero, en condición de exposición AC, siguió incrementándose en el tiempo, en tanto que en los morteros de cemento la resistencia mecánica tendió a estabilizarse.

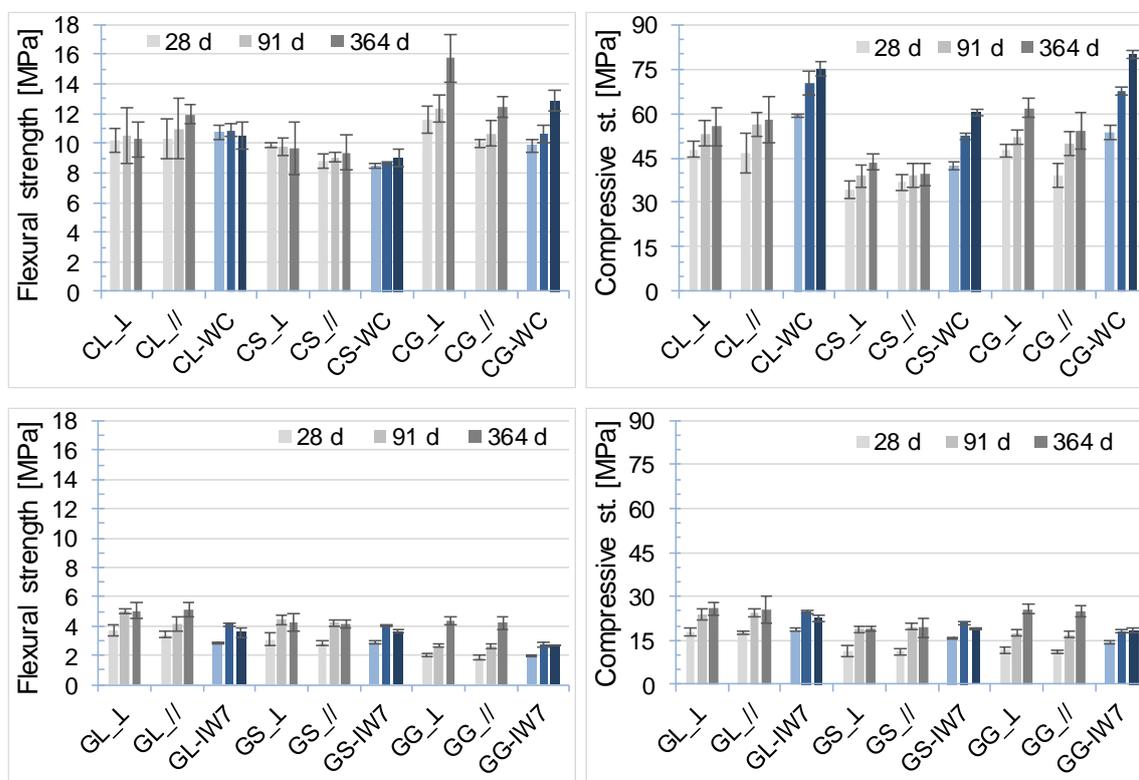
#### 4.3.4. Probetas impresas en 3D de comparación

Estas probetas se elaboraron con la dosificación<sub>2</sub> (Tabla 3-2), y para analizar los resultados en igualdad de condiciones entre probetas impresas y moldeadas, se consideró la exposición WC para morteros de cemento e IW7 para morteros de geopolímero. Además, para determinar la variación en resistencias mecánicas por cambios en la dirección de las cargas, las probetas impresas fueron ensayadas con cargas en sentido paralelo (//) y perpendicular (⊥) a la cara de moldeo.

En la Figura 4-17 se muestran los resultados de las resistencias mecánicas de las probetas impresas en 3D con dirección de carga // y ⊥ a la cara de moldeo, y sus homólogas moldeadas, tanto de morteros de cemento como de geopolímero.

Para analizar las **diferencias mecánicas entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas** se elaboraron los gráficos de la Figura 4-18 y Figura 4-19, en los cuales, si las diferencias son positivas, las probetas impresas en 3D (*printed*)

tienen mayor resistencia mecánica, y si son negativos, las que tienen mayor resistencia son las probetas moldeadas (*moulded*).



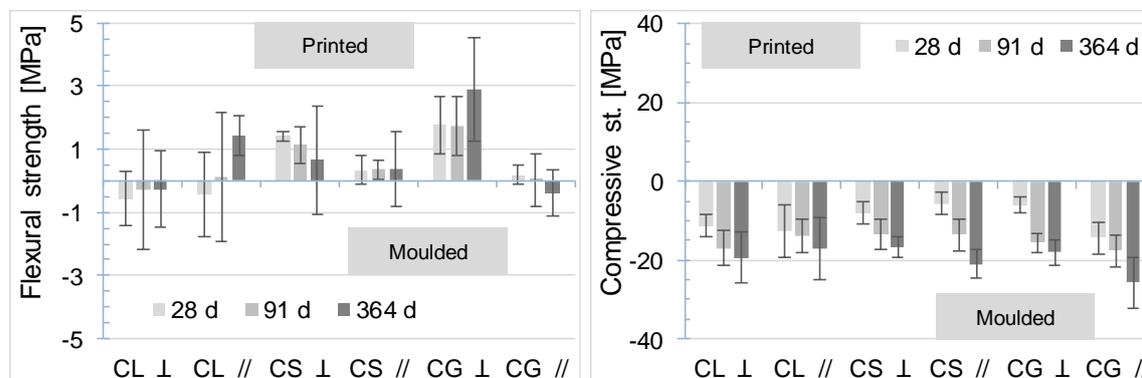
Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **WC**: water cured; **IW7**: immersion water 7 days; **//**: loads parallel to the moulding face; **⊥**: loads perpendicular to the moulding face.

Figura 4-17. Cemento y geopolímero: resistencias a flexión y compresión en probetas impresas en 3D de comparación y sus correspondientes moldeadas.

En términos generales, en los **morteros de cemento** se observó que las diferencias promedio en las resistencias a flexión fueron mayores o menores dependiendo del tipo de mezcla y de la edad de ensayo. Además, en todos los casos, las desviaciones estándar tuvieron una gran dispersión, por lo que no se pudo establecer una diferencia significativa entre probetas moldeadas e impresas según el tipo de mortero y edad de ensayo. La excepción fueron los morteros CG, en los cuales la resistencia de las probetas impresas en 3D con cargas  $\perp$  fueron mayores que las moldeadas (Figura 4-18).

En cuanto a resistencia a compresión, todas las probetas moldeadas presentaron mayor resistencia que las probetas impresas, además, la diferencia entre probetas moldeadas e impresas aumentó con el tiempo, lo que indica que las probetas moldeadas presentaron mayor incremento en el tiempo en comparación con las

probetas impresas (Figura 4-18). Independiente del sentido de carga y del tipo de mezcla, las resistencias de las probetas moldeadas fueron superior a las impresas en 3D entre 13% y 37% a 28 días, 25% y 35% a 91 días y 29% y 48% a 364 días.

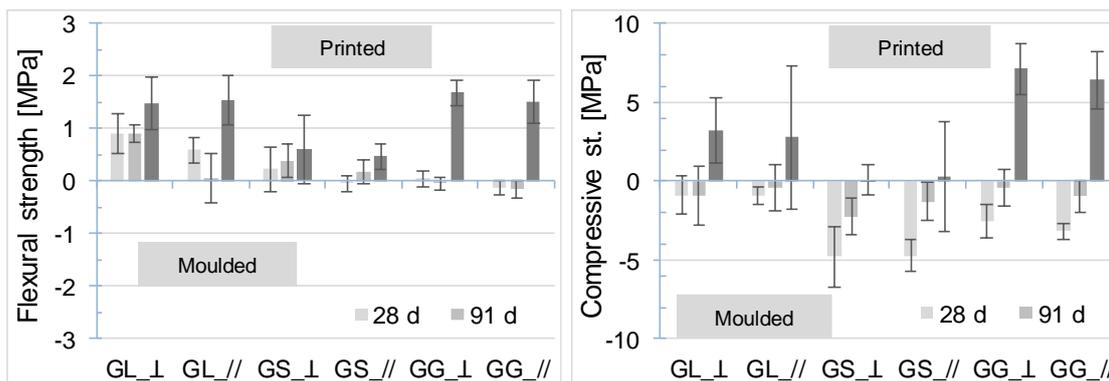


Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **//**: loads parallel to the moulding face; **⊥**: loads perpendicular to the moulding face.

Figura 4-18. **Cemento**: diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas.

Como sucede en este trabajo, otros autores demostraron que los morteros de cemento moldeados llegaron a tener mayor resistencia a compresión que las probetas impresas en 3D. Sikora et al. [69] registraron en el orden de 20% a 35% menos resistencia en las probetas impresas en 3D que en las moldeadas con 28 días de edad. Estas diferencias se atribuyeron a la presencia de huecos y defectos propios del sistema de impresión, fundamentalmente en los encuentros entre capa y capa. Aunque los defectos también pueden provenir del sistema de corte, en el cual las probetas pueden quedar con pequeñas diferencias en las dimensiones o con sus caras desalineadas, lo que alteraría los resultados en las resistencias mecánicas. Esto, a su vez, se ve reflejado en la mayor dispersión de los resultados en las probetas impresas en 3D.

En los **morteros de geopolímero** se observó que las diferencias promedio en las resistencias a flexión tendieron a ser mayores para los morteros impresos, aunque en los morteros GG hubo algunos valores promedios superiores para probetas moldeadas a la edad de 28 y 91 días. Además, las desviaciones estándar tuvieron mucha dispersión nuevamente (Figura 4-19). A los 364 días, las probetas GG impresas con sentido de carga ⊥ y // llegaron a ser 38% y 36%, respectivamente, superior a las probetas moldeadas, en tanto que los morteros GS fueron 14% y 11% más, y los morteros GL 30% superior para ambos sentidos de carga.



Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; //: loads parallel to the moulding face; ⊥: loads perpendicular to the moulding face.

Figura 4-19. **Geopolímero**: diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D y probetas moldeadas.

En resistencia a compresión, aunque se siguen teniendo valores de desviación estándar con rangos muy amplios, se observó que a las edades de 28 y 91 días las probetas moldeadas presentaron mayor resistencia que las probetas impresas, siendo estos valores, en promedio y a los 28 días, 5% en morteros GL, 43% en morteros GS y 25% en morteros GG. En tanto que, a los 364 días, las probetas impresas presentaron mayor resistencia, con una diferencia respecto a las probetas moldeadas de 12% en morteros GL, 1% en morteros GS y 27% en morteros GG.

Similares comportamientos obtuvieron Demiral et al. [204] en morteros de geopolímero impresos en 3D y morteros moldeados. Comparando las propiedades mecánicas de ambos procesos de elaboración, obtuvieron que las resistencias a flexión en morteros impresos fueron superiores a la de los morteros moldeados y las resistencias a compresión en morteros impresos tendieron a superar a la de los morteros moldeados a medida que las probetas tenían mayor edad (Figura 4-20).

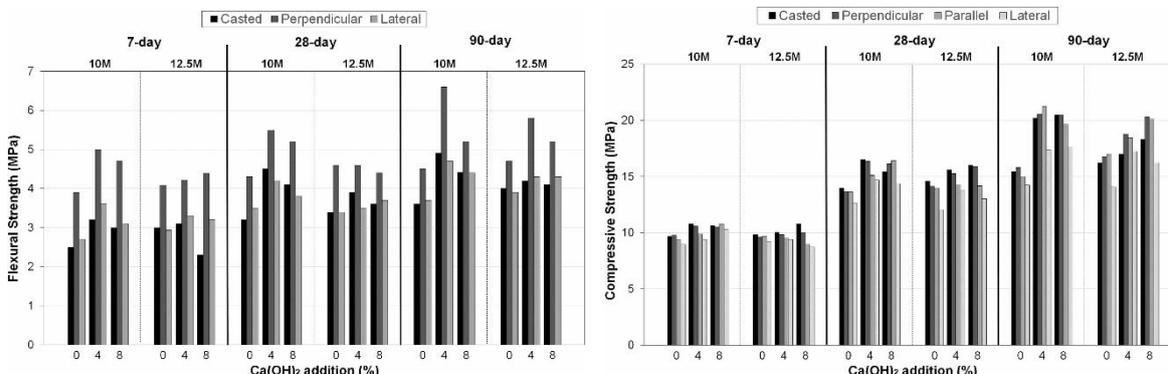
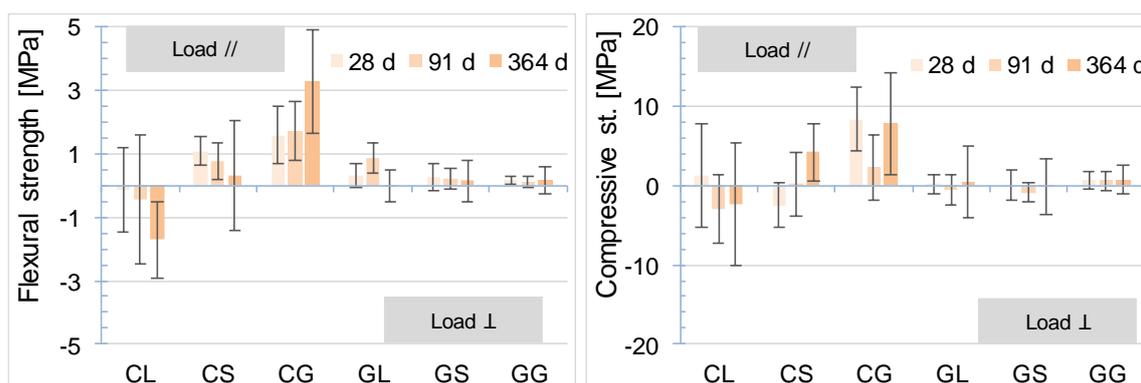


Figura 4-20. Morteros de geopolímero impresos en 3D y moldeados. Resultados promedios de resistencias mecánicas. Fuente: [204].

La **diferencia mecánica entre probetas impresas en 3D con cargas en sentido  $\perp$  y  $\parallel$  a la cara de impresión** se analizó mediante los gráficos de la Figura 4-21, en los cuales, las diferencias positivas corresponden a una mayor resistencia en probetas con cargas en sentido  $\parallel$  (*Load  $\parallel$* ) y las negativas, corresponden a una mayor resistencia en probetas con cargas en sentido  $\perp$  (*Load  $\perp$* ). Las desviaciones estándar tuvieron mucha amplitud, lo que dificultó sacar una tendencia en la evolución de las resistencias.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-21. Diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas impresas en 3D con sentido de carga  $\perp$  y  $\parallel$  (cemento y geopolímero).

La resistencia a flexión fue mayor en morteros CL con cargas  $\perp$ , y la diferencia con las cargas  $\parallel$  fue en aumento con el transcurso del tiempo hasta llegar a una diferencia del 17% a los 364 días. En morteros CS, las mayores resistencias correspondieron a las cargas  $\parallel$ , la diferencia a los 28 días fue la mayor, 11% respecto a las cargas  $\perp$ , pero fue disminuyendo con el transcurso del tiempo, hasta 3%. En los morteros CG las resistencias también fueron mayores para las cargas  $\parallel$ , las cuales fueron en aumento con el transcurso del tiempo hasta llegar a 21% de diferencia con las cargas  $\perp$ . En los morteros de geopolímero, debido a que las resistencias a flexión fueron bajas para todos los casos, las diferencias entre cargas  $\parallel$  y cargas  $\perp$  fueron mínimas, presentando una leve diferencia a favor de las cargas  $\parallel$  en sus resultados promedios (Figura 4-21).

Analizando los resultados promedios de la resistencia a compresión, los morteros CL tuvieron, a los 28 días, una diferencia de 3% a favor de las cargas  $\parallel$ , la cual disminuyó y pasó a favor de las cargas  $\perp$  a las edades de 91 y 364 días con 6% y 4% de diferencia. Los morteros CS, en tanto, comenzaron con una diferencia de

7% a favor de las cargas  $\perp$  y finalizaron con 10% a favor de las cargas  $\parallel$ . Los morteros CG, por su parte, mantuvieron su diferencia a favor de las cargas  $\parallel$ , con una diferencia máxima de 18% a los 28 días. En cuanto a los morteros de geopolímero, como sucedió en las resistencias a flexión, las diferencias de resistencias entre cargas  $\parallel$  y cargas  $\perp$  fueron mínimas, con lo que, sumado al amplio rango de dispersión de los resultados, no se pudo establecer diferencias significativas entre un sentido de carga u otro (Figura 4-21). Esto se puede atribuir a la buena uniformidad de las secciones impresas, aunque existan oquedades detectadas, como se comentó anteriormente. Este comportamiento fue observado también por Chen et al. [86] en las resistencias a compresión de morteros imprimibles en 3D en los que emplearon GGBFS y F.A. como precursores.

Sikora et al. [69] demostraron diferencias superiores al 20% en resistencia a compresión de morteros de cemento según la dirección de ensayo de las probetas impresas. En esta tesis, las diferencias no fueron partidarias para un sentido de carga u otro (Figura 4-21), lo cual se puede atribuir a que el sentido de impresión de las placas se corresponde a una malla a  $90^\circ$  entre capa y capa y respecto a los bordes internos (Figura 3-9), cuando en otros trabajos, como el de Sikora et al., la dirección entre capa y capa se suele realizar en un mismo sentido para poder observar esas diferencias (Figura 4-22).

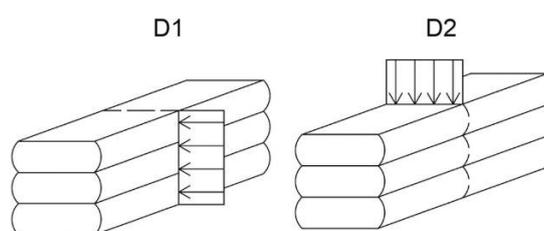


Figura 4-22. Esquema y sentido de carga de probetas impresas en 3D. Fuente: [69].

En la Tabla 4-12 se muestran los resultados de correlación de Spearman entre resistencia a compresión y flexión ( $F_s$ ), densidad en seco ( $\rho_d$ ), densidad aparente ( $\rho_b$ ), absorción ( $A\%$ ) y porosidad ( $P\%$ ). Para el análisis, los datos se agruparon en morteros de cemento y de geopolímero, incluyendo las variantes de dosificación de cada uno, y se consideraron los resultados a las edades de 28 y 364 días.

Se observó que la correlación entre los resultados de resistencia a compresión y flexión fue mayor en probetas impresas (*printed*) que en probetas moldeadas

(*moulded*) y con signo positivo. La correlación con  $\rho_b$  fue poco significativa, a excepción de los morteros impresos, y en todos los casos fue de signo positivo. La correlación con  $\rho_d$  no fue significativa en los morteros de cemento, en tanto que en los morteros de geopolímero la correlación fue fuerte y positiva. En los morteros de cemento, la correlación con  $A\%$  y  $P\%$  fue fuerte y negativa, lo que indica que al aumentar  $A\%$  y  $P\%$ , la resistencia a compresión disminuyó. En los morteros de geopolímero, si bien esta correlación no fue significativa, tuvo signo positivo, lo que indica que al aumentar  $A\%$  y  $P\%$  también aumentó la resistencia a compresión.

Tabla 4-12. Correlación de Spearman entre diferentes parámetros y la resistencia a compresión, considerando los resultados a 28 y 364 días.

	Cement		Geopolymer	
	Moulded	Printed	Moulded	Printed
$F_s$ .	0.714	0.886	0.771	1.000
$\rho_b$	0.600	0.886	0.543	0.600
$\rho_d$	-0.486	0.143	0.886	0.943
$A\%$	-0.771	-0.928	0.200	0.273
$P\%$	-0.771	-0.886	0.200	0.429

Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density;  $A\%$ : Absorption;  $P\%$ : Water accessible porosity;  $F_s$ : flexural strength.

En morteros de cemento no se pudo establecer una diferencia significativa entre probetas moldeadas e impresas en resistencia a flexión. En tanto que en resistencia a compresión, las probetas moldeadas fueron entre 13% y 48% superior a las probetas impresas. En morteros de geopolímero, se observó que los valores promedios de las resistencias a flexión tendieron a ser superiores en probetas impresas. En cambio, en resistencia a compresión, los resultados mayores fueron en probetas moldeadas a las edades de 28 y 91 días, y pasaron a ser superiores en probetas impresas a los 364 días.

En forma general, se observó que las resistencias a flexión y compresión en morteros CL fueron superiores en probetas con dirección de carga  $\perp$ , en tanto que en morteros CS y CG las cargas superiores fueron en probetas con dirección de carga  $\parallel$ . En morteros de geopolímero, las diferencias de resistencia entre una dirección de carga y otra fueron mínimas, y considerando la desviación estándar en los resultados, no se pudo establecer una diferencia significativa.

La porosidad en probetas de cemento tuvo una correlación significativa con la resistencia a compresión, indicando disminución en la resistencia al aumentar la porosidad. En tanto que en morteros de geopolímero, si bien la correlación no fue significativa, indicó un aumento de resistencia con el aumento de porosidad.

#### 4.3.5. Probetas moldeadas: morteros de cemento con polvo cerámico (morteros Ce).

En la Figura 4-23 y Figura 4-24 se muestran los resultados de resistencia a flexión y compresión, respectivamente, de las probetas patrón (P), las probetas de cemento con polvo cerámico de España (CeS) y las probetas de cemento con polvo cerámico de Argentina (CeA). En dichas gráficas, además, se muestran los resultados correspondientes de las probetas con la variante de mortero CG-WC, la cual es homóloga de estos morteros, pero empleando F.A. en lugar de polvo cerámico. Este mortero tiene una relación  $w/B = 0.38$  y  $\%F.A. = 33\%$ .

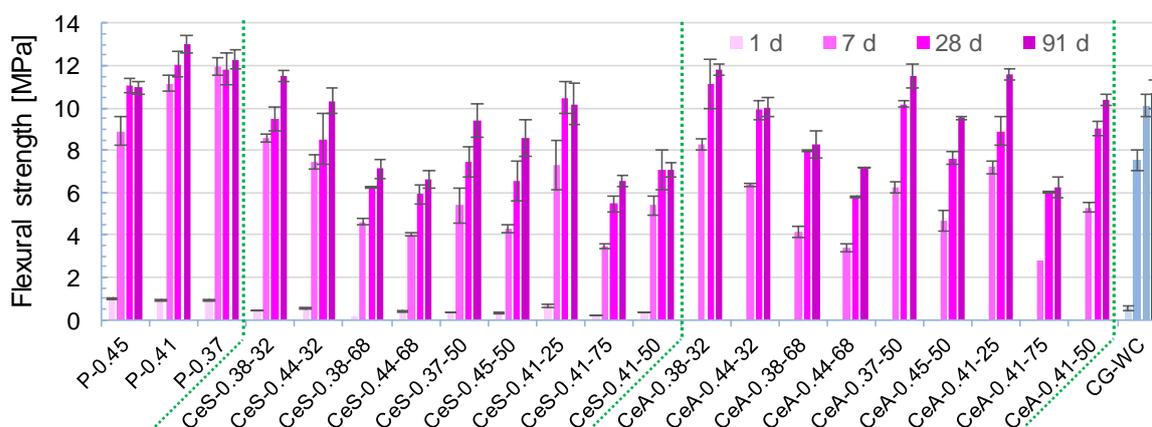


Figura 4-23. Resistencia a flexión en probetas P, CeS, CeA y CG-WC.

Comparando los resultados en resistencia a flexión (Figura 4-23), se observó que a los 91 días los morteros CeS-0.38-32, CeA-0.38-32, CeA-0.37-50 y CeA-0.41-25 superaron en valor al mortero CG-WC, hasta en 1.2 MPa; en tanto que para el resto de dosificaciones Ce, las resistencias fueron menores. Por su parte, en resistencia a compresión (Figura 4-24), todos los resultados de los morteros Ce fueron inferiores a CG-CW, a excepción de las dosificaciones 0.38-32 a los 7 días, que fueron hasta 1.3 MPa superior. Esto demuestra que, en igualdad de composición y condiciones de exposición, la incorporación de F.A o polvo cerámico como

reemplazo del cemento, aportó similares propiedades mecánicas a los morteros, siendo levemente superior en el caso del F.A.

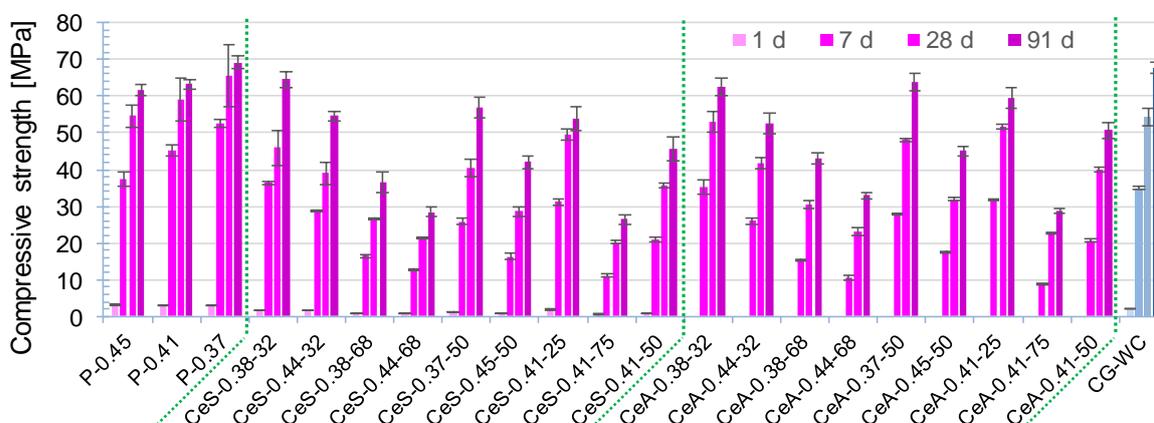


Figura 4-24. Resistencia a compresión en probetas P, CeS, CeA y CG-WC.

En la Figura 4-25 se muestra la diferencia entre CeS y CeA de los resultados de resistencia mecánica. En términos generales, las resistencias más elevadas se correspondieron con los morteros CeA. Este comportamiento puede estar asociado a que la suma de los compuestos principales ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) del polvo CeA fue superior al del polvo CeS, 87.31 y 84.7 wt%, respectivamente, y además tuvo menor LOI, 0.65% y 1.45%, respectivamente (Tabla 4-5). Todo esto da indicios de que el polvo CeA tuvo mayor puzolanicidad que el polvo CeS, lo que permitiría mayor reacción con el cemento y aumento en las resistencias mecánicas.

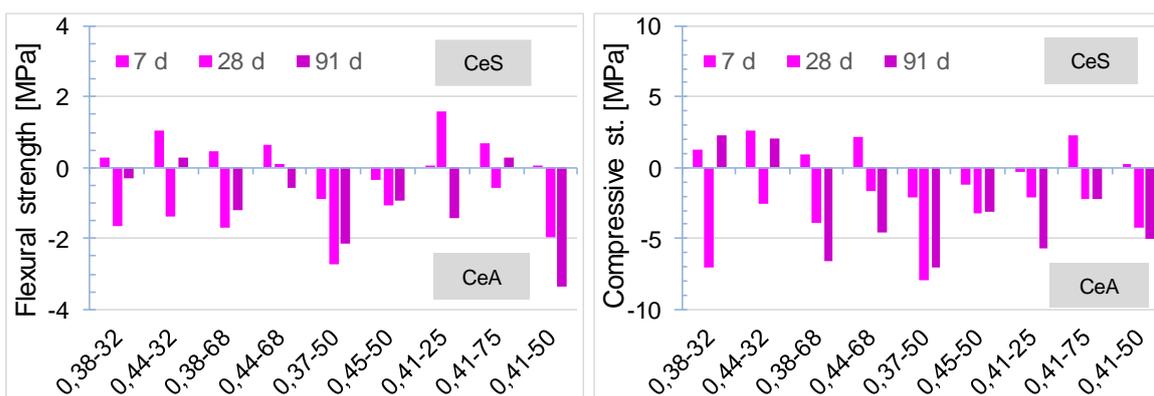


Figura 4-25. Diferencias en resistencia a flexión y compresión entre probetas CeS y CeA.

En el programa Minitab se determinaron las ecuaciones de regresión de las resistencias mecánicas para las distintas dosificaciones de morteros a las edades de 7, 28 y 91 días. Además, se determinaron los parámetros estadísticos  $S$ ,  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $R^2_{pred}$  y  $P$ -value. En la Tabla 4-13 se muestran las ecuaciones de regresión

y los parámetros estadísticos correspondientes. Los valores *P-value* para %Cer fueron todos 0.000, lo que indica que dicha variable fue muy significativa en el modelo de regresión. En tanto que para w/B, dichos valores tendieron a aumentar, e incluso dos de ellos superaron a 0.050 (CeS\_91d-F y CeA\_91d-F), lo que indica que esta variable fue menos significativa en el modelo.

Tabla 4-13. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de resistencia mecánica en morteros Ce – *Step 1*.

Test	Regression equation	S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj	R <sup>2</sup> pred	P-value	
		[MPa]	[%]	[%]	[%]	%Cer	w/B
CeS_7d-Fs	$19.74 - 22.42 \times w/B - 0.09788 \times \%Cer$	0.74	94.39	93.14	89.33	0.000	0.016
CeS_28d-Fs	$16.14 - 10.75 \times w/B - 0.08605 \times \%Cer$	0.44	97.18	96.55	95.38	0.000	0.042
CeS_91d-Fs	$18.03 - 13.84 \times w/B - 0.07713 \times \%Cer$	0.86	88.34	85.75	80.12	0.000	0.149
CeS_7d-Cs	$100.77 - 136.0 \times w/B - 0.4564 \times \%Cer$	2.05	98.03	97.59	96.21	0.000	0.000
CeS_28d-Cs	$113.30 - 129.4 \times w/B - 0.5246 \times \%Cer$	1.33	99.34	99.19	99.00	0.000	0.000
CeS_91d-Cs	$127.4 - 145.1 \times w/B - 0.4692 \times \%Cer$	5.43	88.24	85.62	79.04	0.000	0.028
CeA_7d-Fs	$21.80 - 27.44 \times w/B - 0.10247 \times \%Cer$	0.47	97.87	97.40	95.98	0.000	0.000
CeA_28d-Fs	$21.63 - 23.84 \times w/B - 0.06832 \times \%Cer$	0.83	87.56	84.79	78.21	0.000	0.020
CeA_91d-Fs	$21.83 - 22.4 \times w/B - 0.0643 \times \%Cer$	1.02	80.25	75.87	60.09	0.000	0.061
CeA_7d-Cs	$105.48 - 147.3 \times w/B - 0.4720 \times \%Cer$	1.52	98.98	98.75	97.91	0.000	0.000
CeA_28d-Cs	$130.7 - 169.0 \times w/B - 0.4792 \times \%Cer$	2.70	97.02	96.35	94.44	0.000	0.000
CeA_91d-Cs	$136.2 - 167.0 \times w/B - 0.3999 \times \%Cer$	5.52	85.11	81.80	71.36	0.000	0.016

Note: **ages:** 7d, 28d and 91d; **Fs:** flexural strength; **Cs:** compressive strength.

En una segunda etapa de análisis en Minitab, los modelos de regresión con *P-value* superiores a 0.050 se recalcularon eliminando esta variable, determinando las nuevas ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos (Tabla 4-14). Se observó que R<sup>2</sup>adj y R<sup>2</sup>pred disminuyeron respecto a los de la etapa 1, por lo que las ecuaciones de esta etapa fueron las que tuvieron mejor capacidad predictiva.

Tabla 4-14. Ecuaciones de regresión y parámetros estadísticos de los modelos de resistencia mecánica en morteros Ce – *Step 2*.

Test	Regression equation	S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> adj	R <sup>2</sup> pred	P-value	
		[MPa]	[%]	[%]	[%]	%Cer	w/B
CeS_91d-Fs	$12.356 - 0.0771 \times \%Cer$	0.92	85.10	83.61	79.23	0.000	-
CeA_91d-Fs	$21.652 - 0.0643 \times \%Cer$	1.19	70.19	67.21	55.72	0.001	-

Con los modelos de regresión obtenidos se determinaron las resistencias mecánicas para las distintas dosificaciones y edades analizadas, considerando las relaciones w/B correspondientes a los morteros patrón (0.45, 0.41 y 0.37) y los

%Cer estudiados (25%, 32%, 50%, 68% y 75%). Con los resultados obtenidos de los modelos de regresión fue posible determinar la pérdida de resistencia de cada una de las anteriores combinaciones con los resultados de las resistencias mecánicas de los morteros P. Además, se determinó el incremento de las resistencias entre los 7 y 28 días y los 28 y 91 días de edad. Los resultados se muestran en las gráficas de la Figura 4-26 a Figura 4-33.

En borde rojo se identifican los porcentajes de pérdida de carga que superaron al porcentaje de reemplazo cerámico (%Cer). Para flexión, se observó que los porcentajes de pérdida de carga solo fueron mayores a %Cer a los 7 días de edad y para  $w/B = 0.45$ , con la excepción del 75% de %Cer (Figura 4-26 y Figura 4-27).

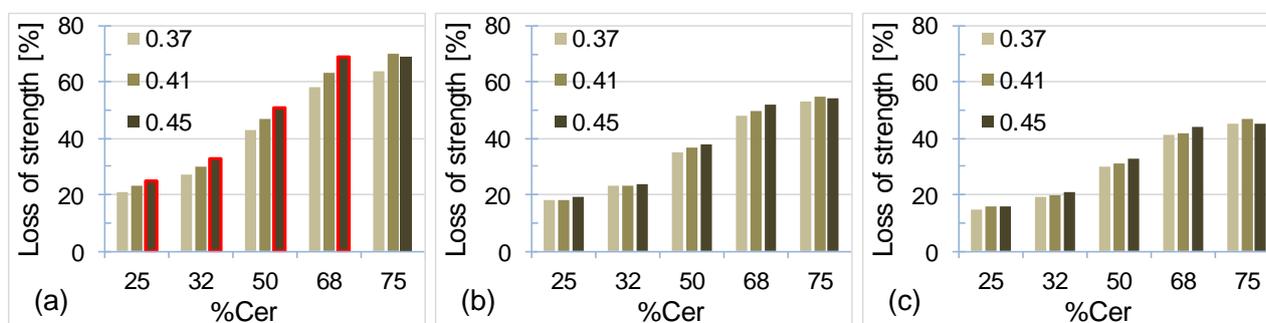


Figura 4-26. **Flexión - CeS.** Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón. (a) Edad a 7 d. (b) Edad a 28 d. (c) Edad a 91 d.

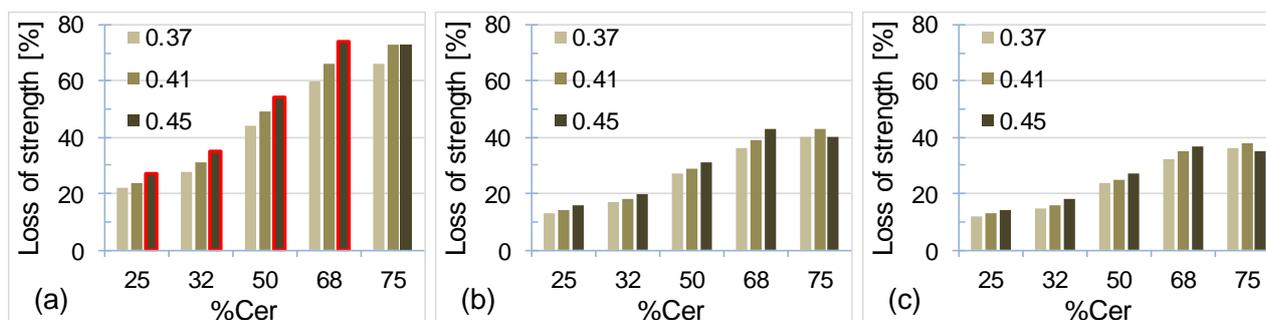


Figura 4-27. **Flexión - CeA.** Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón. (a) Edad a 7 d. (b) Edad a 28 d. (c) Edad a 91 d.

Para compresión, los porcentajes de pérdida de carga superiores a %Cer se dieron también para la edad de 7 días y para las relaciones  $w/B$  iguales a 0.45 y 0.41 (Figura 4-28 y Figura 4-29). Indirectamente, estas comparaciones indican que los polvos cerámicos aportaron cierta reacción puzolánica a las mezclas, ya que, de ser inertes, los porcentajes de pérdida de carga respecto a %Cer habrían sido iguales o menores al %Cer correspondiente.

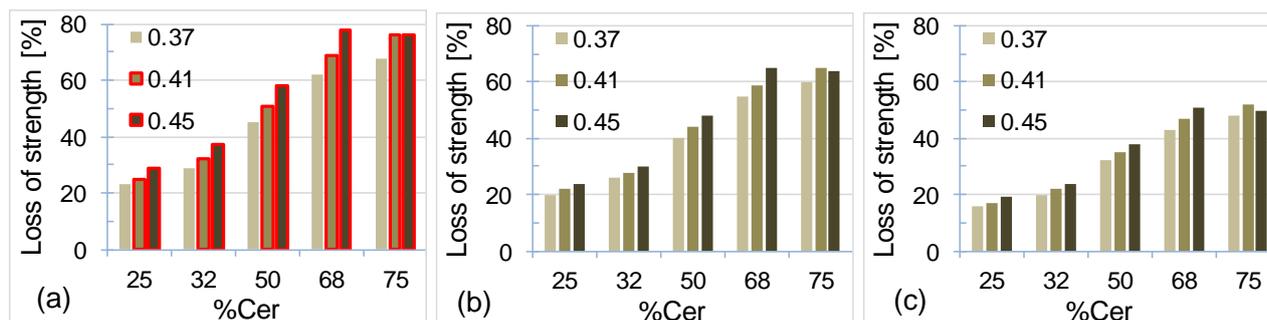


Figura 4-28. **Compresión - CeS.** Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón.  
(a) Edad a 7 d. (b) Edad a 28 d. (c) Edad a 91 d.

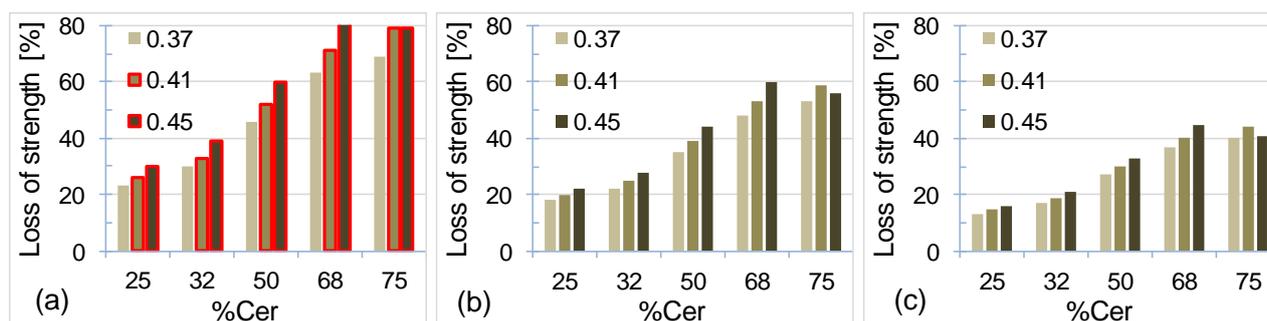


Figura 4-29. **Compresión - CeA.** Pérdida de resistencia en relación con morteros patrón.  
(a) Edad a 7 d. (b) Edad a 28 d. (c) Edad a 91 d.

Los incrementos de resistencia entre las edades de 7-28 días y 28-91 días (Figura 4-30a Figura 4-33) indicaron que, a media que se aumentó la proporción de %Cer y w/B, el incremento de las resistencias mecánicas entre una determinada edad y la posterior fue en aumento. Este comportamiento, tiende a reforzar la idea de que una mayor presencia de polvo cerámico permitió un mayor incremento de la resistencia, si se compara con edades previas. Además, una mayor disponibilidad de agua en las mezclas permitió que las reacciones de hidratación sean mayores, posibilitando un aumento en el incremento respecto a esta variable también.

El conjunto formado desde la Figura 4-26 a la Figura 4-29 también refleja que las pérdidas de carga de los morteros CeA, respecto a los morteros P, fueron menores que en los morteros CeS. Lo que refuerza lo indicado para la Figura 4-25, que el polvo cerámico CeA presentó mayor puzolanicidad que el polvo cerámico CeS.

Observando las gráficas de la Figura 4-30 a Figura 4-33, se observa que los incrementos de resistencia mecánica de 7-28 días en morteros CeA son mayores que en los morteros CeS. Particularmente, en reemplazos superiores al 50% los aumentos son de importancia considerable. Sin embargo, los incrementos de

resistencia mecánica de 28-91 días son mayores en los morteros CeS. Con estos comportamientos se puede deducir que el polvo cerámico CeA otorgó mayor puzolanidad a corto plazo, en tanto que CeS lo hizo a mediano plazo.

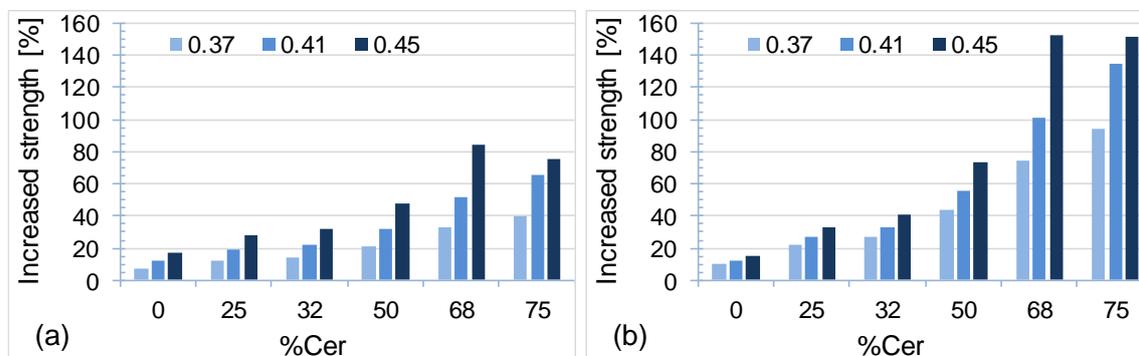


Figura 4-30. **Flexión.** Incremento de resistencias de **7 a 28** días.  
(a) Morteros CeS. (b) Morteros CeA.

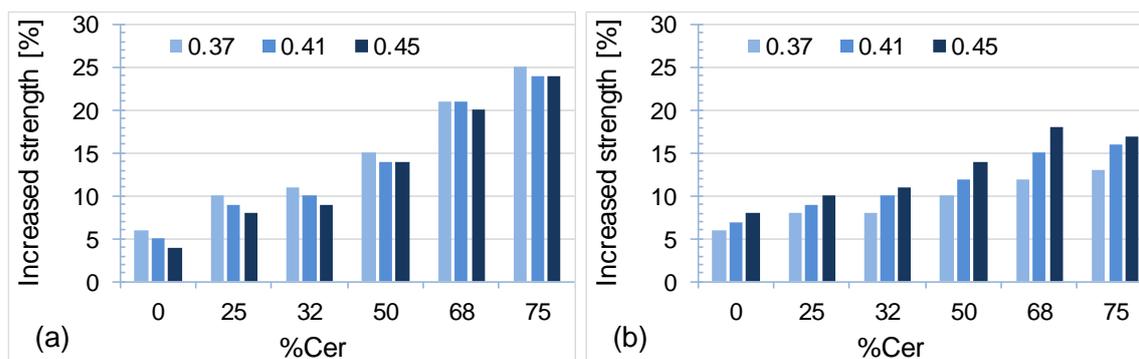


Figura 4-31. **Flexión.** Incremento de resistencias de **28 a 91** días.  
(a) Morteros CeS. (b) Morteros CeA.

Finalmente, se realizó un análisis de correlación de Spearman, en el cual se relacionaron los resultados de las propiedades físicas, de durabilidad, propiedades mecánicas y las variables %Cer y w/B de los morteros CeS, todos correspondientes a la edad de 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 4-15, en la cual se observa que la correlación de %Cer con las resistencias mecánicas, compresión (Cs) y flexión (Fs) fue altamente significativa y de orden inverso; es decir, a medida que aumentó el %Cer en la mezcla, las resistencias disminuyeron. Este mismo comportamiento se observó para w/B, pero con una correlación muy baja.

La correlación de  $P\%$  y  $A\%$  con %Cer fue en la misma dirección y poco significativa; mientras que la correlación con w/B fue también en la misma dirección y significativa. Los resultados de  $\rho_d$  y  $\rho_b$  correlacionados con %Cer fueron poco significativos; en tanto que correlacionados con w/B,  $\rho_b$  fue significativo y de signo

contrario, y  $\rho_d$  fue positivo y poco significativo. Finalmente,  $P\%$ ,  $A\%$ ,  $\rho_b$  y  $\rho_d$  correlacionados con las propiedades mecánicas, presentaron en general valores poco significativos.

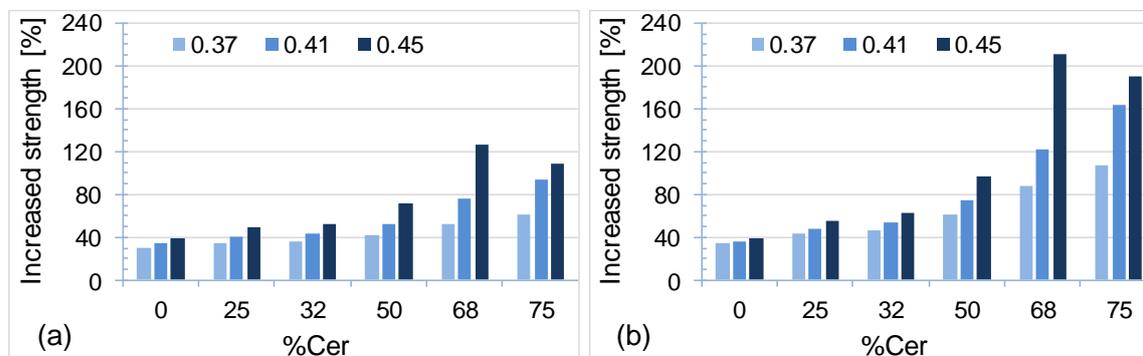


Figura 4-32. **Compresión**. Incremento de resistencias de 7 a 28 días.  
(a) Morteros **CeS**. (b) Morteros **CeA**.

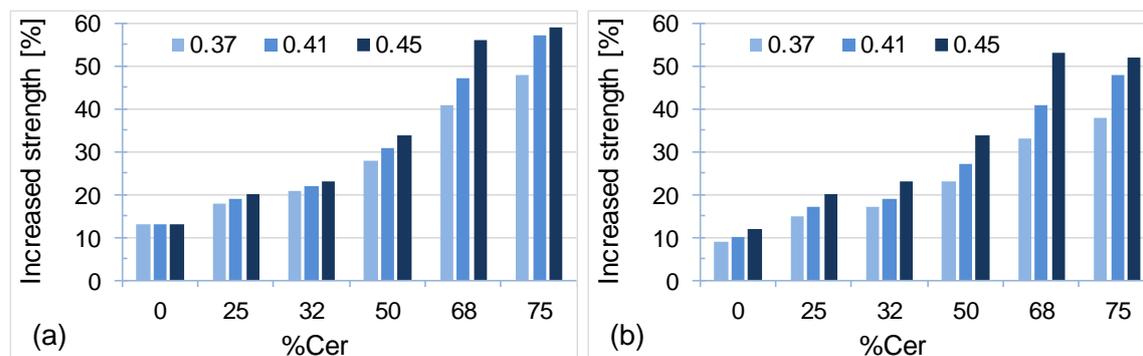


Figura 4-33. **Compresión**. Incremento de resistencias de 28 a 91 días.  
(a) Morteros **CeS**. (b) Morteros **CeA**.

Tabla 4-15. Correlación de Spearman entre propiedades físicas, de durabilidad, mecánicas y variables de composición de los morteros CeS.

	Cs	Fs	P%	A%	$\rho_b$	$\rho_d$
%Cer	-0.932	-0.975	0.291	0.291	-0.445	0.077
w/B	-0.333	-0.222	0.838	0.838	-0.838	0.522
Cs	-	-	-0.550	-0.550	0.700	-0.267
Fs	-	-	-0.467	-0.467	0.617	-0.183

Note:  $\rho_b$ : Bulk density;  $\rho_d$ : Dry density;  $A\%$ : Absorption;  $P\%$ : Water accessible porosity; **Cs**: Compressive strength; **Fs**: Flexural strength; **%Cer**: % ceramic; **w/B**: water/Binder.

La incorporación de polvo cerámico como reemplazo de cemento demostró similar aporte en resistencia mecánica a la que se obtendría al utilizar F.A., lo que indica su factibilidad de uso como adición en grandes proporciones. Esta conclusión se vio reforzada, además, por el análisis de pérdida de resistencia entre probetas Ce y P, las cuales no superaron el valor de %Cer, salvo a 7 días con w/B 0.45 y 0.41.

En este sentido, el análisis de correlación de Spearman entre %Cer y resistencias mecánicas fue muy significativo (-0.932 y -0.975), en comparación con los valores de correlación de w/B y resistencias mecánicas y de la correlación de propiedades físicas y de durabilidad con resistencias mecánicas, las cuales fueron poco significativas.

Los morteros CeA presentaron mayores resistencias mecánicas que los morteros CeS, llegando hasta una diferencia de 7 MPa a los 91 días, comportamiento atribuible a la composición química de ambos polvos cerámicos.

## 4.4. Costo de materiales

De la Tabla 4-16 a la Tabla 4-18 se muestra la contribución, en términos económicos, que cada material representó en la composición de los morteros.

En los **morteros de cemento** (dosificación\_1 - Tabla 3-1) se observó que para CL el mayor costo estuvo dado por el cemento, 72%, seguido del *limestone*, 11% y del S.P., 9%. En CS el mayor costo estuvo dado por *seashells*, 49%, seguido por el cemento, 37% y el S.P., 6%. En el caso de CG, el mayor costo estuvo dado por el cemento también, 51%, seguido del *glass*, 33% y el S.P., 6% (Tabla 4-16).

Tabla 4-16. **Morteros de cemento** (dosificación\_1 y dosificación\_2). Costo de materiales.

Materials	Dosificación_1			Dosificación_2		
	CL	CS	CG	CL	CS	CG
Cem III/B	72%	37%	51%	71%	37%	50%
Limestone	11%	3%	4%	10%	2%	4%
Seashells	-	49%	-	-	48%	33%
Glass	-	-	33%	-	-	-
S.P.	9%	6%	6%	11%	8%	7%
Kaolin	3%	2%	2%	3%	2%	2%
F.A.	5%	3%	4%	5%	3%	4%
Cost per tonne	47.7 €/t	88.4 €/t	66.1 €/t	48.5 €/t	90.1 €/t	67.2 €/t

Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass.

Los costos de los materiales de la dosificación\_2 (Tabla 3-7) se muestran también en la Tabla 4-16. Los costos son similares a los de la dosificación\_1, aunque difieren particularmente en el costo del S.P., ya que fue necesario incorporar una pequeña

cantidad adicional debido a las diferencias en las partidas de F.A.\_1 (dosificación\_1) y F.A.\_2 (dosificación\_2).

En los **morteros de geopolímero** (dosificación\_1 - Tabla 3-1), los aditivos (N.S. y M.S.) representaron un alto porcentaje del costo de los materiales empleados, entre 40% y 54%. En segundo lugar, estuvo el NaOH, con un aporte en torno al 38%, seguidos por *seashells*, con 18% en morteros GS, *glass*, con 7% en morteros GG y *limestone*, con 3% en morteros GL (Tabla 4-17).

Tabla 4-17. **Morteros de geopolímero** (dosificación\_1). Costo de materiales.

Materials	GL	GS	GG
F.A.	3%	2%	2%
Limestone	3%	2%	2%
Seashells	-	18%	-
Glass	-	-	7%
NaOH	40%	38%	39%
N.S.	27%	20%	25%
M.S.	27%	20%	25%
Cost per tonne	200.7 €/t	260.6 €/t	217.1 €/t

Note: **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

En los **morteros de cemento con polvo cerámico** - Ce (dosificación\_3 - Tabla 3-7) se observó que los mayores costos fueron aportados por el cemento, entre 25% y 65% según la dosificación, y por *glass*, entre 26% y 43%. Le siguió el S.P., en segundo lugar, con porcentajes de costo entre 3% y 15%; y en tercer lugar el polvo cerámico, con porcentajes de costo entre 3% y 11% (Tabla 4-18).

Los costos de referencia de los áridos reciclados fueron elevados en comparación a *limestone*. Esto se debió a que el reciclado de estos materiales no tiene como destino ser empleado como áridos de construcción, sino que son empleados en otros destinos, como comida para aves de corral y fertilizante, en el caso de *seashells*, y en la industria de la cerámica, fabricación de envases y arenado en el caso de *glass*. Se estima que si estos materiales se reciclaran contemplando ser empleados en la construcción, sus costos disminuirían. Por otro lado, los costos de extracción de la piedra caliza (*limestone*), debido a su abundancia, son muy económicos y no contemplan penalizaciones por daños del entorno natural, alteración de paisajes y contaminación del suelo.

Tabla 4-18. **Morteros Ce.** Aporte de cada material y costo por tonelada.

Materials	Cem III/B	Limestone	Glass	S.P.	Kaolin	CeS	Cost per tonne
0,38-32	50%	4%	31%	10%	2%	3%	69.8 €/t
0,44-32	51%	4%	33%	6%	2%	4%	65.3 €/t
0,38-68	30%	4%	39%	15%	3%	9%	55.7 €/t
0,44-68	31%	5%	42%	10%	3%	9%	51.5 €/t
0,37-50	39%	4%	34%	15%	2%	6%	64.4 €/t
0,45-50	42%	4%	37%	8%	3%	6%	58.0 €/t
0,41-25	53%	3%	31%	8%	2%	3%	70.7 €/t
0,41-75	25%	5%	43%	13%	3%	11%	50.3 €/t
0,41-50	25%	4%	43%	14%	3%	11%	60.2 €/t
P-0,45	65%	3%	27%	3%	2%	-	77.6 €/t
P-0,41	62%	3%	27%	6%	2%	-	81.2 €/t
P-0,37	60%	3%	26%	9%	2%	-	84.8 €/t

Para utilizar los datos de costo económico y resistencia a compresión en MCDM, los costos de los materiales se normalizaron por tonelada de mortero y resistencia a compresión. Las normalizaciones se agruparon de dos formas: por un lado se consideraron las resistencias mecánicas de las probetas impresas en 3D de socios a los 3 meses de inmersión, y por otro, las probetas moldeadas de cemento junto con las probetas moldeadas de morteros CeS a las edades de 28 y 91 días.

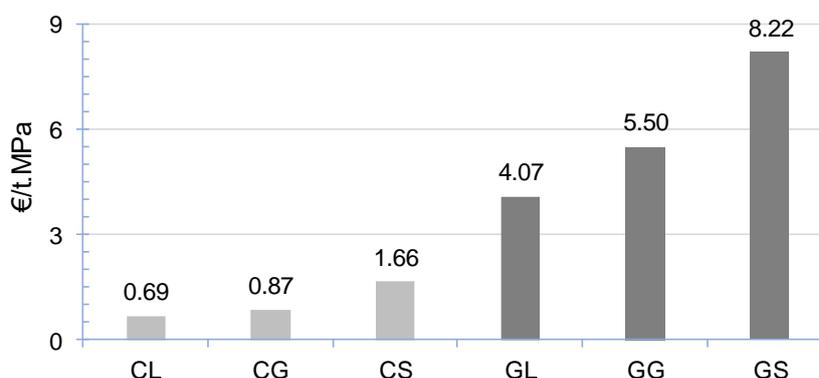
#### 4.4.1. Costos. Elección de mezclas de los ARs

Los valores de costo normalizados por tonelada y MPa aumentaron significativamente en los morteros de geopolímero, fundamentalmente porque tuvieron mayor costo por tonelada y porque sus resistencias a compresión fueron menores en comparación con los morteros de cemento (Figura 4-34).

En la Tabla 4-16 y Tabla 4-17 se observó que los costos de producción por tonelada en los morteros de geopolímero fueron hasta 5.5 veces más caros que en los morteros de cemento. En este mismo sentido, los costos normalizados de los morteros de geopolímero, comparados con los morteros de cemento, fueron hasta 12 veces superior (Figura 4-34).

Estos comportamientos, aunque con una diferencia mucho menor, están en línea con el trabajo de Abbas et al. [205], en el que informaron de un costo de producción

de los hormigones de geopolímero tres veces superior al de los hormigones de cemento. Sin embargo, Bajpai et al. [116] informaron de que consiguieron una reducción de costos de 10.87% a 17.77% en la producción de hormigones de geopolímero. Estas diferencias en los resultados están directamente asociadas a los tipos de precursores y activadores utilizados para obtener el geopolímero.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-34. Costos normalizados de la dosificación\_1. Probetas a 3 m de inmersión.

En el presente trabajo, los elevados costos de los morteros de geopolímero están asociados principalmente a los costos de los aditivos, necesarios para obtener la imprimibilidad de los morteros, además del costo del NaOH. En futuras investigaciones será necesario optimizar estos morteros, considerando el uso de adiciones o aditivos alternativos que reduzcan el costo de producción, a la vez que permitan una imprimibilidad adecuada. En este sentido, por ejemplo, Chougan et al. [206] empleó minerales arcillosos de haloisita como aditivo de bajo costo para mejorar propiedades mecánicas y de imprimibilidad en geopolímeros.

Los morteros con menor costo normalizado para elaborar los ARs fueron los morteros CL y CG (0.69 y 0.87 €/t.MPa), en tanto que los de mayor costo normalizado fueron los morteros GS y GG (8.22 y 5.50 €/t.MPa).

#### 4.4.2. Costos. Elección de mezclas optimizadas

En la Figura 4-35 se comparan los costos normalizados de los morteros de cemento (dosificación\_2) y morteros de cemento con polvo cerámico de España (CeS y patrones (P) – dosificación\_3) con resistencias a compresión a 28 días. CL presentó un parámetro por debajo de 1, debido fundamentalmente a los bajos costos de los

materiales componentes y a que su resistencia a compresión fue más elevada que para CS y CG. Todos los morteros de cemento CeS presentaron costos normalizados superiores a CG, debido principalmente a que sus resistencias fueron menores que en los morteros CG. Por su parte, los morteros P, aunque sus costos fueron superiores a los de los morteros CeS, presentaron valores normalizados próximos al mortero CG. Este comportamiento se atribuyó a que sus resistencias a compresión fueron las más altas de los morteros analizados.

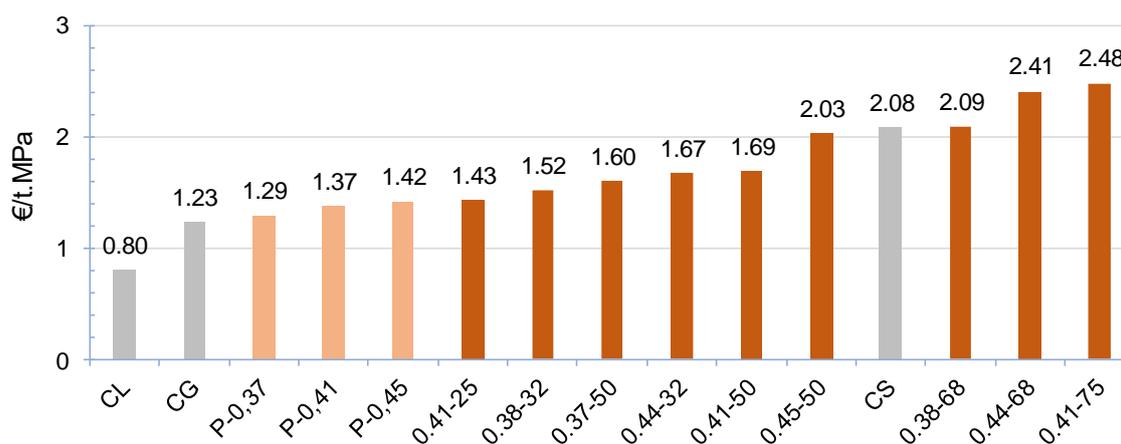


Figura 4-35. Costos normalizados: morteros de cemento (dosificación\_2) y morteros de cemento CeS y P(dosificación\_3). Probetas a **28 días** de edad.

La Figura 4-36 muestra los costos normalizados con resistencias a compresión a 91 días. Se observa que los parámetros que más disminuyeron respecto a 28 días fueron los de los morteros CeS. Las dosificaciones 0.38-32, 0.37-50 y 0.44-32 estuvieron muy próximas a los parámetros de CG y fueron inferiores a los de los morteros P, los cuales disminuyeron muy poco respecto a los de 28 días.

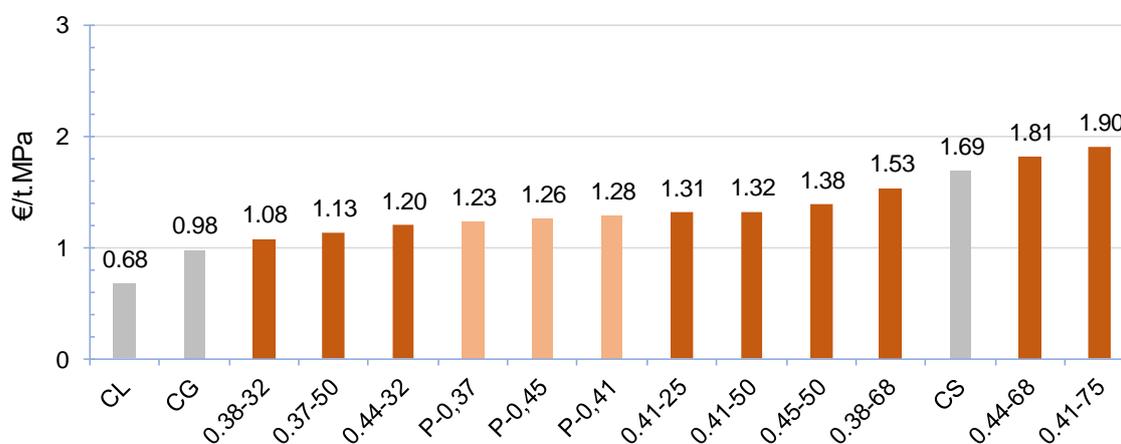


Figura 4-36. Costos normalizados: morteros de cemento (dosificación\_2) y morteros de cemento CeS y P (dosificación\_3). Probetas a **91 días** de edad.

Los menores costos normalizados con resistencias a compresión a 28 días fueron para los morteros CL, CG, P-0.37, P-0.41 y P-0.45 con 0.80, 1.23, 1.29, 1.37 y 1.42 €/t.MPa, respectivamente. En cambio, los menores costos normalizados con resistencias a compresión a 91 días fueron para los morteros CL, CG, 0.38-32, 0.37-50 y 0.44-32, con 0.68, 0.98, 1.08, 1.13 y 1.20 €/t.MPa, respectivamente.

## 4.5. Biorreceptividad

La Figura 4-37 muestra los resultados de biomasa de los morteros de cemento y de geopolímero, después de 3 meses de inmersión en el mar, para cada uno de los lugares de inmersión correspondientes a los socios del proyecto 3DPARE (*France, United Kingdom, Spain and Portugal*). Los promedios de estos valores se emplearon en el análisis [MCDM](#) para definir las 2 mejores dosificaciones a emplear en la fabricación de los ARs.

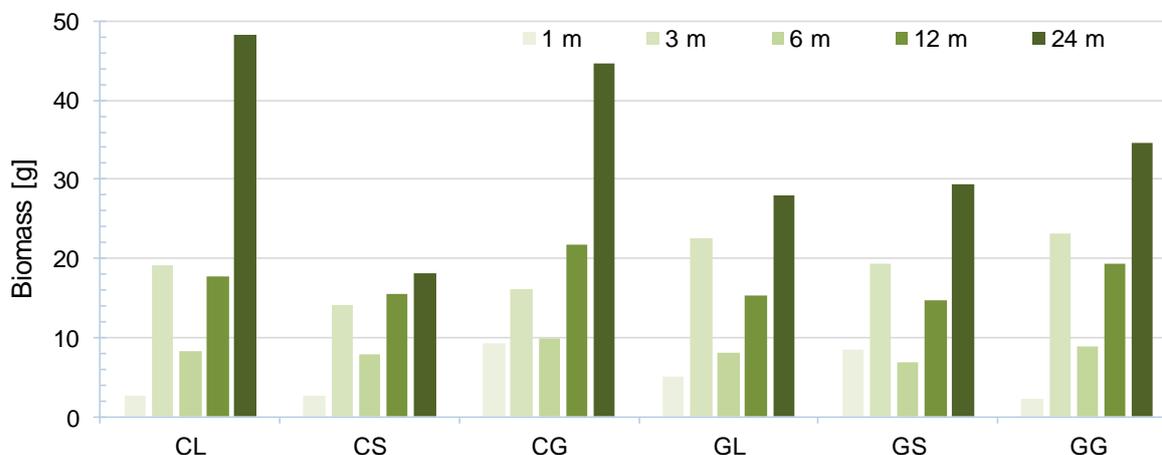


Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass; **FR**: France; **UK**: United Kingdom; **SP**: Spain; **PT**: Portugal.

Figura 4-37. Contenido de biomasa según tipo de mortero y ubicación de probetas después de 3 meses de inmersión en el mar.

En la Figura 4-38 se muestran los resultados de biomasa correspondientes a España, tanto de los morteros de cemento como de los de geopolímeros, para los diferentes períodos de inmersión que se analizaron. Entre los períodos 1 mes y 3 meses se observó un aumento en la biorreceptividad, pero a los 6 meses hubo una disminución respecto a 3 meses. Esto se debió a una tormenta que provocó un

importante oleaje en el mar, agitando drásticamente las aguas, lo que eliminó parte de la biorreceptividad que se encontraba en las probetas. Posteriormente, los valores volvieron a crecer hasta los 24 meses de inmersión.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-38. Resultados de biomasa en probetas de cemento y geopolímero. España.

A los 24 meses se observó un crecimiento significativo en las probetas de mortero CL y CG, superando considerablemente a los demás morteros. Esto indicó que dichos morteros tuvieron mayor atractivo para la biorreceptividad (algas, moluscos, etc.). Se observó, además, que los morteros de geopolímero tuvieron mayor atractivo que el mortero CS, el cual tiene conchas marinas como parte de los áridos. Este comportamiento llamó la atención debido a que los morteros de geopolímero tienen mayor alcalinidad que los morteros de cemento debido al NaOH, y se estimaba que esto podría llegar a ser un impedimento para el desarrollo de la vida marina en la superficie de las probetas de estos morteros.

Los morteros con *seashells* (CS y GS) fueron los que menos biorreceptividad recibieron. Como se comentó en [4.2.1.1](#), se realizó un estudio específico sobre lixiviado de los morteros de cemento y geopolímero [201]. En este trabajo se concluyó que los morteros con arena *sheshells* presentaron baja aceptación ambiental, probablemente debido a la degradación de la materia orgánica adherida a las conchas. Este comportamiento se corresponde con los resultados de biorreceptividad registrado, los cuales fueron menores en CS y GS por la baja aceptación ambiental de estos morteros.

En la Figura 4-39 se muestran las imágenes correspondientes a cada uno de los períodos de inmersión de las probetas inmersas en España.

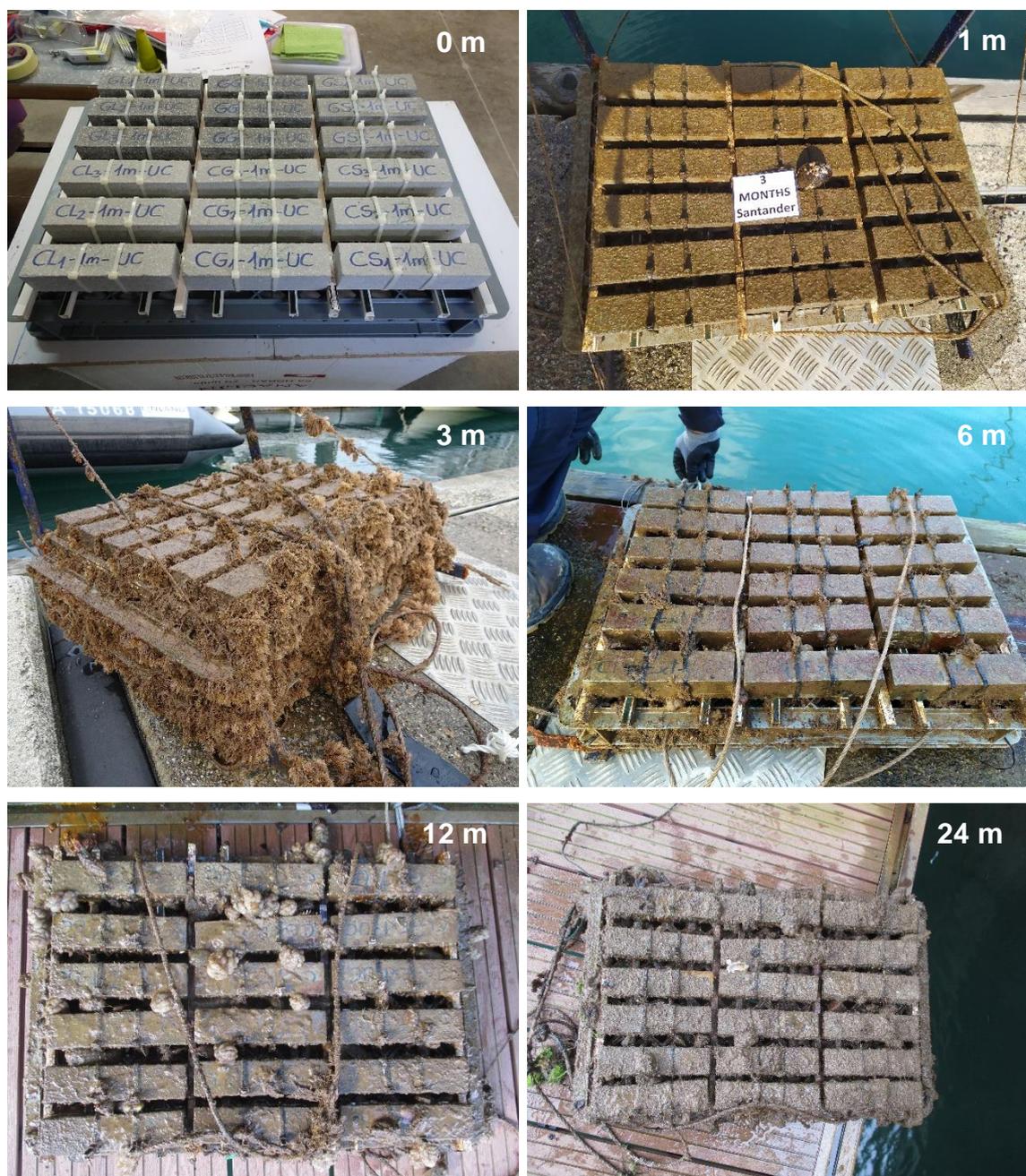


Figura 4-39. Evolución de la biomasa en las probetas sumergidas en Santander, España.

## 4.6. Imprimitibilidad

Con los ensayos de reología se determinó que todas las mezclas tenían un comportamiento asociado a un fluido tipo Bingham, por lo que fue posible establecer los valores de *plastic viscosity* ( $\eta$ ) e *initial shear stress* ( $\tau_0$ ) directamente

de la ecuación de la línea de tendencia. En la Figura 4-40 se presentan dos de estas gráficas correspondientes a los morteros CeS-0.41-25 y CL. Todas las mezclas analizadas fueron imprimibles, para ello se ajustó en cada caso la cantidad de S.P. necesaria para asegurar la mejor imprimibilidad en cada dosificación. En el caso de los morteros de cemento, de geopolímero y de cemento con CeS, este ajuste se realizó mediante pruebas de impresión, y en el caso de CeA, debido a la poca disponibilidad de material, se hizo mediante comprobación visual y táctil.

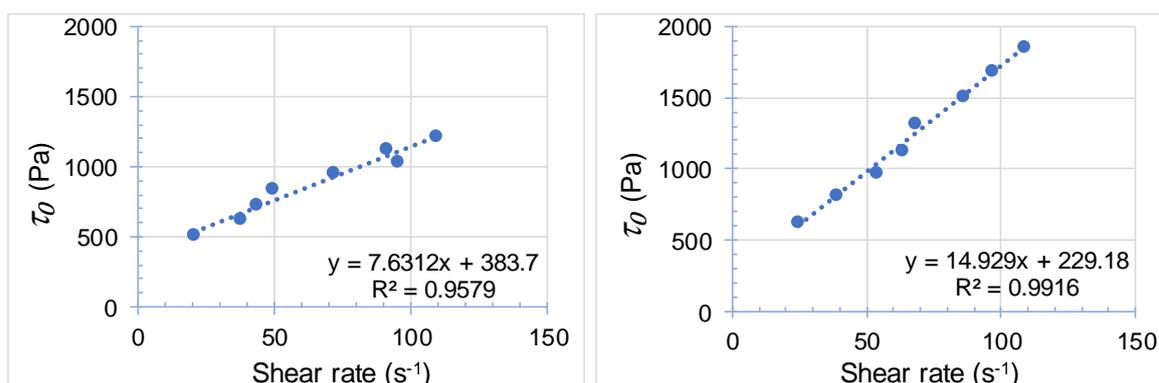
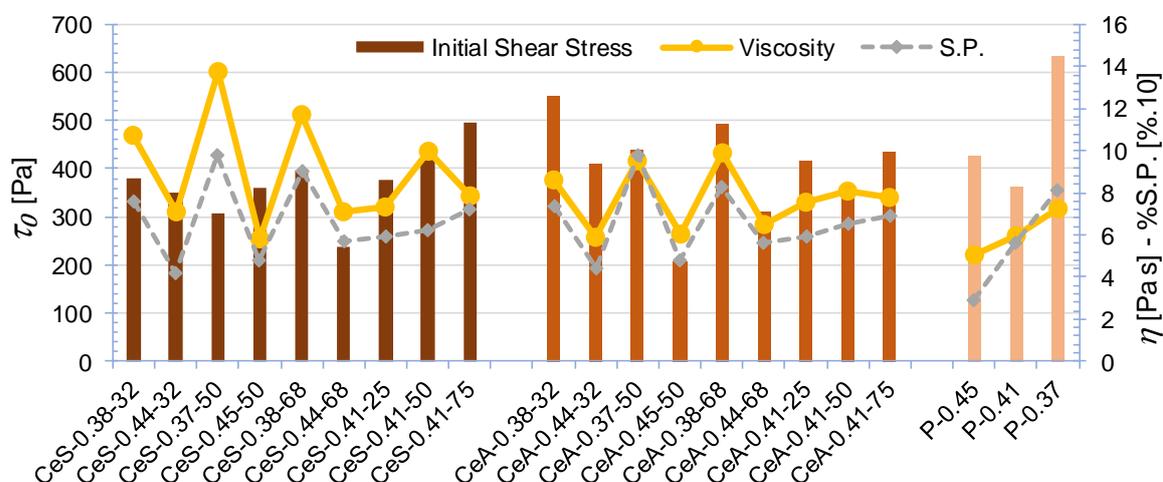


Figura 4-40. *Initial shear stress* ( $\tau_0$ ) vs *shear rate* ( $\dot{\gamma}$ ) en morteros CeS-0.41-25 y CL.

La Figura 4-41 muestra los resultados de  $\tau_0$  y  $\eta$  correspondientes a los morteros CeS, CeA y P. Además, se incorporó la relación de S.P. respecto a *Binder* para cada mezcla (%S.P.); en la figura, esta relación se encuentra dada en porcentaje, y para dar una escala de visibilidad, los valores correspondientes se multiplicaron por 10 [%·10]. En los **morteros P**, los valores  $\tau_0$  se ubicaron en un rango entre 350 y 650 Pa aproximadamente; en tanto que los valores  $\eta$  estuvieron entre 5 y 7 Pa.s.  $\tau_0$  presentó una tendencia de aumento a medida que aumentó  $\eta$ , y además, como era de esperarse, dichos valores aumentaron a medida que disminuyó w/B; la excepción al caso fue P-0.41, cuyo valor  $\tau_0$  fue menor que los demás morteros P.

Los **morteros CeS** tuvieron valores  $\tau_0$  comprendidos entre 250 y 500 Pa, y valores  $\eta$  entre 6 y 14 Pa.s. Los valores  $\tau_0$  tendieron a aumentar a medida que aumentaron los valores  $\eta$ . Dichos aumentos no fueron proporcionales, pero se correspondieron en todas las dosificaciones, a excepción de CeS-0.45-50 y CeS-0.41-50, en las cuales  $\eta$  disminuyó pero  $\tau_0$  aumentó y  $\eta$  aumentó pero  $\tau_0$  disminuyó, respectivamente.

Las mismas tendencias se observaron en los **morteros CeA**, en los cuales, los valores  $\tau_0$  se ubicaron entre 200 y 550 Pa, y los valores  $\eta$  entre 6 y 10 Pa.s.

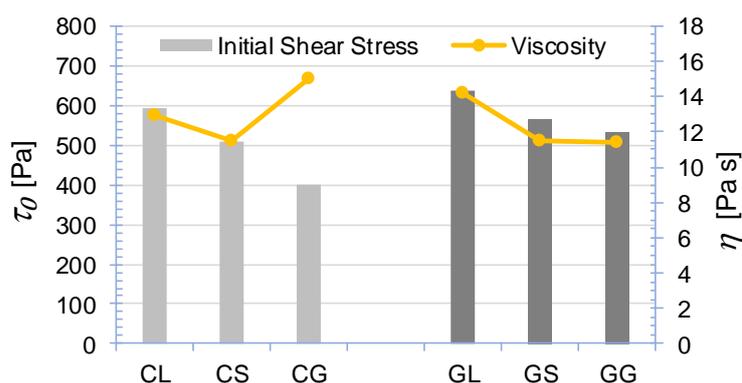


Note: **S.P.**: Superplasticiser; **%S.P. [% .10]** Superplasticiser values multiplied by 10 to give visibility on the scale.

Figura 4-41. *Initial shear stress* ( $\tau_0$ ) y *viscosity* ( $\eta$ ) en morteros CeS, CeA y P.

La **cantidad de S.P.** respecto al *Binder* tuvo una influencia directa en  $\eta$  de las mezclas, siendo las variaciones proporcionales entre mezcla y mezcla.

Los parámetros reológicos de los **morteros de cemento y de geopolímeros** se muestran en la Figura 4-42, en la cual, la tendencia de los valores  $\tau_0$  y  $\eta$  fue igual a la de los morteros de cemento con polvo cerámico a excepción de CG, en la cual, cuando  $\tau_0$  descendió  $\eta$  aumentó.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-42. *Initial shear stress* ( $\tau_0$ ) y *viscosity* ( $\eta$ ) en morteros de cemento y de geopolímero.

En la Tabla 4-19 se muestran los valores de calificación visual correspondientes a la forma y continuidad de la sección transversal del cordón impreso en 3D (**score**),

la altura que alcanzaron los objetos impresos en 3D antes del colapso (*height*) y la forma en que se produjo el colapso (*collapse*). *Score* está representado por tres calificaciones, en la cual, 3 representa un rendimiento muy bueno de imprimibilidad, 2 un rendimiento bueno y 1 uno un rendimiento regular, según lo explicado en [3.7.1](#).

Tabla 4-19. Calificación visual (*score*), altura alcanzada en los objetos (*height*) y formas de colapso de los morteros impresos (*collapse*).

Dosage	Score [unit]	Height [cm]	Collapse	Dosage	Score [unit]
CeS-0.38-32	3	32	Crushing	CL	3
CeS-0.44-32	3	10.4	Crushing	CS	3
CeS-0.38-68	2	24	Crushing	CG	3
CeS-0.44-68	3	11.2	Crushing	GL	2
CeS-0.37-50	1	25.6	Crushing	GS	2
CeS-0.45-50	1	11.2	Crushing	GG	2
CeS-0.41-25	2	11.2	Crushing		
CeS-0.41-75	2	16	Crushing		
CeS-0.41-50	2	20.8	Crushing		
P-0.45	3	7.2	Crushing		
P-0.41	3	9.6	Crushing		
P-0.37	3	60	Instability		

El mortero P-0.37 presentó una altura de la pieza impresa muy superior a la de los demás morteros. Este resultado pudo deberse, en parte, a que en el proceso de prueba, dada la altura que fue adquiriendo la pieza, se necesitó realizar pastones adicionales para continuar el proceso de impresión, por lo cual, durante algunos minutos se pausó la impresión. Esto pudo ocasionar que el mortero de las capas inferiores se estabilizara y permitiera ganar mayor altura. Por el contrario, en los demás morteros sometidos a esta prueba, la impresión se realizó en forma continua hasta el momento del colapso, ya que requirieron poco material.

La forma de colapso de los cilindros de base elíptica impresos en 3D fue otra determinación que se realizó durante la prueba de edificabilidad. Todas las dosificaciones de morteros colapsaron por aplastamiento (*crushing*), a excepción de la dosificación P-0.37, cuya forma de colapso fue por inestabilidad (*Instability*), lo cual indica que los filamentos inferiores del cilindro elíptico soportaron muy bien la carga de los filamentos superiores. En su investigación, Zhou et al. [67] identificaron también estas formas de fallas inducidas por una edificabilidad

insuficiente, las cuales se dividieron en dos categorías: falla local del material (aplastamiento) y colapso general de la estructura (inestabilidad).

El colapso por aplastamiento del cilindro elíptico se dio de diferentes formas según el tipo de dosificación analizada. En algunos casos, el aplastamiento inicial se dio en uno de los lados de mayor longitud, en otros, en el de menor longitud o en forma diagonal, e incluso, por aplastamiento de toda la sección. Esto descarta que la forma cilíndrica con base elíptica haya propiciado una forma de colapso particular.

La Figura 4-43 muestra las imágenes de cilindros elípticos con las calificaciones 1, 2 y 3 con las que se clasificaron los distintos morteros. El análisis cualitativo se realizó en forma visual, por lo que no se consideró un parámetro métrico para definir los distintos niveles de calificación. Este sistema de evaluación puede parecer poco confiable, pero con la experiencia adquirida y conociendo el equipo de impresión 3D, resultó ser la forma más efectiva de determinar la imprimibilidad de las mezclas.



Figura 4-43. Análisis cualitativo de los morteros CeS.

Las calificaciones 1, 2 y 3 se relacionaron con  $\tau_0$  y  $\eta$  para todos los morteros analizados (Figura 4-44). Considerando los morteros en su conjunto, el rango de los valores de  $\tau_0$  para la calificación 3 fue desde 250 hasta 650 Pa y para  $\eta$ , desde 6 hasta 15 Pa.s. Para la calificación 2, el rango de  $\tau_0$  fue desde 350 hasta 650 Pa y desde 5 hasta 14 Pa.s para  $\eta$ . Y para la calificación 1, el rango de  $\tau_0$  estuvo entre 300-350 Pa y entre 6-14 Pa.s para  $\eta$ . Con esta dispersión de resultados no se pudo

concluir una relación entre los parámetros reológicos ( $\tau_0$  y  $\eta$ ) y el análisis cualitativo (consideración de la forma y continuidad de la sección transversal del cordón).

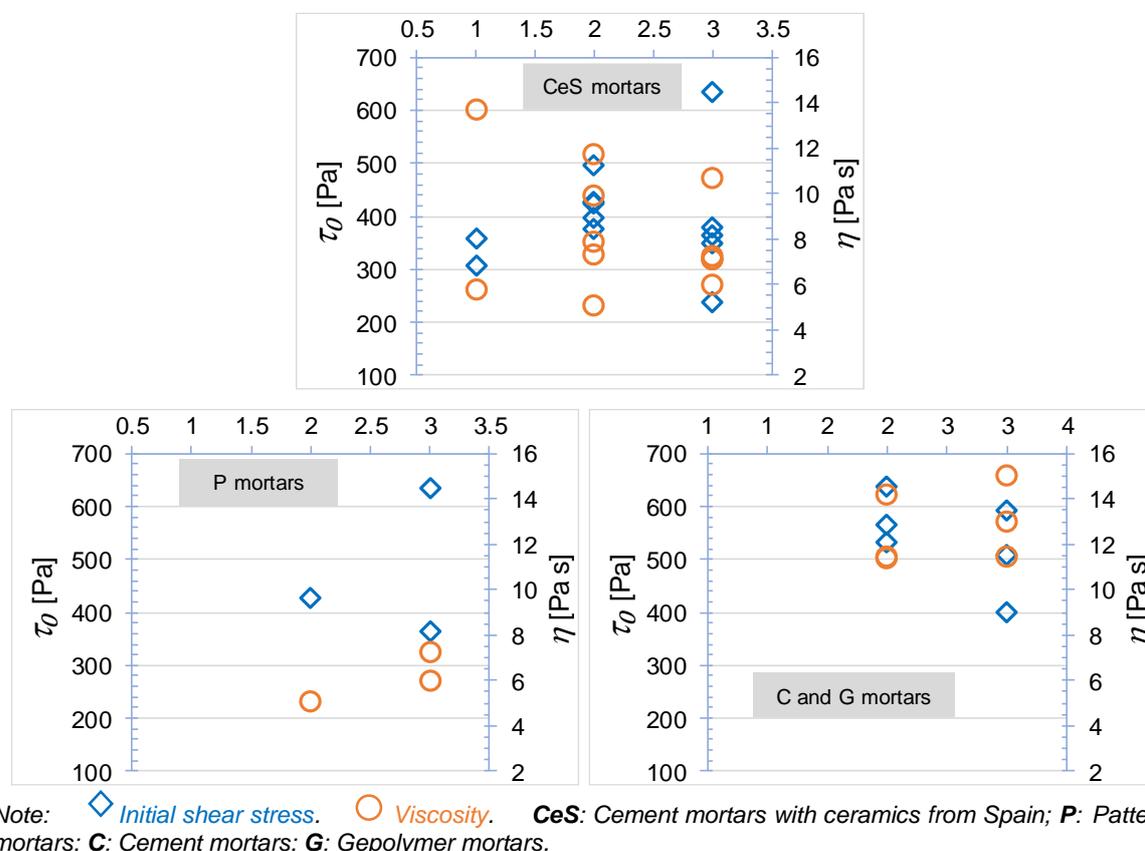


Figura 4-44. Initial shear stress ( $\tau_0$ ) y viscosity ( $\eta$ ) vs calificaciones visuales (1, 2 y 3).

Wang et al. [207] reportaron valores de  $\tau_0$  entre 306 y 589 Pa y de  $\eta$  entre 2.6 y 5.4 Pa.s empleando morteros de cemento y una impresora EMS con diámetro de boquilla de 40 mm y altura de cordón de 25 mm. Zhao et al. [208] emplearon una impresora con boquilla de 20 mm de diámetro y 8 mm de altura de cordón, como lo empleado en esta tesis, y registraron valores de  $\eta$  entre 10 y 15 Pa.s y de  $\tau_0$  entre 360 y 460 Pa para morteros de cemento con tiempos de elaboración entre 10 y 30 min. Los parámetros reológicos de imprimibilidad ( $\eta$  y  $\tau_0$ ) para los morteros en estudio son mucho más amplios que los registrados por otros autores, pero entre distintos autores se observan diferencias de resultados también.

Las alturas que se lograron mediante impresión 3D en los cilindros elípticos con las distintas dosificaciones (CeS y P) se relacionaron con  $\eta$  (Figura 4-45), y se observó que hubo completa relación entre ambos parámetros, aunque no en las mismas proporciones. A medida que aumentó  $\eta$  en las distintas dosificaciones, la altura de

los cilindros elípticos impresos fue mayor; y por el contrario, cuando los valores de  $\eta$  disminuyeron, las alturas también lo hicieron.

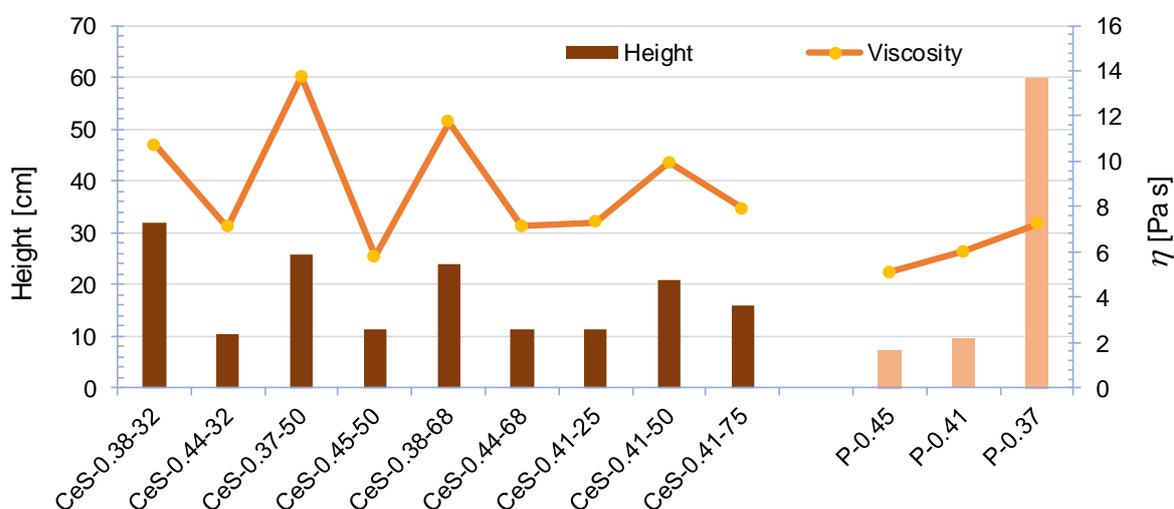


Figura 4-45. Morteros CeS y P. Altura alcanzada en los objetos impresos (*height*) y *viscosity* ( $\eta$ ) de las mezclas.

En la Tabla 4-20 se muestra la correlación que existe entre las variables estudiadas de las distintas dosificaciones (*w/B* y %Cer) correspondientes a los morteros CeA, CeS y P, y las respectivas propiedades o valores paramétricos de imprimibilidad ( $\tau_0$ ,  $\eta$ , H). También se incluyó en el análisis la cantidad de S.P. en relación a *Binder* para cada mezcla (%S.P.). Si bien esta cantidad no se contempló como una variable, se ajustó en cada mortero para lograr la mejor imprimibilidad posible. *Score* se analizó como una variable más, ya que no es un valor paramétrico, sino que se determinó por criterios visuales y de experiencia, y porque en este trabajo se evaluó su relación con los valores paramétricos de imprimibilidad.

*w/B* tuvo baja correlación con  $\tau_0$ , pero con  $\eta$  y H la correlación fue muy significativa y de signo contrario, indicando que a medida que aumentó *w/B*,  $\eta$  y H disminuyeron, y viceversa. Para %Cer, las correlaciones fueron muy poco a poco significativas con los valores paramétricos de imprimibilidad. Al igual que con *w/B*, %S.P. tuvo baja correlación con  $\tau_0$  pero fue muy significativa con  $\eta$  y H y todas positivas, indicando que a medida que aumentó %S.P., los valores paramétricos de imprimibilidad también lo hicieron; y viceversa, a medida que %S.P. disminuyó, también lo hicieron las propiedades de imprimibilidad. Cabe hacer una aclaración respecto a la correlación entre %S.P. y H: esta correlación es positiva dentro de un

rango en que la cantidad de S.P. incorporada fue limitada a la mejora de la imprimibilidad de los morteros, pero si se incorporase en mayor medida, se obtendrían mezclas autonivelantes que no serían imprimibles y que, por tanto, no podrían tener altura de impresión.

Tabla 4-20. Correlación de Spearman entre variantes de dosificación de morteros CeS, CeA, P y sus propiedades de imprimibilidad.

	$\tau_0$	$\eta$	H
w/B	-0.473	-0.802	-0.838
%Cer	-0.101	0.353	0.251
%S.P.	0.402	0.876	0.901
Score	-0.447	-0.316	-0,135

Note: **w/B**: water/Binder; **%Cer**: Percentage replacement of cement by ceramic powder; **%S.P.**: Superplasticizer; **Score**: Visual qualification;  $\tau_0$ : Initial shear stress;  $\eta$ : Plastic viscosity; **H**: Height achieved on printed objects.

Finalmente, *Score* tuvo correlación baja a muy baja con las propiedades de imprimibilidad, siendo todas negativas, lo cual refleja que, si los valores de  $\tau_0$  y  $\eta$  aumentan, el valore de *Score* disminuye, otorgando un peor desempeño.

El aumento de w/B afectó negativamente en  $\eta$  de las mezclas y H de los objetos impresos. Por el contrario, la cantidad de %Cer parece no haber tenido una correlación directa con las propiedades de imprimibilidad. La cantidad de %S.P. favoreció  $\eta$  de las mezclas y H de los objetos impresos, aunque en este último caso, lo hizo dentro de un rango limitado.

Aunque poco significativa, la correlación de Spearman indicó que el aumento en los valores de  $\tau_0$  y  $\eta$ , disminuye el desempeño de impresión.

Los rangos de  $\tau_0$  y  $\eta$  estuvieron entre 250-650 Pa y 6-15 Pa.s, respectivamente, para desempeños de imprimibilidad muy buenos (*score* 3) y entre 300-350 Pa y 6-14 Pa.s, respectivamente, para desempeños regulares (*score* 1).

## 4.7. Análisis de ciclo de vida (LCA)

El LCA se analizó en dos partes, por un lado se hizo un análisis correspondiente a las probetas impresas en 3D de socios, en la que se analizó el impacto ambiental de los morteros de cemento y de geopolímero, considerando un tiempo de

inmersión de 3 meses en el mar, con el objetivo de seleccionar las dos mezclas que se emplearon en la fabricación de los ARs. Y, por otro lado, se analizó el impacto ambiental correspondiente a los morteros de cemento y morteros de cemento con polvo cerámico en probetas moldeadas curadas en agua (WC) a edades de 28 y 91 días, con el objetivo de identificar las mezclas optimizadas.

#### 4.7.1. LCA. Elección de mezclas de los ARs

La Tabla 4-21 muestra los resultados de LCA de los morteros de cemento y geopolímero (dosificación\_1 - Tabla 3-1) correspondientes a las [probetas impresas en 3D de socios](#) considerando las resistencias a compresión a 3 meses (3 m) de inmersión en el mar. Para mejorar la lectura de esta tabla, las celdas se muestran en colores, los cuales indican valores de impacto ambiental bajos cuando tienden a  y altos cuando tienden a . Como resumen, la Figura 4-46 muestra la suma de los impactos del LCA de los morteros de cemento y morteros de geopolímero.

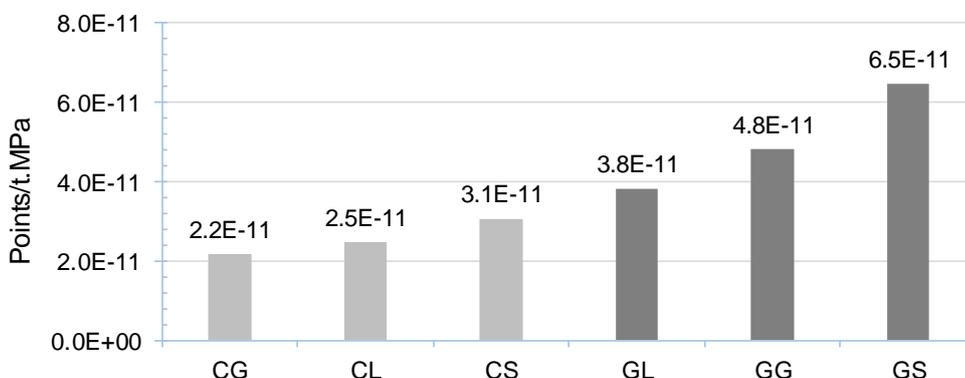
Tabla 4-21. Impactos medioambientales normalizados y ponderados en probetas impresas en 3D de socios a **3 meses** de inmersión en el mar.

Impact	Normalized and weighted environmental impacts					
	CL	CS	CG	GL	GS	GG
ADP elements	4.5E-15	5.6E-15	3.5E-15	6.5E-13	1.3E-12	8.6E-13
ADP fossil	1.3E-12	1.6E-12	1.1E-12	4.0E-12	6.9E-12	5.1E-12
AP	7.5E-13	9.4E-13	6.7E-13	1.7E-12	2.9E-12	2.2E-12
EP	1.4E-13	1.9E-13	1.3E-13	2.5E-13	4.6E-13	3.3E-13
FAETP	3.6E-14	4.3E-14	3.1E-14	8.5E-14	1.4E-13	1.1E-13
GWP	6.7E-12	8.3E-12	5.9E-12	9.3E-12	1.6E-11	1.2E-11
HTP	1.0E-11	1.3E-11	9.1E-12	3.5E-12	5.9E-12	4.4E-12
MAETP	5.0E-12	5.9E-12	4.2E-12	1.7E-11	2.9E-11	2.2E-11
ODP	4.7E-18	7.6E-18	3.7E-18	2.3E-20	3.8E-20	2.8E-20
POCP	6.8E-13	8.8E-13	6.3E-13	1.2E-12	2.2E-12	1.6E-12
TETP	8.5E-14	1.1E-13	7.6E-14	9.2E-14	1.5E-13	1.1E-13
TOTAL	2.5E-11	3.1E-11	2.2E-11	3.8E-11	6.5E-11	4.8E-11

 Higher value     Lower value

Analizando los resultados de los morteros de cemento con los de geopolímero (Tabla 4-21 y Figura 4-46), se observó que los últimos tuvieron un impacto ambiental respecto a los primeros del orden de 1.75 a 2.96 veces mayor. Esto fue así debido fundamentalmente a la cantidad de NaOH como activador y de N.S y

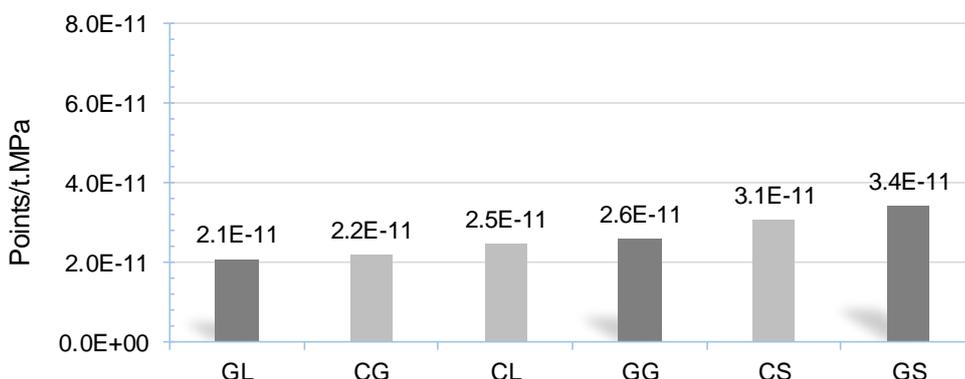
M.S. como aditivos, sumado a las resistencias a compresión que fueron menores a la de los morteros de cemento. En tanto que en los morteros de cemento, **CG** y **CL** fueron los que menor impacto ambiental presentaron, debido a que, en comparación con **CS**, fueron los que tuvieron mayor resistencia a compresión.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-46. Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados en probetas impresas en 3D de socios a **3 meses** de inmersión en el mar.

Considerando el hipotético caso de que se lograsen dosificaciones de geopolímero con el empleo del 50% de la cantidad de adiciones de las empleadas en la dosificación\_1, el 50% de activador, y las resistencias a compresión se lograsen mantener en el orden de las resistencias de los morteros **GL**, **GS** y **GG** actuales, se tendría que los morteros de geopolímero estarían en el orden de impacto ambiental de los morteros de cemento (Figura 4-47). Lo que demuestra la importancia de estos componentes en los impactos ambientales.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-47. Hipotéticos impactos medioambientales normalizados y ponderados de morteros de geopolímeros reduciendo al 50% las adiciones y activador.

## 4.7.2. LCA. Elección de mezclas optimizadas

La Tabla 4-22 muestra los resultados del LCA de los [morteros CeS](#) (dosificación\_3 - Tabla 3-7) correspondientes a las probetas CeS con resistencias a compresión a 28 días de edad. Al igual que en la Tabla 4-21, las celdas de esta tabla se muestran en colores, los cuales indican valores de impacto ambiental bajos, cuando tienden a , y altos, cuando tienden a . A modo resumen, en la Figura 4-48 se muestra la suma de todos los impactos del LCA de las dosificaciones analizadas.

Tabla 4-22. Morteros CeS **28 d**. Impactos medioambientales normalizados y ponderados.

Impact	Normalized and weighted environmental impacts											
	0.38-32	0.44-32	0.38-68	0.44-68	0.37-50	0.45-50	0.41-25	0.41-75	0.41-50	P-0.45	P-0.41	P-0.37
ADP elem.	7.4E-15	6.9E-15	1.1E-14	1.0E-14	8.7E-15	8.4E-15	6.4E-15	1.2E-14	7.7E-15	5.6E-15	6.2E-15	6.4E-15
ADP fossil	2.0E-12	2.1E-12	2.3E-12	2.5E-12	2.0E-12	2.3E-12	1.9E-12	2.5E-12	2.0E-12	2.0E-12	2.0E-12	1.9E-12
AP	1.2E-12	1.3E-12	1.2E-12	1.4E-12	1.1E-12	1.4E-12	1.1E-12	1.3E-12	1.2E-12	1.3E-12	1.2E-12	1.1E-12
EP	2.4E-13	2.6E-13	2.7E-13	3.0E-13	2.3E-13	2.9E-13	2.3E-13	3.0E-13	2.4E-13	2.5E-13	2.4E-13	2.2E-13
FAETP	5.3E-14	6.0E-14	5.2E-14	6.2E-14	4.8E-14	6.4E-14	5.3E-14	5.6E-14	5.2E-14	6.0E-14	5.7E-14	5.2E-14
GWP	9.7E-12	1.1E-11	9.2E-12	1.1E-11	8.7E-12	1.1E-11	9.7E-12	9.5E-12	9.4E-12	1.1E-11	1.0E-11	9.8E-12
HTP	1.5E-11	1.8E-11	1.3E-11	1.6E-11	1.3E-11	1.8E-11	1.5E-11	1.3E-11	1.5E-11	1.8E-11	1.7E-11	1.6E-11
MAETP	7.2E-12	8.1E-12	6.9E-12	8.2E-12	6.5E-12	8.5E-12	7.1E-12	7.4E-12	7.0E-12	8.1E-12	7.7E-12	7.1E-12
ODP	1.1E-17	7.3E-18	2.3E-17	1.8E-17	1.7E-17	1.1E-17	8.1E-18	2.4E-17	1.2E-17	3.6E-18	6.4E-18	8.6E-18
POCP	1.1E-12	1.2E-12	1.1E-12	1.3E-12	9.9E-13	1.3E-12	1.1E-12	1.1E-12	1.1E-12	1.2E-12	1.2E-12	1.1E-12
TETP	1.3E-13	1.5E-13	1.1E-13	1.4E-13	1.1E-13	1.5E-13	1.3E-13	1.2E-13	1.2E-13	1.5E-13	1.4E-13	1.3E-13
TOTAL	3.7E-11	4.2E-11	3.4E-11	4.0E-11	3.3E-11	4.3E-11	3.7E-11	3.5E-11	3.6E-11	4.3E-11	4.0E-11	3.7E-11

 Higher value     Lower value

Analizando únicamente los resultados de las distintas dosificaciones de los morteros CeS (Tabla 4-22 y Figura 4-48), se observa que los morteros con menor impacto ambiental correspondieron a las dosificaciones **0.37-50**, **0.38-68** y **0.41-75**, los cuales se ubicaron en el primer, segundo y tercer puesto respectivamente.

De las 9 dosificaciones de morteros CeS, la resistencia a compresión de la dosificación 0.37-50 se ubicó en tercera posición (40.3 MPa), la de la dosificación 0.38-68 en séptima ubicación (26.6 MPa) y la de la dosificación 0.41-75 en la quinta (35.7 MPa). Si además de los morteros CeS se tiene en cuenta a los morteros P, la dosificación de mayor resistencia mecánica fue P-0.37; sin embargo, esta dosificación ocupó el noveno puesto en impacto ambiental. Lo que indica que, si bien las resistencias a compresión tienen un peso importante en la normalización de los impactos ambientales, para los morteros CeS, un porcentaje de reemplazo

superior al 50% del cemento por polvo cerámico tuvo mayor influencia en la disminución del impacto ambiental.

Para poder comparar los morteros de cemento con los morteros CeS, se consideraron las dosificaciones y resistencias a compresión de las [probetas moldeadas: morteros de cemento y de geopolímero](#) (dosificación\_2 - Tabla 3-2), las cuales fueron elaboradas de la misma manera que las probetas de morteros Ce (moldeadas) y con las mismas condiciones de curado y exposición (WC). Considerando las resistencias a compresión a 28 días de edad, en la Figura 4-48 se muestra la suma de todos los impactos del LCA de estas dosificaciones, observándose que los morteros CL y CG tuvieron menor impacto respecto a los morteros CeS. Comparando los 3 morteros CeS, cuyas dosificaciones presentaron menor impacto (0.37-50, 0.38-68 y 0.41-75) con el mortero CL, se apreció que el primer, segundo y tercer puesto de los morteros CeS tuvieron un 13%, 17% y 22%, respectivamente, más impacto ambiental que CL.

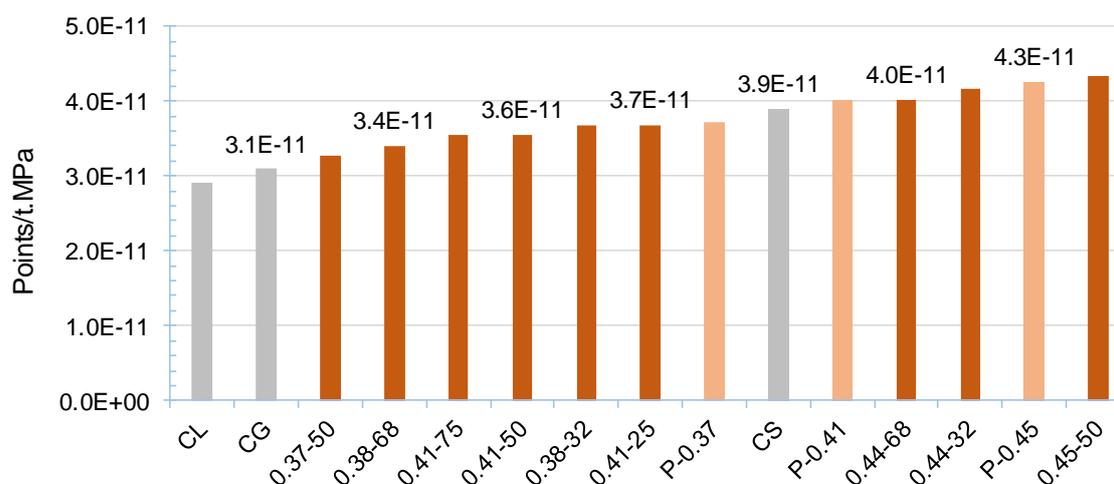


Figura 4-48. Morteros de cemento y morteros CeS con resistencia a compresión a **28 d**. Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados.

Al normalizar los valores de impacto ambiental con las resistencias a compresión a 91 días, además de que hay una reducción generalizada de los impactos ambientales por los aumentos de resistencia a compresión, la dosificación **0.37-50** pasa a ocupar el primer puesto, seguido de los morteros **CL** y **CG** (Figura 4-49). Al tener en cuenta solo los morteros CeS, las dosificaciones de menor impacto fueron 0.37-50, 0.38-68 y 0.38.32, las cuales tuvieron un impacto de 5% menos respecto a CL, en el primer caso, y de 2% y 7% más en el segundo y tercer caso. Se observó,

además, que todos los morteros P pasaron a ocupar los últimos puestos. En forma indirecta, estas comparaciones también demuestran que los morteros con polvo cerámico tuvieron un mayor incremento de resistencia a compresión entre los 28 y 91 días respecto a los morteros de cemento y mortero P.

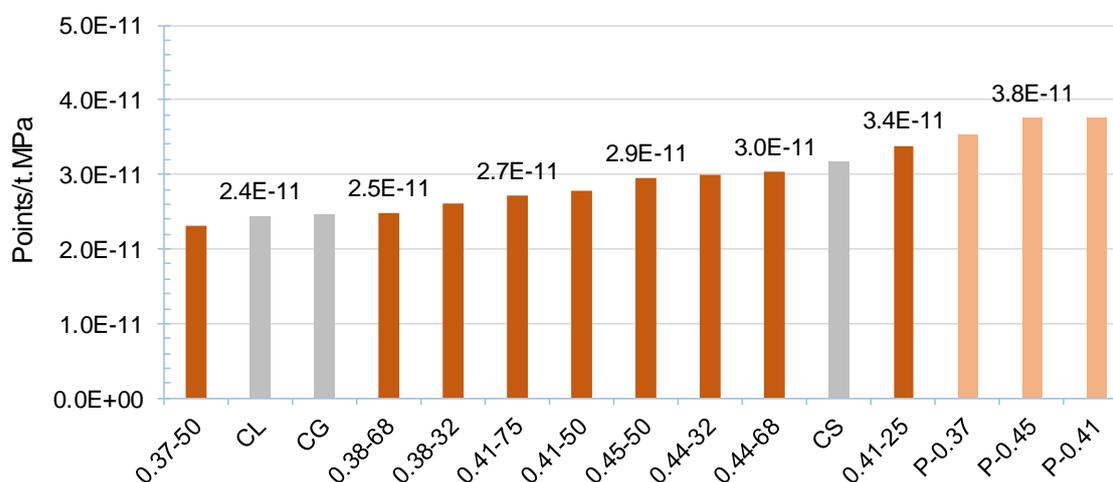


Figura 4-49. Morteros de cemento y morteros CeS con resistencia a compresión a **91 d**. Suma de impactos medioambientales normalizados y ponderados.

El análisis de LCA reveló que las dos mejores dosificaciones para elaborar los ARs, desde el punto de vista ambiental, fueron los morteros CG y CL, ya que presentaron menor impacto ambiental.

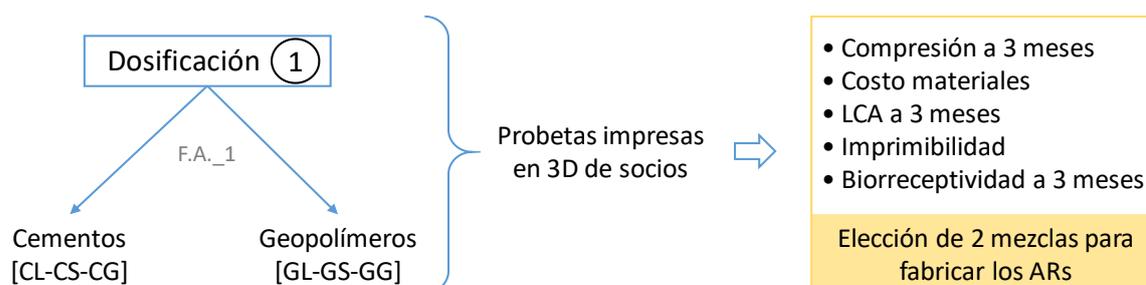
Analizando los impactos ambientales de los morteros de cemento y morteros CeS para seleccionar una mezcla óptima, los morteros CL y CG fueron los mejores cuando se normalizaron los impactos con resistencia a compresión a 28 días. Pero cuando se normalizaron con resistencia a compresión a 91 días, los morteros CeS-0.37-50 y CL fueron los de menor impacto ambiental.

## 4.8. Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM)

Al igual que en el apartado de [LCA](#), MCDM se analizó en dos partes: por un lado, se hizo un análisis correspondiente a las “probetas impresas en 3D de socios”, en la que se analizaron los morteros de cemento y de geopolímero, considerando un tiempo de inmersión en el mar de 3 meses, con el objetivo de seleccionar las dos mezclas a emplear en la fabricación de los ARs. Y, por otro lado, se realizó un

análisis correspondiente a los morteros de cemento y morteros de cemento con polvo cerámico en probetas moldeadas a edades de 28 y 91 días, con el objetivo de identificar las mezclas optimizadas.

### 4.8.1. MCDM. Elección de mezclas de los ARs



En la Tabla 4-23 se indican las ponderaciones asignadas a los tres escenarios propuestos para los morteros de cemento y geopolímeros correspondientes a las [probetas impresas en 3D de socios](#) con 3 meses de inmersión en el mar.

Tabla 4-23. Pesos asignados a cada uno de los escenarios. Morteros de cemento y geopolímero con resistencia a compresión a **3 m**.

Criterios	Escenario		
	First	Second	Third
LCA	25.00%	26.07%	17.62%
Materials cost	25.00%	20.00%	76.25%
Printability	25.00%	25.00%	4.94%
Biorreceptivity	25.00%	28.93%	1.19%

El primer escenario (*first scenario*) corresponde a los criterios con igual relevancia. El segundo escenario (*second scenario*) corresponde a la asignación de pesos en forma directa proveniente de las encuestas realizadas, en el cual la biorreceptividad resultó con mayor peso, seguido del LCA, imprimibilidad y por último el costo de materiales. En el tercer escenario (*third scenario*) se aplicó el *Entropy method*, en el cual no es necesario el criterio humano, resultando el costo de los materiales con el mayor peso, seguido del LCA, imprimibilidad y en último lugar, biorreceptividad.

En la Tabla 4-24 se muestran los valores de los cuatro criterios que se tuvieron en cuenta para realizar el análisis MCDM. En tanto que la Figura 4-50 muestra la clasificación de las preferencias de los tres escenarios según TOPSIS (*CC values*) y WASPAS (*JPS values*), cuyas puntuaciones oscilan entre 0 y 1 en ambos

métodos, siendo la alternativa más adecuada aquella que más se aproxime a 1. En este sentido, las alternativas correspondientes a los morteros **CL** y **CG** se consideraron las mejores opciones en los tres escenarios, seguidas de la dosificación **CS**.

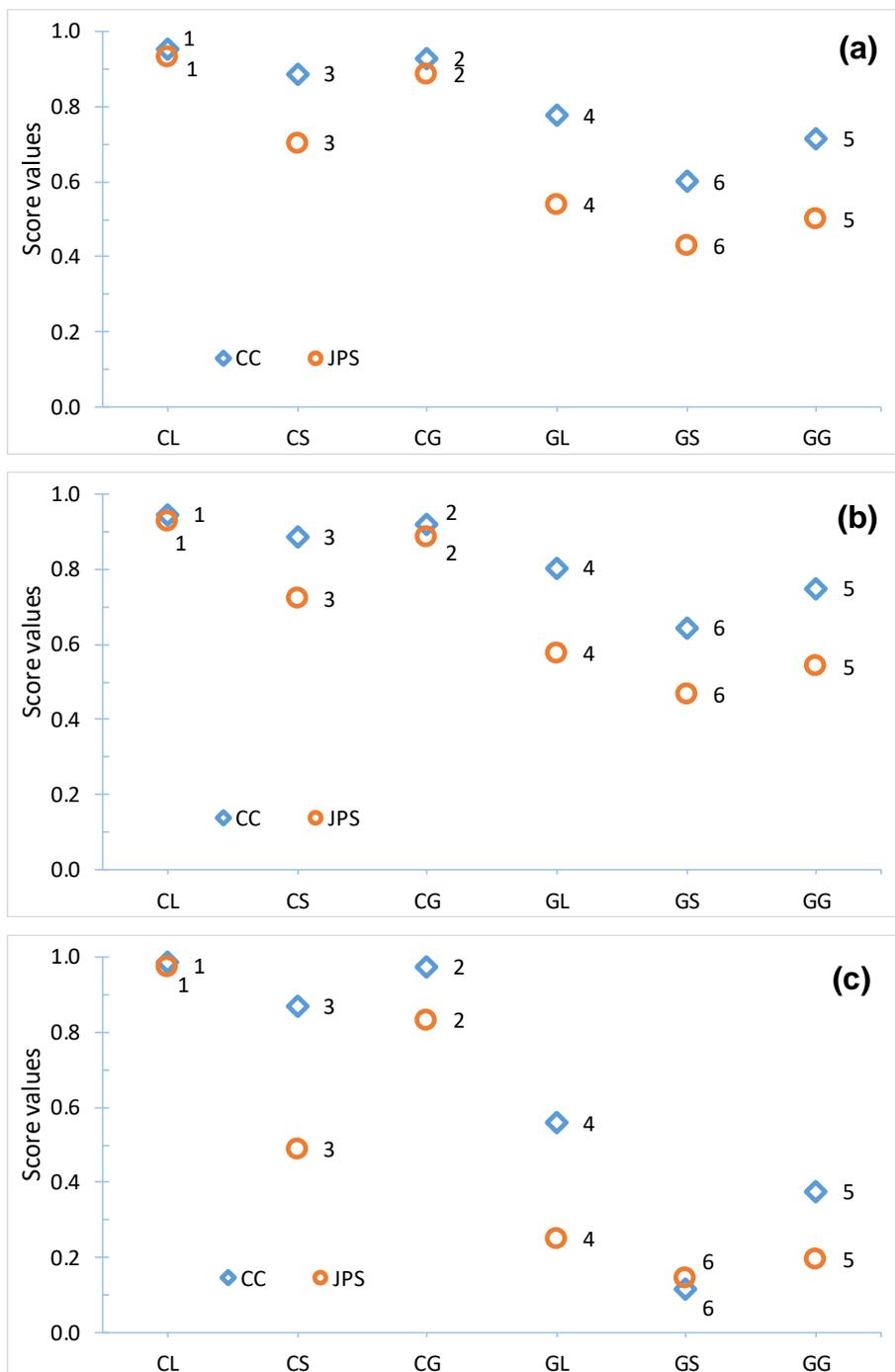
Tabla 4-24. Valores de los 4 criterios. Morteros de cemento y de geopolímero con resistencia a compresión a **3 m**.

Criteria	LCA	Materials cost	Printability	Bio-receptivity
Alternatives	[Points/t.MPa]	[€/t.MPa]	[unit]	[g]
CL	2.18E-11	0.69	3	8.8
CS	2.47E-11	1.66	3	7.7
CG	3.07E-11	0.87	3	7.9
GL	3.82E-11	4.07	2	9.5
GS	4.81E-11	8.22	2	9.3
GG	6.46E-11	5.50	2	10.2

Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

En los morteros de geopolímero, las mezclas GL y GG estuvieron en cuarto y quinto puesto respectivamente, quedando en último lugar la mezcla GS. Los morteros de geopolímero quedaron muy por debajo de la puntuación de los morteros de cemento, lo que se atribuyó principalmente a su alto costo en materiales, ocasionado por los aditivos (N.S. y M.S.) y activador (NaOH).

Un modelo de regresión lineal fue aplicado a los valores de puntuación JPS y CC para observar la relación entre estas dos variables en cada uno de los escenarios planteados (Figura 4-51). En ambos métodos, la clasificación de las preferencias fue similar, mostrando claramente cómo los morteros CL y CG encabezaron las puntuaciones más altas, en tanto que los morteros de geopolímero quedaron en último lugar. Esta similitud sugiere que cualquiera de los dos métodos puede ser adecuado para clasificar las alternativas. El mejor modelo de regresión se corresponde con el primer escenario, con un valor  $R^2$  de 0.896, seguido del segundo y tercer escenario con valores  $R^2$  de 0.893 y 0.807, respectivamente. El escenario 3 (Figura 4-51c), debido al elevado peso que le otorga al costo de los materiales, superior al 76%, mostró una correlación con mucha dispersión.

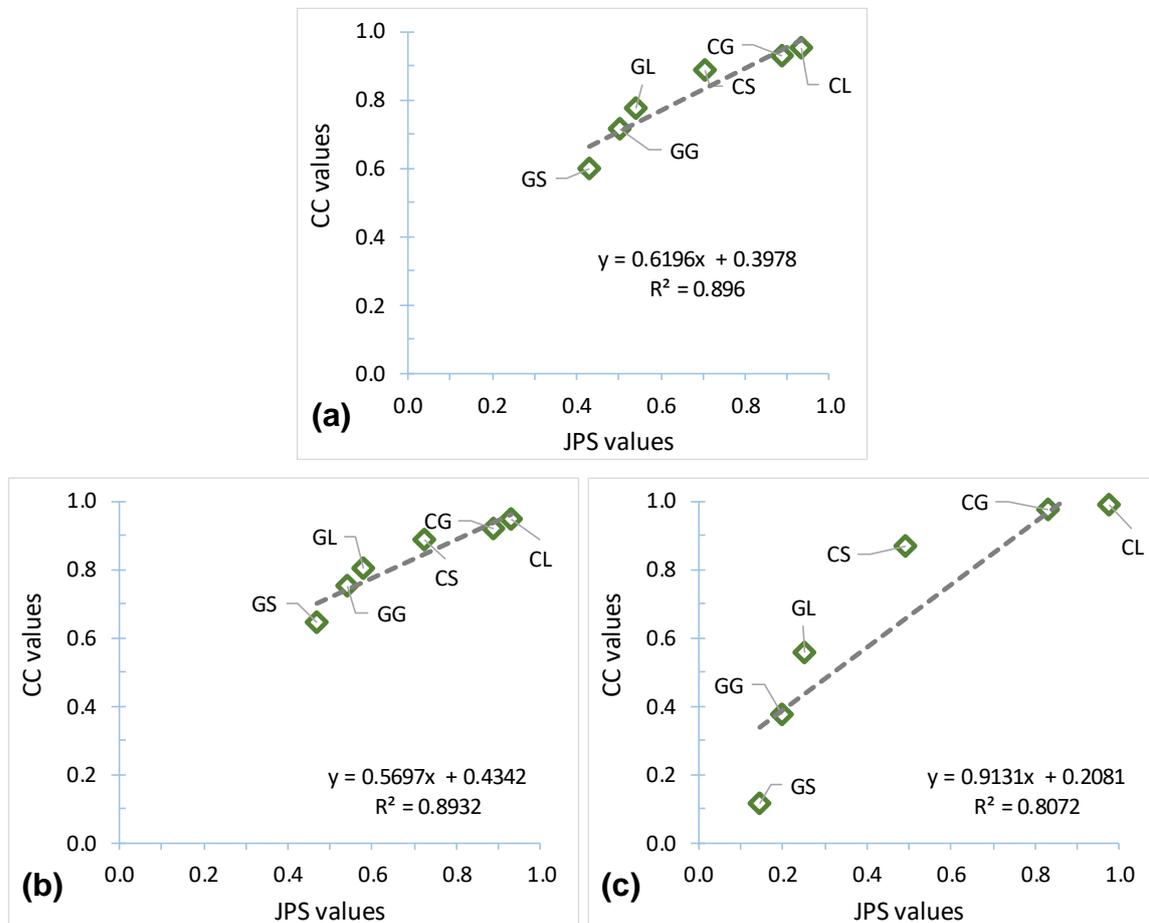


Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-50. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y de geopolímero según métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión y biorreceptividad a 3 m.

Considerando el costo de materiales normalizados con la resistencia a compresión, la imprimibilidad, biorreceptividad y LCA, los morteros CL y CG fueron los que mejor comportamiento presentaron para la fabricación de los ARs. Los morteros de

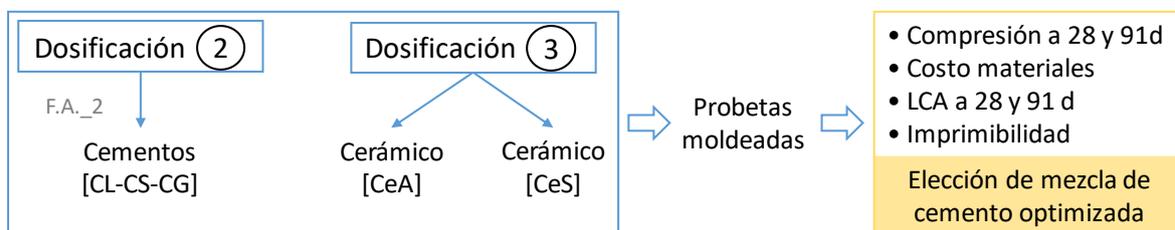
geopolímero quedaron en las últimas posiciones, destacando que GL se aproximó al mortero de cemento con menor calificación, CS.



Note: **CL**: Cement Limestone; **CS**: Cement Seashells; **CG**: Cement Glass; **GL**: Geopolymer Limestone; **GS**: Geopolymer Seashells; **GG**: Geopolymer Glass.

Figura 4-51. Relación entre WASPAS (JPS) y TOPSIS (CC). (a) Primer escenario; (b) segundo escenario; (c) tercer escenario. Compresión y biorreceptividad a 3 m.

### 4.8.2. MCDM. Elección de mezclas optimizadas



Los ensayos de imprimibilidad utilizados en este análisis corresponden a la dosificación\_1. Dado que la diferencia entre la dosificación\_1 y dosificación\_2 (por partidas de F.A. con características diferentes) es prácticamente inexistente en morteros de cemento, se consideró que los resultados de imprimibilidad entre una

dosificación y otra son equivalentes. Además, no se apreció diferencia en el comportamiento visual y táctil cuando se utilizaron en la impresora 3D.

Las dosificaciones de los morteros CeS (Tabla 3-8) fueron analizados junto con los morteros de cemento de la dosificación\_2 (Tabla 3-2) para conocer aquellas dosificaciones con mejores propiedades e identificar la óptima. Además, el análisis se planteó en dos fases: por un lado se tuvo en cuenta las resistencias a compresión a la edad de 28 días, y por otro, las resistencias a compresión a la edad de 91 días. En la Tabla 4-25 se indican las ponderaciones asignadas a los tres escenarios propuestos para los morteros de cemento y morteros CeS con los datos de resistencia mecánica a 28 y 91 días.

Tabla 4-25. Pesos asignados a cada uno de los escenarios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a **28 d** y **91 d**.

Criteria	Scenario 28 days			Scenario 91 days		
	First	Second	Third	First	Second	Third
LCA	33.33%	35.72%	6.76%	33.33%	35.72%	13.59%
Materials cost	33.33%	29.64%	39.69%	33.33%	29.64%	31.19%
Printability	33.33%	34.64%	53.55%	33.33%	34.64%	55.22%

Como se planteó en los morteros de cemento y de geopolímero, el primer escenario (*first scenario*) corresponde a los criterios con igual relevancia. El segundo escenario (*second scenario*) corresponde a la asignación de pesos en forma directa proveniente de las encuestas realizadas, en el cual LCA resultó con mayor peso, seguido de la imprimibilidad y costo de materiales en última instancia. En el tercer escenario (*third escenario*), el *Entropy method* asignó mayor peso relativo a la imprimibilidad, seguido del costo de los materiales y LCA en último caso.

En la Tabla 4-26 se muestran los valores de los tres criterios que se tuvieron en cuenta para realizar el análisis MCDM correspondientes a las resistencias a compresión a 28 días. En tanto que en la Tabla 4-27 se muestran los valores de los criterios correspondientes a las resistencias a compresión a 91 días.

La clasificación de las preferencias de los tres escenarios según TOPSIS (*CC values*) y WASPAS (*JPS values*), para las resistencias a compresión a 28 días, se presenta gráficamente en la Figura 4-52.

Tabla 4-26. Valores de los 3 criterios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a **28 d**.

Criteria	LCA	Materials cost	Printability
Alternatives	[Points/t.MPa]	[€/t.MPa]	[unit]
CL	2.90E-11	0.80	3
CS	3.90E-11	2.08	3
CG	3.09E-11	1.23	3
0.38-32	3.68E-11	1.52	3
0.44-32	4.17E-11	1.67	3
0.38-68	3.40E-11	2.09	2
0.44-68	4.02E-11	2.41	3
0.37-50	3.27E-11	1.60	1
0.45-50	4.33E-11	2.03	1
0.41-25	3.68E-11	1.43	2
0.41-75	3.54E-11	2.48	2
0.41-50	3.55E-11	1.69	2
P-0.45	4.26E-11	1.42	3
P-0.41	4.02E-11	1.37	3
P-0.37	3.72E-11	1.29	3

Tabla 4-27. Valores de los 3 criterios. Morteros de cemento y de cemento CeS con resistencia a compresión a **91 d**.

Criteria	LCA	Materials cost	Printability
Alternatives	[Points/t.MPa]	[€/t.MPa]	[unit]
CL	2.45E-11	0.68	3
CS	3.16E-11	1.69	3
CG	2.45E-11	0.98	3
0.38-32	2.62E-11	1.08	3
0.44-32	2.99E-11	1.20	3
0.38-68	2.49E-11	1.53	2
0.44-68	3.03E-11	1.81	3
0.37-50	2.32E-11	1.13	1
0.45-50	2.95E-11	1.38	1
0.41-25	3.39E-11	1.31	2
0.41-75	2.71E-11	1.90	2
0.41-50	2.78E-11	1.32	2
P-0.45	3.76E-11	1.26	3
P-0.41	3.76E-11	1.28	3
P-0.37	3.52E-11	1.23	3

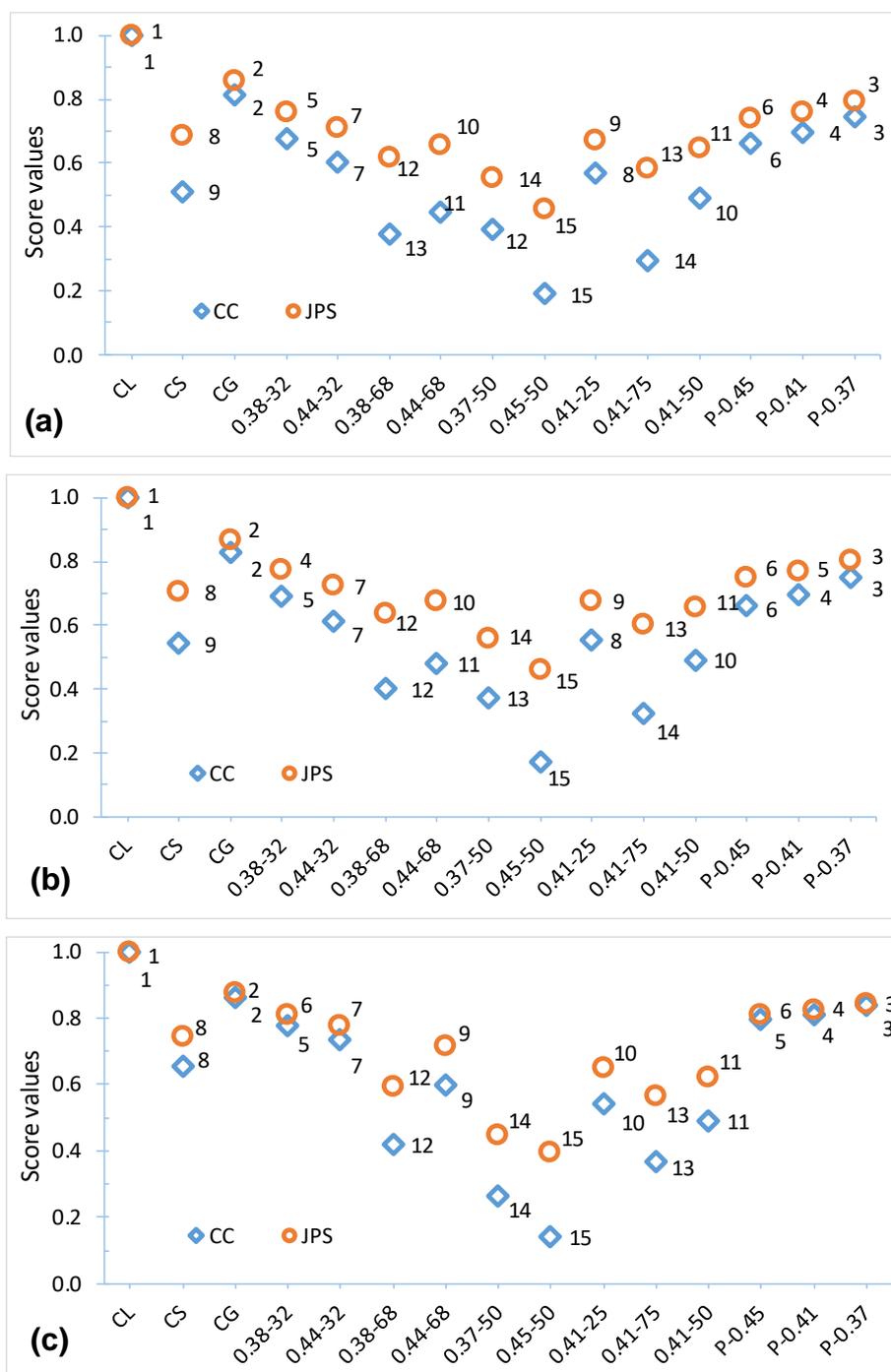


Figura 4-52. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y morteros CeS según los métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión a **28 d**.

Las dosificaciones **CL** y **CG** fueron las mejores opciones en los tres escenarios, seguidas de la dosificación **P-0.37**. Recién entre el 4<sup>to</sup> y 6<sup>to</sup> puesto, según el método y escenario considerado, aparece una mezcla CeS, la dosificación 0.38-32.

Si se tienen en cuenta ahora las resistencias a compresión a 91 días en los valores de los tres criterios analizados, la clasificación de las preferencias según TOPSIS

(*CC values*) y WASPAS (*JPS values*) se presenta en la Figura 4-53. En este caso también los morteros **CL** y **CG** se vuelven a ubicar en las primeras posiciones, seguidos en tercer lugar por 0.38-32 y 0.44-32 en cuarto lugar.

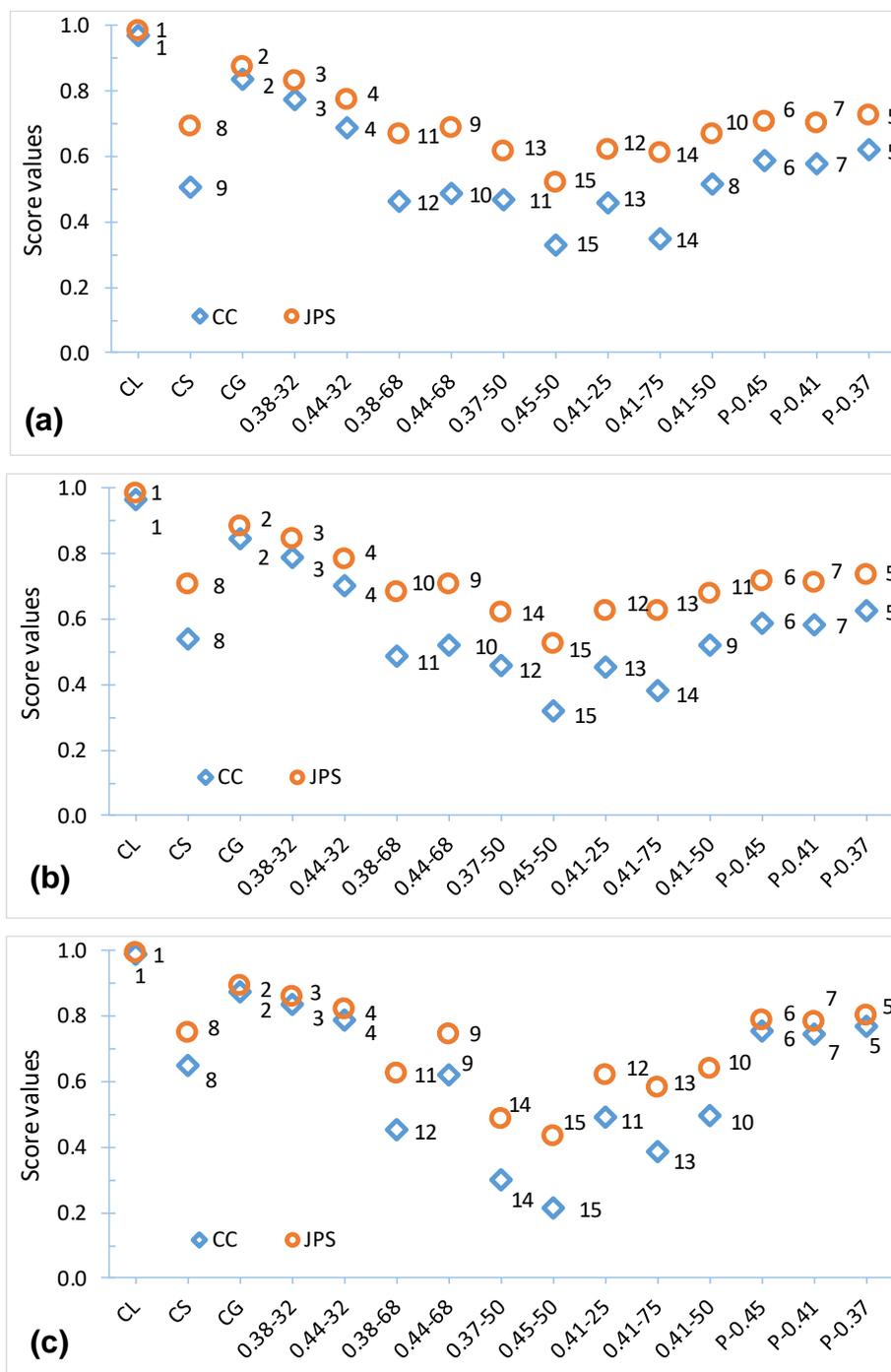


Figura 4-53. Preferencias de alternativas de morteros de cemento y morteros CeS según los métodos TOPSIS (CC) y WASPAS (JPS). (a) Primer escenario; (b) Segundo escenario; (c) Tercer escenario. Resistencia a compresión a **91 d**.

El modelo de regresión lineal aplicado a los valores de puntuación JPS y CC para cada escenario se muestra en la Figura 4-54. Allí se expusieron tanto los resultados

correspondientes a las resistencias a 28 días (1) como los de resistencia a 91 días (2). Todos los modelos de regresión presentaron valores de  $R^2$  superiores a 0.95, indicando una correlación muy buena entre los valores de ambas metodologías.

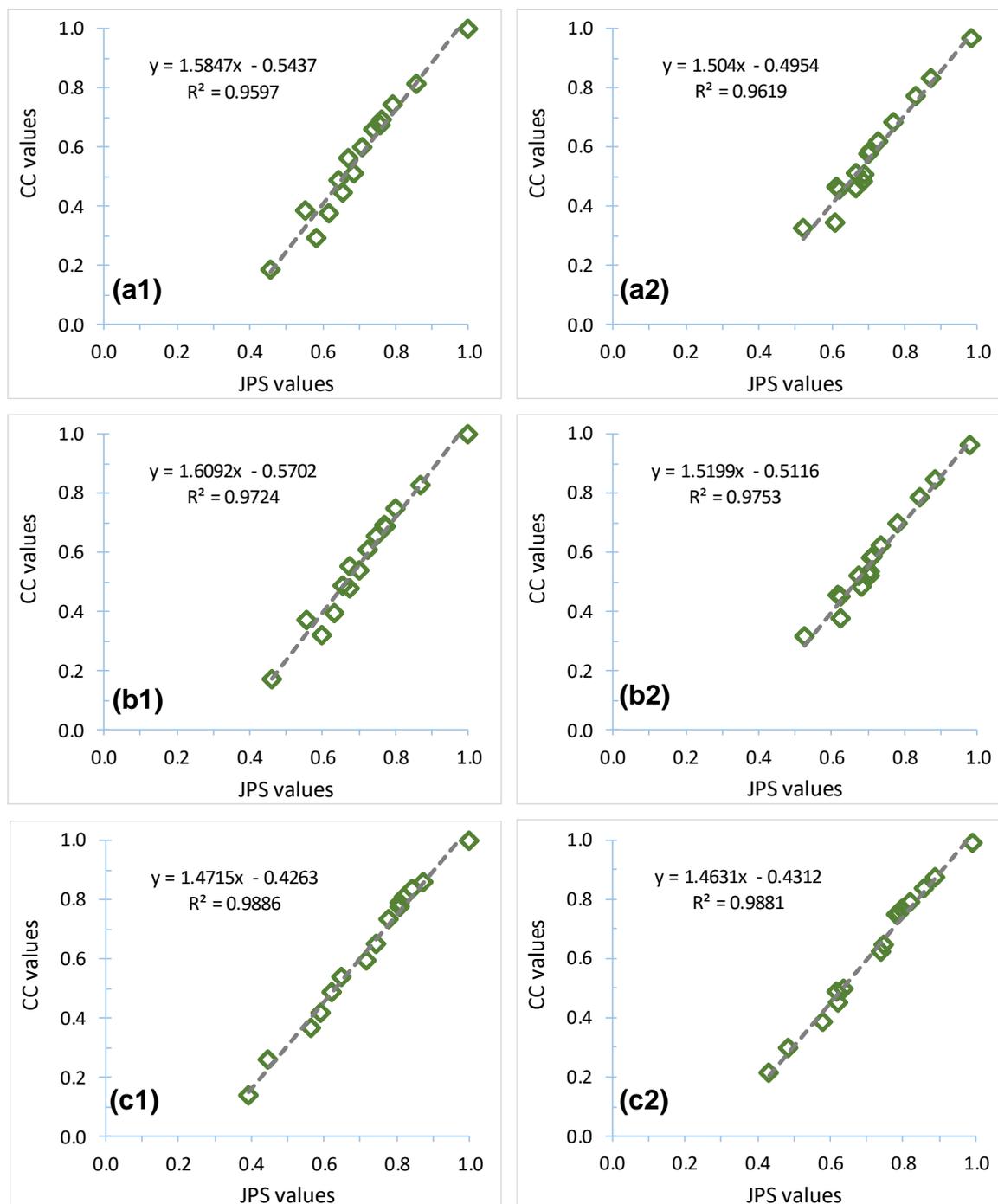


Figura 4-54. Relación entre los métodos WASPAS (JPS) y TOPSIS (CC). (a) Primer escenario; (b) segundo escenario; (c) tercer escenario. (1) Resistencia a compresión a **28 d**; (2) Resistencia a compresión a **91 d**.

Con las resistencias a compresión a 28 y 91 días de edad, los morteros CL y CG, en ambos casos, se posicionaron como las mejores alternativas, y por tanto, los

morteros óptimos. En el análisis con resistencia a compresión a 91 días, el tercer puesto fue ocupado por 0.38-32 y por 0.44-32 el cuarto puesto.

Los morteros de cemento con CeS mostraron ser poco competitivos a edades tempranas, pero con edades a 91 días, se aproximaron mucho a las mejores calificaciones del análisis MCDM.

## 4.9. Arrecifes artificiales impresos en 3D

En la Figura 4-55 y Figura 4-56 se muestran los modelos digitales de los ARs y los ARs impresos en 3D. En esta comparación a simple vista, se muestra que se logró reproducir los modelos digitales siguiendo los diseños establecidos.

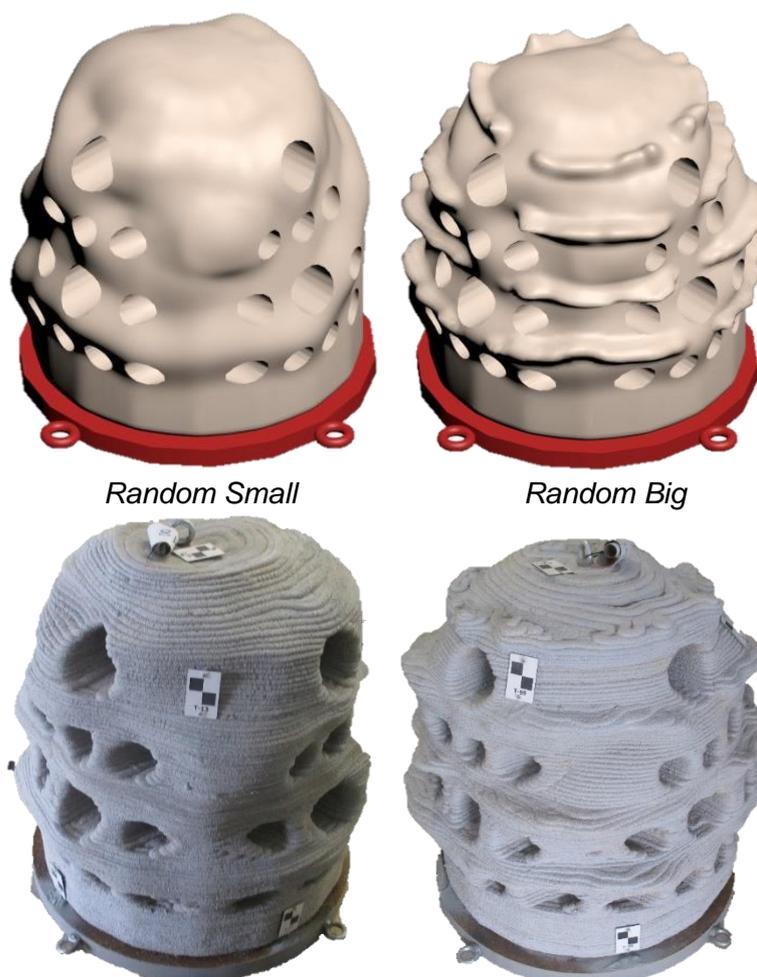


Figura 4-55. *Random ARs*. Modelos digitales (arriba) e impresos en 3D (abajo).

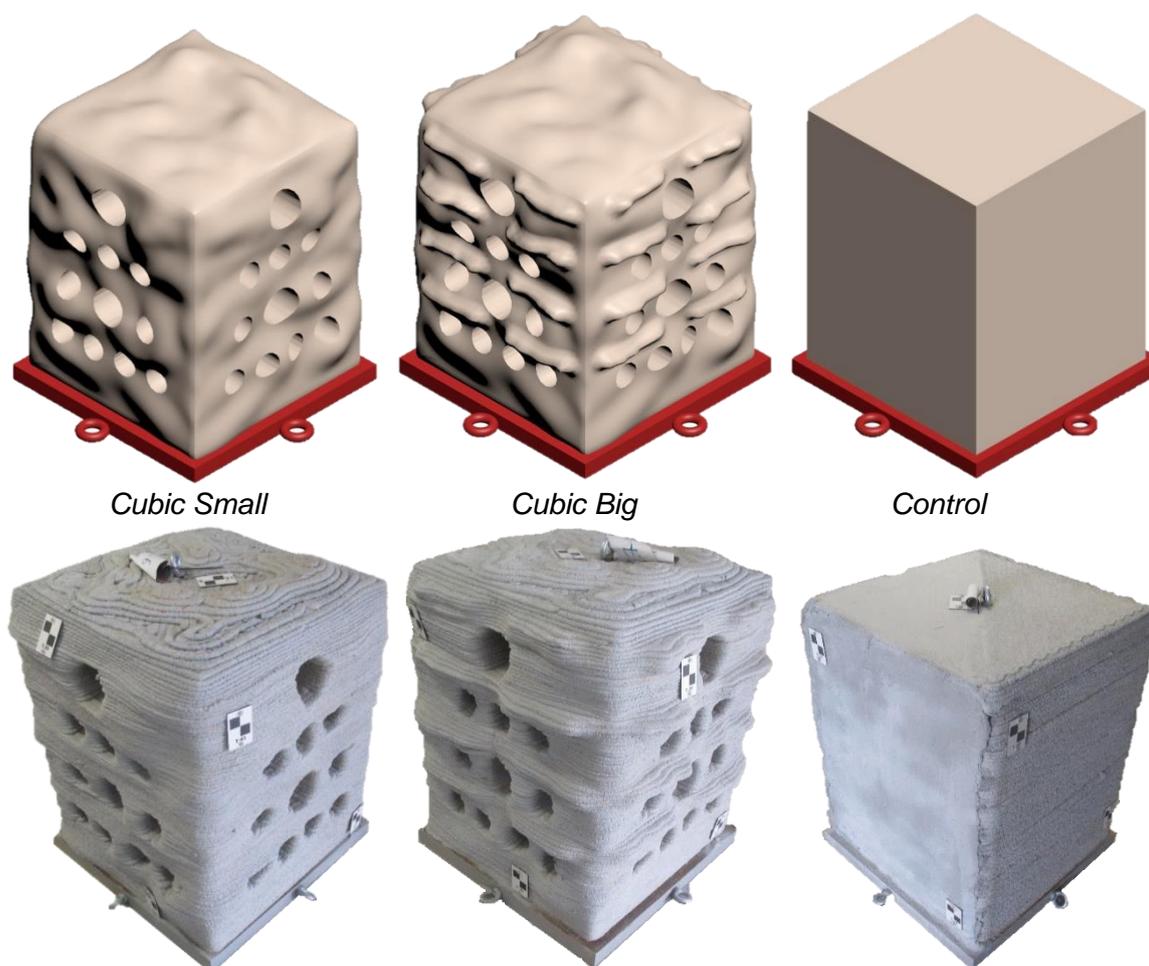


Figura 4-56. *Cubic ARs* y *Control AR*. Modelos digitales (arriba) e impresos en 3D (abajo).

Los 36 ARs se fabricaron entre octubre de 2019 y febrero de 2020 con un ritmo de producción de 1 unidad cada 2 días, de los cuales, el primer día fue para preparación y pesaje de los materiales y el segundo para la fabricación de la unidad correspondiente. Los ARs fueron enviados desde España a Reino Unido en noviembre de 2019, a Francia en enero de 2020 y a Portugal en febrero de 2020. Todas las unidades llegaron a destino en perfectas condiciones, por lo que la decisión de enviarlas con los cercos perimetrales y la arena de relleno, como forma de protección, fue adecuada.

En el capítulo anterior se comentó que fue necesario el empleo de una gran cantidad de material para poder elaborar los 36 ARs. En la Tabla 4-28 se indican las cantidades totales de cada uno de los materiales que se emplearon para la impresión en 3D de los ARs. El material que se empleó en mayor cantidad fue la arena de relleno, esto se debió a que los ARs fueron enviados a sus respectivos

destinos con la arena incluida, pero en un proceso de producción continua, dicha arena podría ser reutilizada prácticamente en su totalidad.

Tabla 4-28. Cantidad de material empleado en la impresión de los 36 ARs.

Material	Amount
Cem III/B	7300 kg
Limestone	12000 kg
Glass	3200 kg
S.P.	60 kg
Fly Ash	3700 kg
Kaolin	350 kg
Water	4160 kg
Filling sand	42000 kg
Pallets (1 × 1.2 m)	36 un
Perimeter fences (1 × 1.2 m)	180 un
Steel plates (200 kg)	36 un

Los 36 ARs se sumergieron exitosamente entre marzo y junio de 2020 en las costas marinas de las cuatro localizaciones previstas en el proyecto 3DPARE, Santander (España), Bournemouth (Reino Unido), Dinard (Francia) y Oporto (Portugal) (Figura 4-57). Las fechas de inmersión se vieron alteradas por la pandemia del Covid\_19. Reino Unido fue el único país que sumergió los ARs el 17 de marzo de 2020, antes de que decretaran la cuarentena en ese país. Los demás países lo hicieron cuando las medidas de cuarentena fueron menos estrictas. En el caso de Francia se sumergieron entre el 18 y 19 de mayo de 2020, España lo hizo el 20 de mayo de 2020 y Portugal el 3 de junio de 2020.

En la Tabla 4-29 se detalla el número de especies de fauna marina contados en cada campaña correspondientes a los ARs ubicados en España. Se observa que el número de especies identificadas fue en aumento tras cada campaña que se realizó. Tras la segunda campaña (3 meses de inmersión), el número de especies contabilizada en los ARs ya había superado al sitio natural de referencia, y tras 6 meses de inmersión (tercera campaña) también superó al sitio artificial de referencia. Desde la primera monitorización hasta la última, transcurrieron 15 meses de inmersión, y el número de especies contabilizadas creció en más de 200%. Estos resultados están en línea con Song et al. [72], quienes demostraron que la población de peces bentónicos registrada en ARs compuestos de hormigón

moldeado con formas tridimensionales, fue superior a los ARs de rocas artificiales y barcos sumergidos.

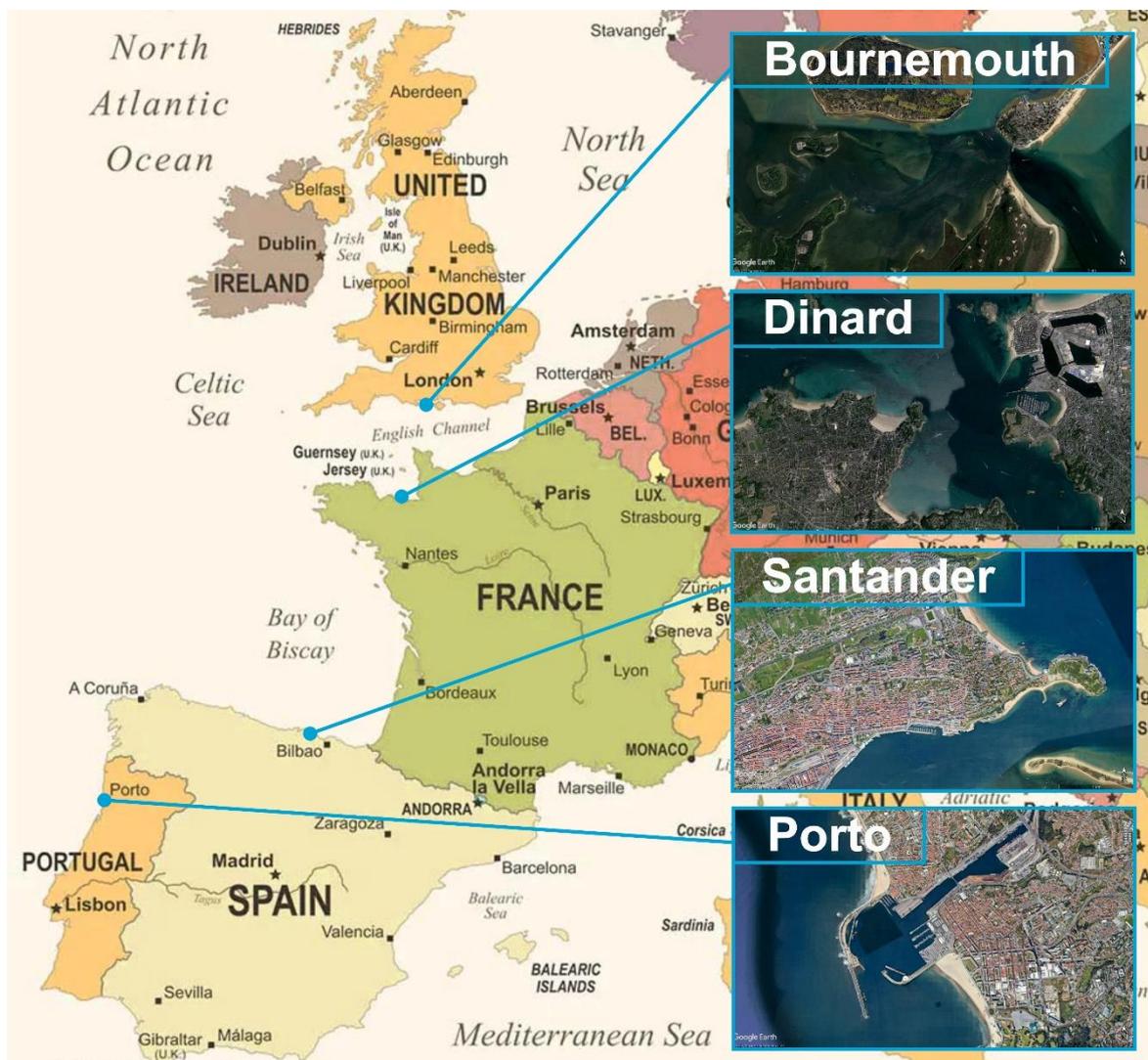


Figura 4-57. Ubicaciones de inmersión de los ARs.

Tabla 4-29. Número de especies contabilizadas en cada campaña. Santander.

	3DPARE ARs	Natural site	Artificial site
June 2020	22	45	36
August 2020	44	37	49
November 2020	55	33	36
March 2021	57	51	42
May 2021	63	40	49
July 2021	66	57	52
September 2021	68	57	42
March 2022	69	47	45

En Santander, el sitio artificial corresponde a una rampa de embarcación ubicada en una isla próxima al lugar de inmersión (Art) y el sitio natural corresponde a un área natural demarcada por los biólogos (Nat). En la Figura 4-58 se muestran las ubicaciones correspondientes.



Figura 4-58. Ubicación de los ARs en Santander (ARs) y los sitios de referencia natural (Nat) y artificial (Art).

La determinación del número de especies fue solo uno de los registros que se realizó para analizar la biodiversidad que pueden atraer y albergar los ARs. En esta tesis solo se comenta sobre esta determinación, ya que el estudio de biodiversidad no forma parte de los objetivos de la misma. Este resultado se incluyó para mostrar el buen desempeño que están teniendo los ARs y que cumplen con el objetivo para el cual fueron diseñados.

En las imágenes de la Figura 4-59 a Figura 4-62 se muestra cómo se encontraban los ARs, en los distintos lugares de inmersión, durante la campaña de 09/2021.



Figura 4-59. ARs en España. Monitorización septiembre 2021.

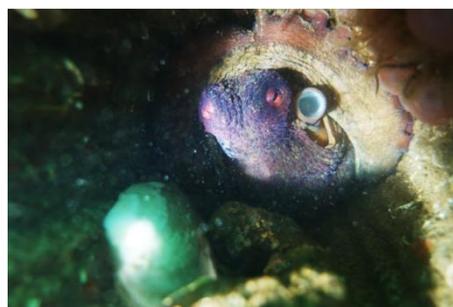


Figura 4-60. ARs en Portugal. Monitorización septiembre 2021.



Figura 4-61. ARs en Reino Unido. Monitorización septiembre 2021.



Figura 4-62. ARs en Francia. Monitorización septiembre 2021.



# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES**



A continuación se presentan las conclusiones particulares y generales obtenidas del estudio e investigación de la presente tesis. Del mismo modo, se indican las líneas futuras de investigación identificadas durante la elaboración de esta tesis.

## 5.1. Conclusiones particulares

Se destacan las siguientes conclusiones parciales que se obtuvieron en el análisis de los resultados en los distintos apartados de los que consta el [Capítulo 4](#).

### Propiedades físicas y de durabilidad

- En [morteros impresos en 3D](#), los valores de densidad aparente ( $\rho_b$ ), densidad en seco ( $\rho_d$ ), absorción ( $A\%$ ) y porosidad ( $P\%$ ), en general, fueron mayores que en los [morteros moldeados](#); sin embargo, dependiendo del tipo de dosificación y edad de determinación, algunos valores fueron menores. En [morteros de cemento](#), impresos y moldeados, los valores de  $\rho_d$ ,  $A\%$  y  $P\%$  disminuyeron entre los 28 y 364 días (atribuibles al proceso de hidratación del cemento por exposición en agua), en tanto que en [morteros de geopolímero](#), estos valores aumentaron (atribuibles a un proceso de lixiviado o degradación de algunos componentes del mortero por exposición en agua).
- Las propiedades físicas y de durabilidad de las probetas elaboradas con morteros de cemento con polvo cerámico ([CeS](#)), tuvieron mayor afectación por la relación w/B que por la variación en el reemplazo de polvo cerámico (%Cer).
- En probetas moldeadas, los morteros de cemento presentaron mayor resistencia al [avance del frente de carbonatación](#) que los morteros de geopolímero. Sin embargo, la mezcla GL\_3 (*geopolymer limestone* con 3 veces más de *nanosilica* que los otros morteros de geopolímero) no presentó carbonatación durante los 36 meses de estudio.

### Propiedades mecánicas

[Probetas impresas en 3D de mar](#): en [morteros de cemento](#), la resistencia a flexión se vio favorecida por la exposición al aire, llegando a 10.8 MPa; mientras que la resistencia a compresión se vio favorecida por la exposición en agua de mar, llegando a 67.6 MPa, ambos en morteros CG (*Cement Glass*) a los 6 meses de

exposición, luego de lo cual las resistencias tienden a disminuir y estabilizarse en 9 MPa y 60 MPa, respectivamente. Por su parte, los morteros de geopolímero vieron favorecidas sus resistencias mecánicas cuando las probetas fueron expuestas al aire, llegando a 13.1 MPa a flexión y 46.9 MPa a compresión en probetas GL (*Geopolymer Limestone*) a los 24 meses de exposición.

En resistencia a compresión, los morteros de cemento mostraron una diferencia de hasta 35 MPa respecto a los morteros de geopolímero cuando las probetas fueron expuestas en el mar (*sea*), y de hasta 20 MPa cuando fueron expuestas al aire en ambiente de laboratorio (*air*). En resistencia a flexión, la exposición de las probetas en el mar (*sea*) favoreció a los morteros de cemento con hasta 5 MPa de diferencia respecto a los morteros de geopolímero. En tanto que la exposición al aire en ambiente de laboratorio (*air*) favoreció a los morteros de geopolímero, con hasta 4 MPa de diferencia respecto a los morteros de cemento.

Partiendo de probetas tanto de morteros de cemento (C) como de geopolímero (G) que fueron expuestas a las mismas condiciones durante 70 días, y que posterior a ello, un grupo se sumergió en el mar (*sea*) y otro continuó al aire en ambiente de laboratorio (*air*), se pudo concluir que la condición de **exposición sea favoreció la resistencia a compresión en los morteros C**, en tanto que la perjudica en los morteros G. Por su parte, la condición de **exposición air, favoreció la resistencia a flexión de ambos tipos de morteros**.

Probetas moldeadas: morteros de cemento y de geopolímero: en morteros de cemento, las condiciones de exposición en agua de grifo (WC) favorecieron a las resistencias mecánicas, llegando a 12.9 MPa a flexión y 79.9 MPa a compresión en probetas CG (*Cement Glass*) a los 364 días de edad. En morteros de geopolímero, las condiciones de exposición AC (*Air Cured*) fueron las que más favorecieron a las resistencias mecánicas, 10 MPa a flexión y 49.8 MPa en probetas GG (*geopolymer glass*) a los 364 días. La condición de curado TC-40 (*Cured Temperature 40° C*) elevó considerablemente las resistencias mecánicas a edades tempranas en morteros de geopolímero, llegando a un incremento de 266% respecto a AC en morteros GG a 3 días de edad.

Exponer los **morteros de geopolímero en agua de grifo 24 h antes de ser ensayados** (plW) tuvo distintas afectaciones según el tipo de mortero. En morteros **GL** supuso una **reducción de entre 20% y 40% en resistencia a compresión**, respecto a las resistencias en las condiciones de curado al aire (AC). Además, dicha reducción fue decreciente durante el período de evaluación. En morteros **GS** supuso un **incremento de entre 11% y 66%** en resistencia a compresión para las edades entre 3 y 28 días respectivamente, luego de lo cual se registró una **reducción promedio de 7%**. En morteros **GG** el comportamiento fue similar a GS, este tipo de exposición supuso un **incremento de entre 12% y 85%** en resistencia a compresión para las edades entre 3 y 28 días respectivamente, luego de lo cual se registró una **reducción promedio de 21%**, todo esto respecto a las resistencias a compresión en las condiciones de curado AC.

Las condiciones de **exposición en agua** de los **morteros de cemento** mostraron un continuo **incremento de las resistencias a compresión** durante los 364 días de evaluación. Incremento que podría haber seguido evolucionando si se habrían seguido evaluando las resistencias por un mayor tiempo. Estos incrementos a larga edad se atribuyen a la condición de curado en agua y la presencia tanto de *fly ash* como de escoria granulada de alto horno (presente en el cemento tipo III/B), los cuales otorgan puzolanicidad a los morteros evaluados.

En **morteros de geopolímero**, las condiciones de **exposición al aire** en ambiente de laboratorio mostraron un continuo **incremento, tanto de resistencia a compresión como a flexión**, durante los 364 días de evaluación. Al igual que en morteros de cemento, este incremento podría haber seguido evolucionando si se habrían hecho más evaluaciones en el tiempo.

**Probetas impresas en 3D de comparación:** en morteros de cemento hubo una tendencia clara de que las **probetas moldeadas tuvieron mayor resistencia a compresión que las probetas impresas**, con una diferencia de hasta 25 MPa a los 364 días en morteros CG (Cement Glass). En tanto que en **resistencia a flexión no se pudo establecer una diferencia clara entre probetas moldeadas e impresas**. Además, el aumento de  $P\%$  (porosidad) estuvo relacionado con la disminución de las resistencias mecánicas. En morteros de geopolímero, tanto para **flexión como compresión, no hubo una diferencia clara entre probetas**

**moldeadas e impresas** en 3D debido a grandes dispersiones y valores promedios muy próximos entre sí. Y contrario a los morteros de cemento, el aumento de  $P\%$  estuvo relacionado con el aumento de las resistencias mecánicas. La diferencia en resistencias mecánicas entre probetas con cargas // y  $\perp$  tampoco fue concluyente debido a la metodología empleada (que entrelazó los cordones en direcciones perpendiculares otorgando mayor uniformidad en ambos planos de carga) y a la dispersión de los resultados.

#### **Probetas moldeadas: morteros cemento con polvo cerámico (morteros Ce):**

las resistencias mecánicas tuvieron una relación muy significativa respecto al %Cer para todas las dosificaciones analizadas. En igualdad de condiciones, los morteros Ce-0.38-32 ( $w/B = 0.38$  y  $\%Cer = 32\%$ ) superaron en resistencia mecánica a los morteros CG ( $w/B = 0.38$  y  $\%F.A. = 33\%$ ), llegando a 11.5 MPa en flexión y 64.6 MPa en compresión a los 91 días de edad; lo que demuestra **similares comportamientos en resistencia mecánica de los morteros de cemento con polvo cerámico en comparación con los morteros de cemento con fly ash**, en igualdad de condiciones.

Las pérdidas de resistencia, en comparación con las probetas patrón, fueron en descenso con el transcurso del tiempo y fueron menores que los porcentajes de reemplazo de polvo cerámico, lo que indirectamente muestra actividad puzolánica por parte del polvo cerámico.

La correlación de Spearman indicó que las **resistencias mecánicas** se vieron más **afectadas por el aumento de la cantidad de reemplazo de polvo cerámico** ( $\%Cer$ ), que por el aumento en la relación agua/aglomerante ( $w/B$ ).

#### **Costo de materiales**

Los costos de materiales para la producción de **morteros de cemento** fueron de 47.7 €/t en morteros CL (*Cement Limestone*), 88.4 €/t en morteros CS (*Cement Seashells*) y 66.1 €/t en morteros CG (*Cement Glass*). En **morteros de geopolímero**, los costos de los materiales fueron de 200.7 €/t en morteros GL (*Geopolymer Limestone*), 260.6 €/t en morteros GS (*Geopolymer Seashells*) y 217.1 €/t en morteros GG (*Geopolymer Glass*). En relación a los **morteros de cemento**

con polvo cerámico, los costos estuvieron entre 50.3 €/t y 70.7 €/t y entre 77.6 €/t y 84.8 €/t en morteros patrón (P).

En morteros de cemento, los elevados costos de los áridos reciclados (*seashells and glass*), incluso superior al costo del cemento, fueron los principales responsables de un incremento del costo por tonelada de los **morteros CG y CS** de **hasta 85% respecto a los morteros CL**. En **morteros de geopolímero**, los elevados costos de materiales se vieron impulsados principalmente por los costos de los aditivos (*nanosilica y microsilica*) y del activador (NaOH), llegando el costo por tonelada de mortero **hasta 446% superior al costo de los morteros CL**.

### Biorreceptividad

A los 24 meses de inmersión, la **biorreceptividad fue mayor** en morteros **CL** (*Cement Limestone*) y **CG** (*Cement Glass*), seguida por los morteros de geopolímero y en último caso por CS (*Cement Seashells*).

### Imprimibilidad

**No se encontró una relación entre los valores de *initial shear stress* ( $\tau_0$ ), *viscosity* ( $\eta$ ) y la clasificación visual de imprimibilidad**, tanto para los morteros de cemento, morteros de geopolímero y morteros de cemento con polvo cerámico y patrones. Los rangos de  $\tau_0$  y  $\eta$  estuvieron entre 250-650 Pa y 6-15 Pa.s, respectivamente, para desempeños de imprimibilidad muy buenos (*score 3*) y entre 300-350 Pa y 6-14 Pa.s, respectivamente, para desempeños regulares (*score 1*).

Por su parte, en los **morteros de cemento con polvo cerámico y morteros patrones**, se pudo concluir que:

- **A medida que aumentó  $\eta$**  en las distintas dosificaciones, la altura de los cilindros elípticos impresos (**H**) **fue mayor**.
- **A medida que aumentó** la relación agua/aglomerante (**w/B**), los valores de  $\eta$  **y H disminuyeron**.
- **A medida que aumentó** la cantidad de superplastificante (**%S.P.**), los valores de  $\eta$  **y H también aumentaron**. Aunque esta relación se cumple dentro de un rango limitado de cantidad de S.P.

### Análisis de ciclo de vida

En la elección de las **mejores dosificaciones para los arrecifes artificiales (ARs)**, el mortero **CG** (*Cement Glass*) fue el que presentó menor impacto ambiental ponderado y normalizado, seguido en segundo lugar por **CL** (*Cement Limestone*), con 13% más de impacto que CL y por **CS** (*Cemento Seashells*), en tercer lugar, con 40% más de impacto que CL. En tanto que los impactos ambientales normalizados y ponderados en los morteros de geopolímero fueron los más elevados debido al uso de aditivos (*nanosilica and microsilica*) y NaOH, llegando a tener hasta 196% más de impacto respecto a CL.

En cuanto a la identificación de las **mezclas optimizadas**, considerando las **resistencias mecánicas a 28 días**, el menor impacto ambiental ponderado y normalizado fue para los morteros **CL**, seguido de los morteros **CG** con 7% más de impacto que CL, en segundo lugar, y los morteros Ce-0.37-50 en tercer lugar, con 13% más de impacto respecto a CL. En tanto que, considerando las **resistencias mecánicas a 91 días**, el menor impacto ambiental ponderado y normalizado fue para los morteros **CeS-0.37-50**, seguido de los morteros **CL** con 5.7% más de impacto que CeS-0.37-50, en segundo lugar, y los morteros CG en tercer lugar, con 5.9% más de impacto respecto a CeS-0.37-50.

### Análisis de toma de decisiones con criterios múltiples (MCDM)

Considerando como variables de análisis el costo de los materiales, imprimibilidad, análisis de ciclo de vida (LCA) y biorreceptividad, el análisis MCDM para la elección de las **mejores dosificaciones para los arrecifes artificiales (ARs)**, indicó que las mejores dosificaciones fueron **CL** (*Cement Limestone*) y **CG** (*Cemento Glass*).

Para la identificación de las **mezclas optimizadas** se contemplaron como análisis el costo de los materiales, imprimibilidad y LCA. Considerando las **resistencias mecánicas a 28 días** (en forma normalizada en el LCA y en el costo), las dosificaciones óptimas fueron **CL**, **CG** y P-0.37 (patrón con w/B = 0.37). En tanto que considerando las **resistencias mecánicas a 91 días**, el análisis MCDM arrojó como dosificaciones óptimas a **CL**, **CG** y Ce-0.38-32, en primer, segundo y tercer puesto, respectivamente.

## 5.2. Conclusiones generales

A continuación se detallan las conclusiones generales en correspondencia con los objetivos específicos planteados en el [apartado 1.3.2](#).

**Se lograron morteros imprimibles** tanto de cemento como de geopolímero. Todos los morteros evaluados pudieron ser extruidos mediante impresión 3D, presentando distintos niveles de imprimibilidad según el tipo de dosificación.

Se evaluaron distintas condiciones de curado y exposición. Como resultado, los morteros mostraron distintos niveles de durabilidad, dependiendo tanto de la composición de la dosificación como del tipo de exposición, presentando, en general, una **durabilidad aceptable a muy buena** según el tipo de mortero.

Se lograron tanto **morteros de cemento (con bajo contenido en clínker, 31%)** como **morteros de geopolímero (como aglomerante alternativo)**, ambos con incorporación de grandes cantidades de adición (**33% de fly ash** y **entre 25% y 75% de polvo cerámico** como parte del aglomerante en morteros de cemento), así como de áridos reciclados (**50% de seashells y glass**). Esto demostró que es posible el empleo de estos materiales alternativos en impresión 3D para la construcción, permitiendo reducir así el empleo de recursos naturales limitados.

La metodología MCDM demostró ser efectiva para elegir mezclas óptimas considerando múltiples variables o características a tener en cuenta (resistencia a compresión, costo de materiales, LCA, biorreceptividad e imprimibilidad). Del análisis MCDM resultó que los **morteros de cemento fueron los que mejores prestaciones tuvieron para ser empleados en impresión 3D**, seguidos de los morteros Ce. Los geopolímeros quedaron en último lugar debido a los altos costos e impacto ambiental de los materiales empleados y por las bajas resistencias.

La **metodología híbrida entre EMS y PBS** para la impresión en 3D de ARs **fue efectiva**, permitiendo crear huecos y voladizos en las piezas de los ARs, por lo que fue posible la fiel reproducción de los modelos digitales, lográndose piezas sólidas.

La monitorización de los **ARs** inmersos en el mar ha mostrado la efectividad de estas piezas como módulos de **recuperación de la biodiversidad** en zonas costeras y como **atracción de nueva vida marina**.

En forma general, el principal logro de esta tesis fue demostrar la factibilidad de uso de morteros aplicados a impresión 3D, con empleo de grandes cantidades de material cementantes suplementario (SCM) y áridos reciclados. Además de la implementación de la metodología híbrida entre EMS y PBS para lograr la impresión de objetos con voladizos y huecos.

### 5.3. Futuras líneas de investigación

A continuación se desarrollan las líneas futuras de investigación que surgieron a partir de la realización de esta tesis:

Trabajar en la optimización de las mezclas de geopolímeros. En esta tesis se lograron mezclas imprimibles, pero para ello se emplearon aditivos y activadores que elevaron considerablemente el costo de las mezclas y aumentaron el impacto ambiental en el LCA. Las resistencias mecánicas que se lograron se consideran aceptables, pero es necesario optimizar este punto también, ya que los morteros de geopolímero tienen potencial de lograr mejores resistencias.

Ampliar la investigación en las propiedades reológicas de los morteros imprimibles para encontrar propiedades cuantitativas que se puedan relacionar con parámetros cualitativos de los morteros. En esta tesis no se encontró relación en el análisis realizado, pero con un estudio más amplio y empleando reómetros de mayor precisión, seguramente se encuentren parámetros en las propiedades reológicas que puedan definir las mezclas con mejor o peor imprimibilidad.

Proponer la implementación de una segunda boquilla en las impresoras 3D para la construcción, de modo tal que se pueda emplear un segundo material de impresión con el objetivo de ser utilizado como material de soporte o relleno. Trazando un paralelismo con las impresoras de plástico, este material debería poder quitarse fácilmente o disolverse con agua. Una posible opción sería algún tipo de arcilla. La implementación de una segunda boquilla tendrá que ser estudiada desde el punto de vista mecánico, de programación en el software, logística de alimentación y propiedades intrínsecas del propio material de impresión.

Ampliar el LCA de modo que se contemple, además del proceso de producción de los materiales como se realizó en esta tesis, transporte de materiales, durabilidad de los morteros y usos alternativos al finalizar su vida útil.

Fabricar encofrados mediante impresión 3D para moldear objetos con formas irregulares que tengan que ser reproducidos múltiples veces. De este modo, se podrían desarrollar moldes reutilizables para elaborar piezas con formas singulares y que permitan el vertido del hormigón como en un encofrado tradicional.



# **CAPÍTULO 6**

# **ENGLISH VERSION**



## 6.1. Abstract

The protection and recovery of earth and marine ecosystems are current issues of vital importance that lead to the establishment of a series of environmental measures, either preventive or corrective, at both the technological and management levels. In this sense, the immersion of artificial reefs (ARs) in the marine environment is a way of stimulating the recovery of degraded ecosystems, and 3D printing is a tool that makes it possible to produce organic shapes and textures that simulate natural environments. This requires a multidisciplinary approach to its implementation, analyses the materials, designs and construction process of the ARs to ensure their effectiveness.

This thesis presents the process of manufacturing ARs, from the selection of the materials to the production of the modules to be immersed in the North Atlantic coasts, in order to analyse their performance to improve marine biodiversity. The ARs were produced by 3D printing using a hybrid technique between Extruded Material System (EMS) and Powder Based System (PBS). The proposed designs contain a combination of prismatic and random shapes, with different external overhangs as well as internal holes. The designs were based on environmental criteria proposed by marine biologists and technological criteria defined by the 3D printer's own characteristics.

Low clinker cement mortars and geopolymer mortars were used as printing "ink". Different dosages were studied, including high cement replacements by additions from industrial waste, such as fly ash (F.A.) and red ceramic brick dust, as well as recycled aggregates, such as seashells sand and glass sand. The basic composition of the geopolymers was F.A. as precursor and sodium hydroxide (NaOH) as activator.

Both 3D printed and moulded specimens were produced to analyse their particular characteristics. Different curing and exposure conditions were used to analyse the evolution of the mechanical strength and durability of the different mortars. The studies included determination of the rheological properties to define the printability, determination of the cost of the materials used, determination of mechanical

resistance (flexural and compressive) and biological receptivity in prismatic specimens that were immersed in the sea for 24 months.

To evaluate the environmental impact of the materials used in the production of the mortars, a Life Cycle Assessment (LCA) was carried out. A Multi-Criteria Decision-Making analysis (MCDM) was carried out to select the mortars with the best properties. The two best-rated mortars were used for the manufacture of the ARs. The advantages and disadvantages of the 3D printing process used were analysed, commenting on the steps followed to achieve the printing of the RAs.

The results of this research show that cement mortars were the best performers for 3D printing, followed by cement mortars with ceramic powder. Geopolymers came last due to the high costs of the materials used and the low strengths achieved. In addition, the hybrid methodology employed was effective for 3D printing of ARs, as it was able to create voids and overhangs, and the parts were faithful reproductions of the digital models. After 2 years of monitoring, the ARs immersed in the sea were shown to be effective as modules for the recovery of biodiversity in coastal areas and as an attraction for new marine life.

**Keywords:** 3D printing with mortars; artificial reefs; cement mortars; geopolymer mortars; recycled sands; residual industrial additions.

## 6.2. Introduction

Over exploitation of marine resources and dumping of waste as part of human activity has a particular impact on marine ecosystems [1,2]. In this sense, the conservation or restoration of biodiversity in these environments has a direct impact on plants and animals, but at the same time, indirectly produces benefits for human activities, such as commercial fishing, stabilisation of marine coasts or recreational diving tourism. One way to mitigate these impacts and restore biodiversity in degraded coastal areas is through the use of artificial reefs (ARs) [3–5]. These reefs are human-made structures that are deployed on the seabed and whose history

dates back to the Roman Empire and Ancient Greece, although at that time, ARs served other purposes, such as defence against enemy vessels [6].

The use of ARs on marine coasts generally has positive impacts on the environment; however, it is necessary to carry out long-term follow-up and monitoring in the natural environment where they are implemented, as there is also a risk of negative impacts, such as exacerbating regional overfishing in the long term, facilitating the spread of invasive species, altering the benthic habitat around ARs, contributing to marine pollution, among others. Proper planning and monitoring could reduce or avoid these negative impacts, hence the need for more knowledge about these ecosystems. Furthermore, the deployment of ARs should not be used as an excuse to allow the destruction or degradation of natural habitat, ARs are not substitutes for natural environments [7].

After World War II, the use of ARs extended to almost the entire world, with Japan and the United States being the main promoters [8,9]. From that time to the present day, different structures have been used to form ARs, for instance: car parts, wrecks, old tyres, concrete blocks, among others [10]. The first concrete blocks used were structures of very simple design, which were made from ordinary concrete by casting in formworks. Shapes ranged from simple cubes or tubes called Bonna to more elaborate geometric structures called Typi and Babel, in chaotic or organised piles [11,12].

The complexity of ARs designs is fundamental to achieving a more affordable habitat for both marine fauna and flora [13,14]. In this sense, 3D printing with concrete or mortar is a relatively recent technique that has great potential in the fabrication of ARs, as it allows for complex designs and rough textures that are conducive to the marine habitat and could not be achieved by traditional methods. The first experiences of manufacturing ARs by 3D printing date back to 2012 [15], so there are still important challenges to be faced and to be solved; one of them is the possibility of manufacturing structures with hollows and overhangs in extrusion systems, so this thesis discusses this problem and proposes a hybrid solution between Powder-Based Systems (PBS) and Extruded Material Systems (EMS) manufacturing methods.

The materials and manufacturing techniques of ARs correspond to the construction industry, and from a global approach, this sector is considered one of the main sources of environmental pollution worldwide, mainly due to the large volume of natural resources it demands and the amount of waste it generates [16]. In this sense, the use of sustainable materials is nowadays considered a relevant requirement, and even more important in the manufacture of ARs, due to their remarkable environmental character. Some lines of research point to the use of alternative binders [17–20] or low clinker content and the use of additions, that reduce carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions in the production of mortars or concretes [21–24]; others propose the replacement of natural aggregates with recycled aggregates or industrial subproducts [25–27]; and even some, a little more radical, research on biopolymeric sludge formulations and lignocellulosic waste fibres [28].

Another approach focuses on optimising production processes and resources to reduce environmental impacts in construction. In this sense, 3D printing has great potential, as it would bring great benefits to the sector, such as the ability to build without formwork, geometric designs with freedom of form and more complex shapes, less waste of materials, among others [29].

Considering the potential of 3D printing, this thesis proposes the use of mortars as a printing material for the manufacture of ARs, which are developed with low clinker content cement, geopolymers, additions and recycled aggregates, with the aim of achieving sustainable and low environmental impact printing materials.

This thesis is also part of a project funded by the European Interreg Atlantic call, called "Artificial Reef 3D Printing for Atlantic Area (3DPARE)", in which the following institutions (partners) participate:

- Universidad de Cantabria, UC (Spain) – Coordinator.
- École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction de Caen, ESITC (France).
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera, IPMA (Portugal).
- Universidade do Porto, UP (Portugal).
- Bournemouth University, BU (United Kingdom).

## 6.3. Methodology

The 3D printing mortars were made from the following materials:

- **Type III/B 32.5 N-SR cement** with a usual content of 31% clinker, 66% blast furnace slag, 4% gypsum and 3% limestone (**Cem III/B**) [79], supplied by the Mataporquera factory of Cementos Alfa, Spain.
- **Superplasticising** additive MasterSure 950 (**S.P.**), densified **microsilica** MasterRoc MS610 (**M.S.**) and precipitated **nanosilica** suspension MasterRoc MS685 (**N.S.**) from BASF company, Spain.
- Tap **water**.
- **Kaolin** supplied by the company Euroarce, Spain.
- **Fly ash (F.A.)** from the burning of pulverised coal from one of the thermal power stations of the company Solvay, Spain.
- **Limestone** sand from the crushing of limestone with a grain size of 0-3 mm, supplied by the Candesa Group, Spain.
- Crushed **seashells** sand from fishing and shellfish farming production with granulometry 0-1 mm, supplied by the company Abonomar S.L., Spain.
- **Glass** sand from the crushing of transparent glass with granulometry 0-0.3 mm, supplied by FCC Ámbito, Spain.
- **Ceramic powder from Spain (CeS)** from crushed hollow ceramic bricks.
- **Ceramic powder from Argentina (CeA)** from crushed common ceramic bricks.
- **Sodium hydroxide (NaOH)** 14M (molar), supplied by Solvay, Spain.

This work began with the elaboration of more than 150 test dosages, between cement mortars and geopolymer mortars, of which 16 dosages (9 cement and 7 geopolymer) were selected for their best properties in the fresh and hardened state. With these 16 dosages, an MCDM analysis was performed to choose the best performing dosages, 3 cement and 3 geopolymer, which resulted in the publication of a scientific article [155]. This thesis was based on the 6 dosages chosen in that article, in which the properties of the mortars were studied in the fresh state (printability), hardened state (mechanical properties), material cost, Life Cycle Assessment (LCA) and marine bioreceptivity. The results were taken into account in a Multi-Criteria Decision-Making analysis (MCDM) to select the 2 best performing dosages, which were used to 3D print the Artificial Reefs (ARs).

Subsequently, with a double objective, to use a local Argentinean waste and optimise the 6 dosages previously developed, and from an economic and environmental point of view, a design of experiments (DoE) was proposed in cement mortars using ceramic powder as a partial replacement of cement, assuming that it could provide pozzolanicity to the mixtures. This section was also carried out as part of the semi-residential research stay at the UTN under the academic co-tutorship agreement between the UC and the UTN. The testing and analysis procedure followed in this stage was similar to that explained in the previous paragraph, analysing printability, mechanical strength, material cost and LCA for the selection of the dosages with the best performance by MCDM.

## 6.4. Analysis

The materials used in the different dosages were physically characterised by testing granulometry, density and absorption; and chemically by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry and loss on ignition.

The produced mortars, both 3D printed and moulded, were physically characterised by density, absorption and porosity tests; as well as determination of the advancement of the carbonation front up to 36 months of age in cement and geopolymer mortars.

The mechanical properties, flexural and compressive, were evaluated on 4 × 4 × 16 cm prismatic specimens at different ages, from 1 day to 2 years. The cement and geopolymer mortars were evaluated on 3D printed and moulded specimens with direct exposure to the sea and in a laboratory environment with different types of exposure and curing, meanwhile cement mortars with ceramic powder were exposed to water in a laboratory environment. In addition to evaluating the evolution of mechanical strengths under different curing and exposure conditions, comparisons were made between 3D printed specimens and moulded specimens, and between 3D printed specimens with different loading directions.

The costs of the materials composing the different dosages were analysed and normalised per tonne and MPa compressive strength. For the cement and geopolymer mortars, the costs were normalised to the compressive strengths corresponding to the 3D printed specimens submerged in the sea with a 3-month immersion time. For cement mortars with ceramic powder, costs were normalised to the compressive strengths of moulded specimens at 28 days and 91 days.

For the 3D printed cement and geopolymer mortars that were immersed in the sea, bioreceptivity determinations were performed to evaluate the marine life uptake of each of these mortars. Results are shown at 3 months of immersion for all 3DPARE project immersion sites, and results from 1 month to 24 months of immersion for the Spanish immersion site.

Printability was evaluated in fresh mortars by visual qualitative analysis, quantitative analysis by rotational rheometer (both analyses in cement mortars, geopolymer mortars and cement mortars with ceramic powder) and buildability test (in cement mortars with ceramic powder).

As a functional unit in the LCA, 1 t of material and 1 MPa compressive strength were defined. An LCA was performed considering the average strengths of 3D printed cement and geopolymer mortars submerged in the sea for all 3DPARE project partners. Another LCA was performed for the cement mortars with ceramic powder using the compressive strengths at 28 days and 91 days of age.

In order to choose the best dosages of cement mortars and geopolymer mortars to be used in the production of the ARs, a ranking by means of MCDM was carried out. For this, the following were taken into account: the qualitative analysis of printability, the average data of bioreceptivity at 3 months of immersion, the normalised costs and the LCA; in the last two, the average strengths of the printed specimens corresponding to all the partners of the 3DPARE project at 3 months of immersion. To determine the optimised mortar, the analysis considered cement mortars and cement mortars with ceramic powder, and took into account: the qualitative analysis of printability, the normalised costs and the LCA; in the last two, the compressive strengths of moulded specimens at 28 days and 91 days of age were considered.

Finally, the 3D printed ARs are shown, the amount of materials used in the production of the ARs is discussed and a brief review of the condition of the ARs after a few months of immersion is given.

## 6.5. Conclusions

The particular and general conclusions obtained from the study and research of this thesis are presented below. In the same way, the future lines of research identified during the elaboration of this thesis are proposed.

### 6.5.1. Particular conclusions

The following partial conclusions are obtained from the analysis of the results in the different sections of [Chapter 4](#).

#### Physical and durability properties

- In [3D printed mortars](#), the values of bulk density ( $\rho_b$ ), dry density ( $\rho_d$ ), absorption ( $A\%$ ) and porosity ( $P\%$ ) were generally higher than in [moulded mortars](#); however, depending on the type of dosage and age of determination, some values were lower. In [cement mortars](#), printed and moulded, the values of  $\rho_d$ ,  $A\%$  and  $P\%$  decreased between 28 and 364 days (attributable to the hydration process of the cement by exposure to water), while in [geopolymer mortars](#), these values increased (attributable to a lixiviation process or degradation of some components of the mortar by exposure to water).
- The physical and durability properties of specimens made with cement mortars with ceramic powder ([CeS](#)) were more affected by the w/B ratio than by the variation in ceramic powder replacement (%Cer).
- In moulded specimens, the cement mortars showed higher resistance to the [advancing carbonation front](#) than the geopolymer mortars. However, the GL\_3 mix (geopolymer limestone with 3 times more nanosilica than the other geopolymer mortars) did not show carbonation during the 36 months of study.

## Mechanical properties

**3D printed seawater specimens:** in cement mortars, flexural strength was favoured by exposure to air, reaching 10.8 MPa; while compressive strength was favoured by exposure to seawater, reaching 67.6 MPa, both in CG (Cement Glass) mortars after 6 months of exposure, after which strengths tend to decrease and stabilise at 9 MPa and 60 MPa, respectively. On the other hand, geopolymer mortars saw their mechanical strengths improve when the specimens were exposed to air, reaching 13.1 MPa in flexural and 46.9 MPa in compressive strength in GL (Geopolymer Limestone) specimens at 24 months of exposure.

In compressive strength, the cement mortars showed a difference of up to 35 MPa compared to the geopolymer mortars when the specimens were exposed to seawater (sea), and up to 20 MPa when exposed to air in a laboratory environment (air). In flexural strength, sea exposure of the specimens favoured the cement mortars by up to 5 MPa over the geopolymer mortars. Meanwhile exposure to air in a laboratory environment (air) favoured geopolymer mortars, with up to 4 MPa difference compared to cement mortars.

Based on specimens of both cement mortars (C) and geopolymer mortars (G) that were exposed to the same conditions for 70 days, after which one group was submerged in the sea (sea) and the other continued in the air in a laboratory environment (air), it could be concluded that the **sea exposure condition favoured the compressive strength of the C mortars**, while the **air exposure condition favoured the flexural strength of both types of mortars**.

**Moulded specimens: cement and geopolymer mortars:** in cement mortars, tap water exposure (WC) conditions favoured mechanical strengths, reaching 12.9 MPa in flexure and 79.9 MPa in compression in CG (Cement Glass) specimens at 364 days of age. In geopolymer mortars, the AC (Air Cured) exposure conditions were the most favourable for mechanical strengths, 10 MPa in flexure and 49.8 MPa in GG (Geopolymer Glass) specimens at 364 days. The TC-40 (Cured Temperature 40° C) curing condition considerably increased the mechanical strengths at early ages in geopolymer mortars, reaching an increase of 266% with respect to AC in GG mortars at 3 days of age.

Exposing **geopolymer mortars to tap water 24 h before testing** (pIW) had different effects depending on the type of mortar. In **GL** mortars, it resulted in **20% to 40% reduction in compressive strength**, compared to the strengths under air-cured conditions (AC) Moreover, this reduction was decreasing during the evaluation period. In **GS** mortars, it meant an **increase of between 11% and 66%** in compressive strength for ages between 3 and 28 days respectively, after which an **average reduction of 7%** was recorded. In **GG** mortars the behaviour was similar to GS, this type of exposure resulted in an **increase between 12% and 85%** in compressive strength for the ages between 3 and 28 days respectively, after which an **average reduction of 21%** was recorded, all this with respect to the compressive strengths in the AC curing conditions.

The **water exposure** conditions of the **cement mortars** showed a **continuous increase in compressive strengths** during the 364 days of evaluation. This increase could have continued evolving if the strengths had been evaluated for a longer period of time. These long age increases are attributed to the water curing condition and the presence of both fly ash and granulated blast furnace slag (present in cement type III/B), which give pozzolanicity to the mortars tested.

In **geopolymer mortars**, the conditions of **exposure to air** in the laboratory environment showed a continuous **increase in both compressive and flexural strength** during the 364 days of evaluation. As with cement mortars, this increase could have continued to evolve if further evaluations had been made over time.

**3D printed specimens for comparison:** in cement mortars there was a clear trend that **moulded specimens had higher compressive strength than printed specimens**, with a difference of up to 25 MPa at 364 days in CG mortars (Cement Glass). In **flexural strength, no clear difference could be established between moulded and printed specimens**. Furthermore, the increase in  $P\%$  (porosity) was related to the decrease in mechanical strengths. In geopolymer mortars, for both **flexural and compressive strength, there was no clear difference between moulded and 3D printed specimens**, due to large dispersions and average values very close to each other. And contrary to the cement mortars, the increase in  $P\%$  was related to the increase in mechanical strengths. The difference in mechanical strength between specimens with // and ⊥ loadings was also inconclusive due to the

methodology employed (which interlocked the strands in perpendicular directions giving greater uniformity in both loading planes) and the dispersion of the results.

**Moulded specimens: cement mortars with ceramic powder (Ce mortars)**: the mechanical strengths had a very significant relationship with respect to the %Cer for all the dosages analysed. Under equal conditions, Ce-0.38-32 mortars (w/B = 0.38 and %Cer = 32%) outperformed CG mortars (w/B = 0.38 and %F.A. = 33%) in mechanical strength, reaching 11.5 MPa in flexure and 64.6 MPa in compression at 91 days of age; demonstrating **similar mechanical strength performances of cement mortars with ceramic powder compared to cement mortars with fly ash**, under equal conditions.

The strength losses, compared to the standard specimens, were decreasing over time and were lower than the ceramic powder replacement percentages, which indirectly shows pozzolanic activity by the ceramic powder.

Spearman's correlation indicated that the **mechanical strengths** were more **affected by the increase in the amount of ceramic powder replacement (%Cer)** than by the increase in the water/binder ratio (w/B).

### Cost of materials

Material costs for the production of **cement mortars** were 47.7 €/t for CL mortars (Cement Limestone), 88.4 €/t for CS mortars (Cement Seashells) and 66.1 €/t for CG mortars (Cement Glass). In **geopolymer mortars**, the material costs were 200.7 €/t for GL mortars (Geopolymer Limestone), 260.6 €/t for GS mortars (Geopolymer Seashells) and 217.1 €/t for GG mortars (Geopolymer Glass). For **cement mortars with ceramic powder**, costs were between 50.3 €/t and 70.7 €/t and between 77.6 €/t and 84.8 €/t for standard mortars (P).

In cement mortars, the high costs of recycled aggregates (seashells and glass), even higher than the cost of cement, were mainly responsible for an increase in the cost per tonne of **CG and CS mortars of up to 85% compared to CL mortars**. In **geopolymer mortars**, the high material costs were mainly driven by the costs of admixtures (nanosilica and microsilica) and activator (NaOH), with the cost per tonne of mortar being **up to 446% higher than the cost of CL mortars**.

## Bioreceptivity

At 24 months of immersion, **bioreceptivity was highest** in **CL** (Cement Limestone) and **CG** (Cement Glass) mortars, followed by geopolymer mortars and lastly by CS (Cement Seashells).

## Printability

No relationship was found between the values of initial shear stress ( $\tau_0$ ), viscosity ( $\eta$ ) and the visual printability rating, for cement mortars, geopolymer mortars and cement mortars with ceramic powder and standards. The ranges of  $\tau_0$  and  $\eta$  were between 250-650 Pa and 6-15 Pa.s, respectively, for very good printability performances (score 3) and between 300-350 Pa and 6-14 Pa.s, respectively, for regular performances (score 1).

For cement mortars with ceramic powder and standard mortars, it could be concluded that:

- **As  $\eta$  increased** in the different dosages, the height of the printed elliptical cylinders (**H**) **was greater**.
- **As the water/binder ratio (w/B) increased**, the values of  $\eta$  and **H decreased**.
- **As the amount of superplasticiser (%S.P.) increased**, the values of  $\eta$  and H also increased. Although this relationship holds true within a limited range of S.P. amount.

## Life cycle assessment

In choosing the **best dosages for artificial reefs (ARs)**, **CG** (Cement Glass) mortar had the lowest weighted and normalised environmental impact, followed in second place by **CL** (Cement Limestone), with 13% more impact than CL and by CS (Seashells Cement), in third place, with 40% more impact than CL. The normalised and weighted environmental impacts of geopolymer mortars were the highest due to the use of additives (nanosilica and microsilica) and NaOH, with up to 196% more impact than CL.

Regarding the identification of the **optimised mixes**, considering the **mechanical strengths at 28 days**, the lowest weighted and normalised environmental impact

was for **CL** mortars, followed by **CG** mortars with 7% more impact than CL, in second place, and Ce-0.37-50 mortars in third place, with 13% more impact compared to CL. While, considering the **mechanical strengths at 91 d**, the lowest weighted and normalised environmental impact was for **CeS-0.37-50** mortars, followed by **CL** mortars with 5.7% more impact than CeS-0.37-50, in second place, and CG mortars in third place, with 5.9% more impact than CeS-0.37-50.

### Multi-Criteria Decision-Making Analysis (MCDM)

Considering material cost, printability, life cycle analysis (LCA) and bioreceptivity as analysis variables, the MCDM analysis for the choice of the **best dosages for the artificial reefs (ARs)** indicated that the best dosages were **CL** (Cement Limestone) and **CG** (Cement Glass).

For the identification of the **optimised mixtures**, the cost of the materials, printability and LCA were considered as analyses. Considering the **mechanical strengths at 28 days** (as normalised in the LCA and in the cost), the optimum mixes were **CL**, **CG** and P-0.37 (standard with w/B = 0.37). While considering the **mechanical strengths at 91 days**, the MCDM analysis gave **CL**, **CG** and Ce-0.38-32 as optimum dosages, in first, second and third place, respectively.

## **6.5.2. General conclusions**

The general conclusions are detailed below in correspondence with the specific objectives set out in section [1.3.2](#).

Both **cement and geopolymer printable mortars were achieved**. All the mortars evaluated could be extruded by 3D printing, presenting different levels of printability depending on the type of dosage.

Different curing and exposure conditions were evaluated. As a result, the mortars showed different levels of durability, depending on both the dosage composition and the type of exposure, presenting, in general, **acceptable to very good durability** depending on the type of mortar.

Both **cement mortars (with low clinker content, 31%)** and **geopolymer mortars (as an alternative binder)** were achieved, both with large amounts of admixtures (**33% fly ash** and **between 25% and 75% ceramic powder** as part of the binder in cement mortars), as well as recycled aggregates (**50% seashells and glass**). This demonstrated that it is possible to use these alternative materials in 3D printing for construction, thus reducing the use of limited natural resources.

The MCDM methodology proved to be effective in choosing optimal mixtures considering multiple variables or characteristics to be taken into account (compressive strength, material cost, LCA, bio-receptivity and printability). From the MCDM analysis, **cement mortars performed best for use in 3D printing**, followed by Ce mortars. Geopolymers came last due to the high costs and environmental impact of the materials used and low strengths.

The **hybrid methodology between EMS and PBS** for 3D printing of ARs **was effective**, allowing the creation of gaps and overhangs in the ARs parts, so that the faithful reproduction of the digital models was possible, achieving solid parts.

The monitoring of the **ARs** immersed in the sea has shown the effectiveness of these pieces as modules for the **recovery of biodiversity** in coastal areas and as an **attraction for new marine life**.

Overall, the main achievement of this thesis was to demonstrate the viability of using mortars applied to 3D printing, with the use of large quantities of supplementary cementitious material (SCM) and recycled aggregates. In addition to the implementation of the hybrid methodology between EMS and PBS to achieve the printing of objects with overhangs and voids.

### 6.5.3. Future lines of research

The future lines of research that have emerged from the production of this thesis are developed below:

Work on the optimisation of geopolymer mixes. In this thesis, printable mixes were achieved, but for this purpose, additives and activators were used, which considerably increased the cost of the mixes and increased the environmental

impact on the LCA. The mechanical strengths achieved are considered acceptable, but there is a need to optimise this as well, as geopolymer mortars have the potential to achieve better strengths.

Further research on the rheological properties of the printable mortars to find quantitative properties that can be related to qualitative parameters of the mortars. In this thesis, no relationship was found in the analysis carried out, but with a more extensive study and using rheometers of greater precision. Parameters in the rheological properties that can define the mixes with better or worse printability will surely be found out.

Propose the implementation of a second nozzle in 3D printers for construction, so that a second printing material can be used as a support or filler material. Drawing a parallel with plastic printers, this material should be easily removable or dissolvable with water. A possible option would be some kind of clay. The implementation of a second nozzle will have to be studied from the point of view of mechanics, software programming, feed logistics and intrinsic properties of the printing material itself.

Extend the LCA to include, in addition to the production process of the materials as carried out in this thesis, transport of materials, durability of the mortars and alternative uses at the end of their useful life.

Manufacture formwork using 3D printing to mould objects with irregular shapes that have to be reproduced multiple times. In this way, reusable moulds could be developed to produce pieces with unique shapes that allow concrete to be poured as in a traditional formwork.



## REFERENCIAS

- [1] D.-P. Häder, A.T. Banaszak, V.E. Villafañe, M.A. Narvarte, R.A. González, E. Walter Helbling, Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications, *Sci. Total Environ.* 713 (2020) 136586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>.
- [2] R.J. Hofman, Stopping overexploitation of living resources on the high seas, *Mar. Policy.* 103 (2019) 91–100. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOL.2019.02.037>.
- [3] R. Silva, E. Mendoza, I. Mariño-Tapia, M. Luisa Martínez, E. Escalante, An artificial reef improves coastal protection and provides a base for coral recovery, *J. Coast. Res. Spec. Issue.* 75 (2016) 467–471. <https://doi.org/10.2112/SI75-094.1>.
- [4] UV y APIVER desarrollan programa para instalación de arrecifes artificiales en Veracruz, Agencia Not. RTV. (2021). <https://www.masnoticias.mx/uv-y-apiver-desarrollan-programa-para-instalacion-de-arrecifes-artificiales-en-veracruz/>.
- [5] J. Taylor deCaires, Mapa del proyecto - Escultura submarina de Jason deCaires Taylor, *Underwatersculpture.Com.* (2021). <https://www.underwatersculpture.com/projects/project-map/> (accessed

- March 12, 2022).
- [6] R.W. Hess, D. Rushworth, M. V. Hynes, J.E. Peters, Disposal Options for Ships, Santa Mónica, 2001. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA393725> (accessed March 12, 2022).
- [7] A. Bartholomew, J.A. Burt, L.B. Firth, Artificial reefs in the Arabian Gulf: Benefits, challenges and recommendations for policy-makers, *Reg. Stud. Mar. Sci.* 56 (2022) 102723. <https://doi.org/10.1016/J.RSMA.2022.102723>.
- [8] L. Colunga, R. Stone, Proceedings: Artificial Reef Conference, in: L. Colunga, R. Stone (Eds.), *Proceedings an Int. Conf. Artif. Reef*, 1974: pp. 21–23.
- [9] J.M. Thierry, Artificial reefs in Japan - A general outline, *Aquac. Eng.* 7 (1988) 321–348. [https://doi.org/10.1016/0144-8609\(88\)90014-3](https://doi.org/10.1016/0144-8609(88)90014-3).
- [10] M. Baine, Artificial reefs: a review of their design, application, management and performance, *Ocean Coast. Manag.* 44 (2001) 241–259. [https://doi.org/10.1016/S0964-5691\(01\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0964-5691(01)00048-5).
- [11] A. Tessier, P. Francour, E. Charbonnel, N. Dalias, P. Bodilis, W. Seaman, P. Lenfant, Assessment of French artificial reefs: due to limitations of research, trends may be misleading, *Hydrobiologia.* 753 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2213-5>.
- [12] I. Castège, E. Milon, G. Fourneau, A. Tauzia, First results of fauna community structure and dynamics on two artificial reefs in the south of the Bay of Biscay (France), *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 179 (2016) 172–180. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2016.02.015>.
- [13] M.O. Lee, S. Otake, J.K. Kim, Transition of artificial reefs (ARs) research and its prospects, *Ocean Coast. Manag.* 154 (2018) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.01.010>.
- [14] S. Jung, W.B. Na, D. Kim, Rugosity and blocking indices of artificial reefs and their correlations with wake volume, *Ocean Eng.* 261 (2022) 112204. <https://doi.org/10.1016/J.OCEANENG.2022.112204>.
- [15] D. Lennon, Worlds first 3D printed reef, 2012. [http://www.sustainableoceans.com.au/images/stories/Media\\_releases/SOI\\_Worlds\\_FIRST\\_3D\\_printed\\_reef\\_MEDIA\\_RELEASE\\_2012.pdf](http://www.sustainableoceans.com.au/images/stories/Media_releases/SOI_Worlds_FIRST_3D_printed_reef_MEDIA_RELEASE_2012.pdf) (accessed October 26, 2021).
- [16] ARGOS\_360, Caracterización de impactos ambientales en la industria de la construcción, (2020). <https://www.360enconcreto.com/blog/detalle/impactos-ambientales-en-la-industria-de-la-construccion> (accessed May 25, 2020).
- [17] T. Xie, T. Ozbakkaloglu, Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5945–5958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.031>.
- [18] C. Ng, U.J. Alengaram, L.S. Wong, K.H. Mo, M.Z. Jumaat, S. Ramesh, A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 550–576.

- <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.075>.
- [19] C.R. Meesala, N.K. Verma, S. Kumar, Critical review on fly-ash based geopolymer concrete, *Struct. Concr.* (2019) 1–16. <https://doi.org/10.1002/suco.201900326>.
- [20] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, S.K. Bhattacharyya, Geopolymer concrete: A review of some recent developments, *Constr. Build. Mater.* 85 (2015) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>.
- [21] C. Medina, I.F. Sáez del Bosque, E. Asensio, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods, *Mater. Struct.* 49 (2016) 4595–4607. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0809-5>.
- [22] E. Asensio, C. Medina, M. Frías, M.I.S. de Rojas, Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: Use as Pozzolan in Cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 4121–4127. <https://doi.org/10.1111/jace.14437>.
- [23] G.M. Sadiqul Islam, M.H. Rahman, N. Kazi, Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 6 (2017) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2016.10.005>.
- [24] S.-C. Pan, D.-H. Tseng, C.-C. Lee, C. Lee, Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1749–1754. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00165-0).
- [25] C. Medina, W. Zhu, H. Torsten, M.I. Sánchez de Rojas, F. Moisés, Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete, *J. Clean. Prod.* 68 (2014) 216–225. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.01.002>.
- [26] A. Gonzalez-Corominas, M. Etxeberria, C.-S. Poon, Influence of the Quality of Recycled Aggregates on the Mechanical and Durability Properties of High Performance Concrete, *Waste Biomass Valor.* 8 (2017) 1421–1432. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9637-7>.
- [27] A. López-Uceda, J. Ayuso, M. López, J.R. Jimenez, F. Agrela, M.J. Sierra, Properties of non-structural concrete made with mixed recycled aggregates and low cement content, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 74. <https://doi.org/10.3390/ma9020074>.
- [28] A. Rech, R. Chiujdea, C. Colmo, G. Rossi, P. Nicholas, M. Tamke, M.R. Thomsen, A.E. Daugaard, Waste-based biopolymer slurry for 3D printing targeting construction elements, *Mater. Today Commun.* 33 (2022) 104963. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104963>.
- [29] S. El-Sayegh, L. Romdhane, S. Manjikian, A critical review of 3D printing in construction: benefits, challenges, and risks, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 20 (2020). <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00038-w>.
- [30] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Chapter 1. Introduction and Basic Principles, in: *Addit. Manuf. Technol.*, Springer US, New York, 2010: pp. 20–

35. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_1).
- [31] A. Su, S.J. Al'aref, History of 3D Printing, in: S.J. Al'Aref, B. Mosadegh, S. Dunham, J.K. Min (Eds.), 3D Print. Appl. Cardiovasc. Med., Elsevier, Academic Press, New York, 2018: pp. 1–300. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>.
- [32] A. Savini, G.G. Savini, A short history of 3D printing, a technological revolution just started, in: Proc. 2015 ICOHTEC/IEEE Int. Hist. High-Technologies Their Socio-Cultural Context. Conf. HISTELCON 2015 4th IEEE Reg. 8 Conf. Hist. Electrotechnol., Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Tel-Aviv, 2015: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/HISTELCON.2015.7307314>.
- [33] W. Xu, S. Huang, D. Han, Z. Zhang, Y. Gao, P. Feng, D. Zhang, Toward automated construction: The design-to-printing workflow for a robotic in-situ 3D printed house, Case Stud. Constr. Mater. 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01442>.
- [34] J. Pegna, Exploratory investigation of solid freeform construction, Autom. Constr. 5 (1997) 427–437. [https://doi.org/10.1016/S0926-5805\(96\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0926-5805(96)00166-5).
- [35] W.E. Urschel, Machine for building walls, 415687, 1941. <https://patents.google.com/patent/US2339892A/en> (accessed September 1, 2022).
- [36] J. Zhang, J. Wang, S. Dong, X. Yu, B. Han, A review of the current progress and application of 3D printed concrete, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 125 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105533>.
- [37] F. Moiz, B. Mustafa, 3D Concrete Printing for Sustainable & Affordable Housing Construction-Comparative Study, in: ZWMCH (8th Zero Energy Mass Cust. Home Int. Conf., Dubai, 2021: pp. 423–436. [https://www.researchgate.net/publication/359230680\\_3D\\_Concrete\\_Printing\\_for\\_Sustainable\\_Affordable\\_Housing\\_Construction-Comparative\\_Study](https://www.researchgate.net/publication/359230680_3D_Concrete_Printing_for_Sustainable_Affordable_Housing_Construction-Comparative_Study) (accessed September 11, 2022).
- [38] J. Gross, The Real First 3D Printed Building (1930's), 2021. <https://www.youtube.com/watch?v=DI9rhG5BPrM> (accessed September 1, 2022).
- [39] J. Momi, T. Lewis, F. Alberini, M.E. Meyer, A. Alexiadis, Study of the rheology of lunar regolith simulant and water slurries for geopolymer applications on the Moon (article in press), Adv. Sp. Res. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.asr.2021.08.037>.
- [40] A. Rahim, ; A Gulzar, ; A Khan, Z. Rehman, Mars In Situ Resource Utilization and Sulfur Concrete, in: 17th Bienn. Int. Conf. Eng. Sci. Constr. Oper. Challenging Environ., 2021. <https://ascelibrary.org.unican.idm.oclc.org/doi/pdf/10.1061/9780784483374.114> (accessed October 22, 2021).
- [41] C. Montes, K. Broussard, M. Gongre, N. Simicevic, J. Mejia, J. Tham, E. Allouche, G. Davis, Evaluation of lunar regolith geopolymer binder as a

- radioactive shielding material for space exploration applications, *Adv. Sp. Res.* 56 (2015) 1212–1221. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2015.05.044>.
- [42] A 3D printed house to live on Mars?, *3Dnatives.Com.* (2018). <https://www.3dnatives.com/en/a-3d-printed-house-to-live-on-mars/> (accessed October 22, 2021).
- [43] ICON\_Team, Artemis Generation Students Design 3D-printed Rocket Pad For Lunar Missions with NASA & ICON, *Icon.* (2021). <https://www.iconbuild.com/updates/3d-printed-rocket-pad-for-lunar-missions> (accessed October 22, 2021).
- [44] J. Marquez, China está imprimiendo en 3D una colosal presa de 180 metros de altura, (2022). <https://www.xataka.com/otros/china-esta-imprimiendo-3d-colosal-presa-180-metros-altura> (accessed September 6, 2022).
- [45] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Chapter 3. Generalized Additive Manufacturing Process Chain, in: *Addit. Manuf. Technol.*, Springer, Boston, New York, 2010: pp. 59–77. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_3).
- [46] C. Fonda, Guía Práctica para tu Primera Impresión 3D, n.d. <http://www.stratasys.com> (accessed April 27, 2020).
- [47] S. El-Sayegh, L. Romdhane, S. Manjikian, A critical review of 3D printing in construction: benefits, challenges, and risks, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 2020 202. 20 (2020) 1–25. <https://doi.org/10.1007/S43452-020-00038-W>.
- [48] ApisCor, The worlds largest 3D printed building, *Apis-Cor.Com.* (2019). <https://www.apis-cor.com/dubai-project>.
- [49] S. Muthukrishnan, S. Ramakrishnan, J. Sanjayan, In-line activation of geopolymer slurry for concrete 3D printing, *Cem. Concr. Res.* 162 (2022) 107008. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2022.107008>.
- [50] X. Liu, Q. Li, L. Wang, F. Wang, G. Ma, Systematic approach for printability evaluation and mechanical property optimization of spray-based 3D printed mortar, *Cem. Concr. Compos.* 133 (2022) 104688. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104688>.
- [51] E. Geboers, Rebuilding Notre Dame: a phoenix rising from the ashes, *Concr3de.Com.* (2019). [https://medium.com/@eric\\_geboers/rebuilding-notre-dame-a-phoenix-rising-from-the-ashes-f087bf89f5ed](https://medium.com/@eric_geboers/rebuilding-notre-dame-a-phoenix-rising-from-the-ashes-f087bf89f5ed) (accessed October 5, 2021).
- [52] ICON\_Team, New Story and ICON Unveil the First Permitted 3D-Printed Home, *Iconbuild.Com.* (2018). <https://www.iconbuild.com/updates/new-story-and-icon-unveil-the-first-permitted-3d-printed-home> (accessed October 5, 2021).
- [53] ICON\_Team, United States Marine Corps and ICON 3D Print Structure at Camp Pendleton | ICON, *Iconbuild.Com.* (2020). <https://www.iconbuild.com/updates/united-states-marine-corps-and-icon-3d-print-structure-at-camp-pendleton> (accessed October 19, 2021).

- [54] press@3dwasp.com, 3D printed house TECLA - Eco-housing, Wasp.Com. (2020). <https://www.3dwasp.com/en/3d-printed-house-tecla/> (accessed October 6, 2021).
- [55] WinSun, News-Yingchuang Building Technique (Shanghai), Winsun3d.Com. (2019). [http://www.winsun3d.com/En/News/news\\_inner/id/569](http://www.winsun3d.com/En/News/news_inner/id/569) (accessed October 10, 2021).
- [56] C. Harrouk, 3D Printing for Residential is Market-Ready: Germany's First Building is Under Construction | ArchDaily, Archdaily.Com. (2020). <https://www.archdaily.com/949531/3d-printing-for-residential-is-market-ready-germanys-first-building-is-under-construction> (accessed October 19, 2021).
- [57] PERI, Germany's first printed house officially openend, Peri.Com. (2021). <https://www.peri.com/en/media/press-releases/germanys-first-printed-house-officially-openend.html> (accessed October 19, 2021).
- [58] H. Everett, PERI uses COBOD printer to build world's first on-site 3D printed apartment building - 3D Printing Industry, 3D Print. Ind. (2020). <https://3dprintingindustry.com/news/peri-uses-cobod-printer-to-build-worlds-first-on-site-3d-printed-apartment-building-179376/> (accessed October 19, 2021).
- [59] J. Neira, twente additive manufacturing 3D-prints a house based on the fibonacci sequence, Designboom.Com. (2020). <https://www.designboom.com/architecture/twente-additive-manufacturing-fibonacci-house-11-06-2020/> (accessed October 19, 2021).
- [60] Project gallery: Twente Additive Manufacturing, Twente-Am.Com. (2020). <https://www.twente-am.com/projects/> (accessed October 19, 2021).
- [61] H. Everett, World's longest 3D printed concrete pedestrian bridge unveiled in Nijmegen - 3D Printing Industry, 3D Print. Ind. (2021). <https://3dprintingindustry.com/news/worlds-longest-3d-printed-concrete-pedestrian-bridge-unveiled-in-nijmegen-195951/> (accessed October 19, 2021).
- [62] Striatus 3D concrete printed masonry bridge, Striatusbridge.Com. (2021). <https://www.striatusbridge.com/> (accessed October 19, 2021).
- [63] GE Renewable Energy, COBOD and LafargeHolcim co-develop record-tall wind turbine towers with 3D-printed concrete bases, Holcim.Com. (2020). <https://www.holcim.com/lafargeholcim-record-wind-turbine-towers-3d-printed-concrete> (accessed October 20, 2021).
- [64] S. Lekka-Angelopoulou, studio RAP 3D prints ceramic tiles and red bricks for amsterdam boutique facade, Designboom.Com. (2022). <https://www.designboom.com/architecture/studio-rap-3d-print-ceramic-tiles-red-bricks-amsterdam-boutique-facade-01-28-2022/> (accessed April 21, 2022).

- [65] P. Bosscher, R.L. Williams li, L.S. Bryson, D. Castro-Lacouture, Cable-suspended robotic contour crafting system, *Autom. Constr.* 17 (2007) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2007.02.011>.
- [66] E. Dini, D-Shape, (2022). <https://d-shape.com/3d-printing/> (accessed November 17, 2022).
- [67] W. Zhou, W. McGee, H. Zhu, H.S. Gökçe, V.C. Li, Time-dependent fresh properties characterization of 3D printing engineered cementitious composites (3DP-ECC): On the evaluation of buildability, *Cem. Concr. Compos.* 133 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104704>.
- [68] M. Hoffmann, S. Skibicki, P. Pankratow, A. Zieliński, M. Pajor, M. Techman, Automation in the construction of a 3D-Printed concrete wall with the use of a lintel gripper, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/MA13081800>.
- [69] P. Sikora, M. Techman, K. Federowicz, A.M. El-Khayatt, H.A. Saudi, M. Abd Elrahman, M. Hoffmann, D. Stephan, S.Y. Chung, Insight into the microstructural and durability characteristics of 3D printed concrete: Cast versus printed specimens, *Case Stud. Constr. Mater.* 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01320>.
- [70] L. He, H. Li, W.T. Chow, B. Zeng, Y. Qian, Increasing the interlayer strength of 3D printed concrete with tooth-like interface: An experimental and theoretical investigation, *Mater. Des.* 223 (2022) 111117. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.111117>.
- [71] N. Levy, O. Berman, M. Yuval, Y. Loya, T. Treibitz, E. Tarazi, O. Levy, Emerging 3D technologies for future reformation of coral reefs: Enhancing biodiversity using biomimetic structures based on designs by nature, *Sci. Total Environ.* 830 (2022) 154749. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.154749>.
- [72] M. Song, J. Wang, Z. Nie, L. Wang, J. Wang, J. Zhang, Y. Wang, Z. Guo, Z. Jiang, Z. Liang, Evaluation of artificial reef habitats as reconstruction or enhancement tools of benthic fish communities in northern Yellow Sea, *Mar. Pollut. Bull.* 182 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2022.113968>.
- [73] Press\_hku, HKU architects and marine scientists co-develop novel 3D printed 'reef tiles' to repopulate coral communities and conserve biodiversity in Hong Kong, *Hku.Hk.* (2020). [https://www.hku.hk/press/press-releases/detail/21387.html?utm\\_source=miragenews&utm\\_medium=mirage-news&utm\\_campaign=news](https://www.hku.hk/press/press-releases/detail/21387.html?utm_source=miragenews&utm_medium=mirage-news&utm_campaign=news) (accessed November 7, 2021).
- [74] Viviendas 3D - Be More 3D, *Bemore3d.Com.* (2020). <https://bemore3d.com/viviendas-3d/> (accessed October 22, 2021).
- [75] P. Alonso, Alcobendas aloja el primer puente impreso en 3D del mundo, *El Mundo.* (2016). <https://www.elmundo.es/madrid/2016/12/20/5857bf4d268e3ef2778b4761.ht>

- ml (accessed October 22, 2021).
- [76] Impresión 3D, el arte de copiar para preservar, Experienceacciona.Com. (2019). <https://experience.acciona.com/es/social/impresion-3d-arte-copiar-preservar/> (accessed October 22, 2021).
- [77] M.H. Losso, F.J. Luperi, Dosificación de mortero cementicio para impresión 3D, Universidad Tecnológica Nacional, 2017. [https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/6435/INFORME\\_PPS\\_MATIAS\\_LOSSO.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/6435/INFORME_PPS_MATIAS_LOSSO.pdf?sequence=1&isAllowed=y) (accessed September 4, 2022).
- [78] M. Nodehi, F. Aguayo, S.E. Nodehi, A. Gholampour, T. Ozbakkaloglu, O. Gencil, Durability properties of 3D printed concrete (3DPC), *Autom. Constr.* 142 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2022.104479>.
- [79] UNE-EN\_197-1, Cement. Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Cement., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2011.
- [80] Y.C. Wu, M. Li, Effects of Early-Age rheology and printing time interval on Late-Age fracture characteristics of 3D printed concrete, *Constr. Build. Mater.* 351 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128559>.
- [81] W.-J. Long, J.-L. Tao, C. Lin, Y.-C. Gu, L. Mei, H.-B. Duan, F. Xing, Rheology and buildability of sustainable cement-based composites containing micro-crystalline cellulose for 3D-printing, *J. Clean. Prod.* 239 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118054>.
- [82] K. Cuevas, M. Chougan, F. Martin, S.H. Ghaffar, D. Stephan, P. Sikora, 3D printable lightweight cementitious composites with incorporated waste glass aggregates and expanded microspheres – Rheological, thermal and mechanical properties, *J. Build. Eng.* 44 (2021) 102718. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2021.102718>.
- [83] Worldwide Fly Ash Industry to 2026 - Increasing Demand from the Construction Industry is Driving Growth, *Globenewswire.Com.* (2021). <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2021/09/13/2295532/28124/en/Worldwide-Fly-Ash-Industry-to-2026-Increasing-Demand-from-the-Construction-Industry-is-Driving-Growth.html> (accessed September 24, 2022).
- [84] I. Todorović, Europe is halfway into closing all coal power plants by 2030, *Balkangreenenergynews.Com.* (2021). <https://balkangreenenergynews.com/europe-is-halfway-into-closing-all-coal-power-plants-by-2030/> (accessed September 24, 2022).
- [85] E.M. Aydin, B. Kara, Z.B. Bundur, N. Ozyurt, O. Bebek, M. Ali Gulgun, A comparative evaluation of sepiolite and nano-montmorillonite on the rheology of cementitious materials for 3D printing, *Constr. Build. Mater.* 350 (2022) 128935. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128935>.
- [86] Y. Chen, L. Jia, C. Liu, Z. Zhang, L. Ma, C. Chen, N. Banthia, Y. Zhang,

- Mechanical anisotropy evolution of 3D-printed alkali-activated materials with different GGBFS/FA combinations, *J. Build. Eng.* 50 (2022) 104126. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2022.104126>.
- [87] Catálogo de residuos utilizables en construcción, CEDEX - Cent. Estud. y Exp. Obras Públicas. (2014). <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/35/residuos-de-construccion-y-demolicion/> (accessed November 23, 2017).
- [88] X. Luo, J. Gao, S. Li, Z. Xu, G. Chen, Experimental study on the early-age properties of cement pastes with recycled brick powder, *Constr. Build. Mater.* 347 (2022) 128584. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128584>.
- [89] P. Zhu, X. Mao, W. Qu, Z. Li, Z.J. Ma, Investigation of using recycled powder from waste of clay bricks and cement solids in reactive powder concrete, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 246–254. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.03.040>.
- [90] Q. Tang, Z. Ma, H. Wu, W. Wang, The utilization of eco-friendly recycled powder from concrete and brick waste in new concrete: A critical review, *Cem. Concr. Compos.* 114 (2020) 103807. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103807>.
- [91] A. Juan-Valdés, D. Rodríguez-Robles, J. García-González, M.I. Sánchez de Rojas Gómez, M. Ignacio Guerra-Romero, N. De Belie, J.M. Morán-del Pozo, Mechanical and microstructural properties of recycled concretes mixed with ceramic recycled cement and secondary recycled aggregates. A viable option for future concrete, *Constr. Build. Mater.* 270 (2021) 121455. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121455>.
- [92] J.M. Ortega, R.M. Tremiño, I. Sánchez, M.Á. Climent, Effects of Environment in the Microstructure and Properties of Sustainable Mortars with Fly Ash and Slag after a 5-Year Exposure Period, *Sustain.* 2018, Vol. 10, Page 663. 10 (2018) 663. <https://doi.org/10.3390/SU10030663>.
- [93] G.H. Andrew Ting, T.K. Noel Quah, L. Jian Hui, Y.W. Daniel Tay, T. Ming Jen, Extrudable region parametrical study of 3D printable concrete using recycled glass concrete, *J. Build. Eng.* 50 (2022) 104091. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2022.104091>.
- [94] J. Liu, P. Tran, Experimental study on 3D-printed cementitious materials containing surface-modified recycled crumb rubber (article in press), *Mater. Today Proc.* (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.08.550>.
- [95] M. Vafaei, A. Allahverdi, High strength geopolymer binder based on waste-glass powder, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 215–222. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2016.09.034>.
- [96] G.H. Andrew Ting, Y.W. Daniel Tay, Y. Qian, J.T. Ming, Utilization of recycled glass for 3D concrete printing: rheological and mechanical properties, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 21 (2019) 994–1003. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00857-x>.

- [97] R. Rodríguez-Álvaro, Morteros para revestimiento con árido procedente de concha de mejillón, Universidade da Coruña, 2014. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/13632> (accessed June 27, 2019).
- [98] C. Martínez García, Estudio del comportamiento de la concha de mejillón como árido para la fabricación de hormigones en masa: aplicación en la cimentación de un módulo experimental (Módulo Biovalvo), Universidade da Coruña, 2016. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/17489> (accessed June 27, 2019).
- [99] J.K. Prusty, S.K. Patro, S.S. Basarkar, Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 5 (2016) 312–333. <https://doi.org/10.1016/J.IJSBE.2016.06.003>.
- [100] C. Varhen, S. Carrillo, G. Ruiz, Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete, *Constr. Build. Mater.* 136 (2017) 533–540. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.01.067>.
- [101] P. Lertwattanaruk, N. Makul, C. Siripattarapavat, Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering, *J. Environ. Manage.* 111 (2012) 133–141. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2012.06.032>.
- [102] B. Safi, M. Saidi, A. Daoui, A. Bellal, A. Mechekak, K. Toumi, The use of seashells as a fine aggregate (by sand substitution) in self-compacting mortar (SCM), *Constr. Build. Mater.* 78 (2015) 430–438. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.01.009>.
- [103] C. Martínez-García, B. González-Fonteboa, F. Martínez-Abella, D. Carro-López, Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete, *Constr. Build. Mater.* 139 (2017) 570–583. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.09.091>.
- [104] B. Sun, Q. Zeng, D. Wang, W. Zhao, Sustainable 3D printed mortar with CO<sub>2</sub> pretreated recycled fine aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 134 (2022) 104800. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104800>.
- [105] J.L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
- [106] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd ed., Geopolymer Institute, 2011.
- [107] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what?, *Mater. Struct. Constr.* 47 (2014) 11–25. <https://doi.org/10.1617/S11527-013-0211-5/FIGURES/6>.
- [108] N. Asim, M. Alghoul, M. Mohammad, M.H. Amin, M. Akhtaruzzaman, N. Amin, K. Sopian, Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 199 (2019) 540–548. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.12.043>.
- [109] M.T. Junaid, O. Kayali, A. Khennane, J. Black, A mix design procedure for low

- calcium alkali activated fly ash-based concretes, *Constr. Build. Mater.* 79 (2015) 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.048>.
- [110] P. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, J. Zhang, A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar, *Composites.* 152 (2018) 79–95. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.06.031>.
- [111] B. Yan, P. Duan, D. Ren, Mechanical strength, surface abrasion resistance and microstructure of fly ash-metakaolin-sepiolite geopolymer composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1052–1060. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.039>.
- [112] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete,” *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590–1597. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
- [113] S.H. Teh, T. Wiedmann, A. Castel, J. De Burgh, Hybrid life cycle assessment of greenhouse gas emissions from cement, concrete and geopolymer concrete in Australia, *J. Clean. Prod.* 152 (2017) 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.122>.
- [114] D.A. Salas, A.D. Ramirez, N. Ulloa, H. Baykara, A.J. Boero, Life cycle assessment of geopolymer concrete, *Constr. Build. Mater.* 190 (2018) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.123>.
- [115] A. Passuello, E.D. Rodríguez, E. Hirt, M. Longhi, S.A. Bernal, J.L. Provis, A.P. Kirchheim, Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators, *J. Clean. Prod.* 166 (2017) 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007>.
- [116] R. Bajpai, K. Choudhary, A. Srivastava, K.S. Sangwan, M. Singh, Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete, *J. Clean. Prod.* 254 (2020) 120147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120147>.
- [117] M. Vafaei, A. Allahverdi, Durability of Geopolymer Mortar Based on Waste-Glass Powder and Calcium Aluminate Cement in Acid Solutions, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 04017196. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002053](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002053).
- [118] H. Rashidian-Dezfouli, P.R. Rangaraju, A comparative study on the durability of geopolymers produced with ground glass fiber, fly ash, and glass-powder in sodium sulfate solution, *Constr. Build. Mater.* 153 (2017) 996–1009. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.07.139>.
- [119] M. Cyr, R. Idir, T. Poinot, Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2782–2797. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>.
- [120] A. Wardhono, 1220-1230 The Effect of Seashell Waste on Setting and Strength Properties of, 2019. [http://jestec.taylors.edu.my/Vol 14 issue 3 June 2019/14\\_3\\_8.pdf](http://jestec.taylors.edu.my/Vol%2014%20issue%203%20June%202019/14_3_8.pdf) (accessed June 21, 2019).
- [121] A. Nazari, M. Ghafouri Safarnejad, Prediction early age compressive strength

- of OPC-based geopolymers with different alkali activators and seashell powder by gene expression programming, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1433–1442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.086>.
- [122] G. Görhan, G. Kürklü, The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures, *Compos. Part B Eng.* 58 (2014) 371–377. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2013.10.082>.
- [123] C. Lu, Z. Zhang, C. Shi, N. Li, D. Jiao, Q. Yuan, Rheology of alkali-activated materials: A review, *Cem. Concr. Compos.* 121 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.104061>.
- [124] J. Xie, O. Kayali, Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 36–42. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.06.067>.
- [125] G. Xiong, X. Guo, Effects and mechanism of superplasticizers and precursor proportions on the fresh properties of fly ash – slag powder based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 350 (2022) 128734. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128734>.
- [126] E.-O. Rukke, B.C.M. Salas, O.-I. Lekang, R.B. Schüller, Rheological characterization of liver paste with capillary rheometer based on direct pressure measurements in the capillary, *Annu. Trans. - Nord. Rheol. Soc.* 17 (2009) 243–248. <http://www.sik.se/nrs/>.
- [127] C. Salas-Bringas, O.-I. Lekang, E.-O. Rukke, R.B. Schüller, Development of a new capillary rheometer that uses direct pressure measurements in the capillary, *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.* 17 (2009) 39–47.
- [128] A.U. Khan, B.J. Briscoe, P.F. Luckham, Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 483–491. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00213-2).
- [129] X. Zhou, Z. Li, Characterization of rheology of fresh fiber reinforced cementitious composites through ram extrusion, *Mater. Struct. Constr.* 38 (2005) 17–24. <https://doi.org/10.1617/14064>.
- [130] R. Alfani, N. Grizzuti, G.L. Guerrini, G. Lezzi, The use of the capillary rheometer for the rheological evaluation of extrudable cement-based materials, *Rheol. Acta.* 46 (2007) 703–709. <https://doi.org/10.1007/S00397-007-0164-0/FIGURES/6>.
- [131] A. Perrot, Y. Mélinge, D. Rangeard, F. Micaelli, P. Estellé, C. Lanos, Use of ram extruder as a combined rheo-tribometer to study the behaviour of high yield stress fluids at low strain rate, *Rheol. Acta.* 51 (2012) 743–754. <https://doi.org/10.1007/S00397-012-0638-6/TABLES/1>.
- [132] UNE-EN\_1015-3, Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2000.

- [133] C. Lanos, P. Estellé, Vers une réelle rhéométrie adaptée aux bétons frais, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 13 (2009) 457–471. <https://doi.org/10.1080/19648189.2009.9693123>.
- [134] Y. Chen, Y. Zhang, Y. Xie, Z. Zhang, N. Banthia, Unraveling pore structure alternations in 3D-printed geopolymer concrete and corresponding impacts on macro-properties, *Addit. Manuf.* 59 (2022) 103137. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2022.103137>.
- [135] F.I. Roschttardt, L. Garaventa, Fundamentos de reología y sus aplicaciones en sistemas diversos, in: *Mater. Clases*, 2020.
- [136] B. Panda, C. Unluer, M.J. Tan, Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing, *Cem. Concr. Compos.* 94 (2018) 307–314. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2018.10.002>.
- [137] G.J.G. Gluth, X. Ke, A. Vollpracht, L. Weiler, S.A. Bernal, M. Cyr, K. Dombrowski-Daube, D.A. Geddes, C. Grengg, C. Le Galliard, M. Nedeljkovic, J.L. Provis, L. Valentini, B. Walkley, Carbonation rate of alkali-activated concretes and high-volume SCM concretes: a literature data analysis by RILEM TC 281-CCC, *Mater. Struct.* 55 (2021). <https://doi.org/10.1617/s11527-022-02041-4>.
- [138] S.C. Paul, Y.W.D. Tay, B. Panda, M.J. Tan, Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 18 (2018) 311–319. <https://doi.org/10.1016/J.ACME.2017.02.008>.
- [139] H. Balzamo, D.A. Bascoy, V. Bonavetti, O.A. Cabrera, M.F. Carrasco, M.A. Clariá, A.A. Di Maio, L. Eperjesi, R.L. Checmarew, G. Fornasier, E.F. Irassar, R. López, N.G. Maldonado, A. Shiro, V. Rahhal, J.D. Sota, L.P. Traversa, C.J. Zega, R.L. Zerbino, *Ese material llamado hormigón*, Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Buenos Aires, 2012.
- [140] G. Fahim Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S.K. Ghoshal, A. Abdulameer Hussein, Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 54–74. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.076>.
- [141] A. Mehta, R. Siddique, An overview of geopolymers derived from industrial by-products, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 183–198. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.09.136>.
- [142] D. Wang, T. Zhang, X. Guo, D. Ling, L. Hu, G. Jiang, The potential of 3D printing in facilitating carbon neutrality, *J. Environ. Sci.* 130 (2023) 85–91. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.10.024>.
- [143] I. Muñoz, J. Alonso-Madrid, M. Menéndez-Muñiz, M. Uhart, J. Canou, C. Martin, M. Fabritius, L. Calvo, L. Poudelet, R. Cardona, H. Lombois-Burger, N. Vlasopoulos, C. Bouyssou, J. Dirrenberger, A. Papacharalampopoulos, P. Stavropoulos, Life cycle assessment of integrated additive-subtractive concrete 3D printing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 112 (2021) 2149–2159. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06487-0>/Published.

- [144] H. Alhumayani, M. Gomaa, V. Soebarto, W. Jabi, Environmental assessment of large-scale 3D printing in construction: A comparative study between cob and concrete, *J. Clean. Prod.* 270 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122463>.
- [145] M. Mohammad, E. Masad, S.G. Al-Ghamdi, 3D Concrete Printing Sustainability: A Comparative Life Cycle Assessment of Four Construction Method Scenarios, *Buildings.* 10 (2020) 245. <https://doi.org/10.3390/buildings10120245>.
- [146] Y. Han, Z. Yang, T. Ding, J. Xiao, Environmental and economic assessment on 3D printed buildings with recycled concrete, *J. Clean. Prod.* 278 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123884>.
- [147] A. Siddika, M. Abdullah\_Al\_Mamum, W. Ferdous, A. Kumer\_Saha, R. Alyousef, 3D-printed concrete: applications, performance, and challenges, *J. Sustain. Cem. Mater.* (2019). <https://doi.org/10.1080/21650373.2019.1705199>.
- [148] Z.Y. Ahmed, F.P. Bos, M.C.A.J. Van Brunschot, T.A.M. Salet, On-demand additive manufacturing of functionally graded concrete On-demand additive manufacturing of functionally graded concrete, *Virtual Phys. Prototyp.* 15:2 (2020) 194–210. <https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1709009>.
- [149] M. Bi, P. Tran, L. Xia, G. Ma, Y.M. Xie, Topology optimization for 3D concrete printing with various manufacturing constraints, *Addit. Manuf.* 57 (2022) 102982. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2022.102982>.
- [150] P. Martens, M. Mathot, F. Bos, J. Coenders, Optimising 3D printed concrete structures using topology optimisation, *Fib Symp.* (2018) 301–309. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2\\_37/FIGURES/1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2_37/FIGURES/1).
- [151] G. Vantighem, V. Boel, W. De Corte, M. Steeman, Compliance, stress-based and multi-physics topology optimization for 3D-printed concrete structures, *RILEM Bookseries.* 19 (2019) 323–332. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9\\_30/FIGURES/6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_30/FIGURES/6).
- [152] G. Vantighem, W. De Corte, E. Shakour, O. Amir, 3D printing of a post-tensioned concrete girder designed by topology optimization, *Autom. Constr.* 112 (2020) 103084. <https://doi.org/10.1016/J.AUTCON.2020.103084>.
- [153] T. Marchment, J. Sanjayan, Mesh reinforcing method for 3D Concrete Printing, *Autom. Constr.* 109 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102992>.
- [154] M. Classen, J. Ungermann, R. Sharma, Additive Manufacturing of Reinforced Concrete—Development of a 3D Printing Technology for Cementitious Composites with Metallic Reinforcement, *Appl. Sci.* 10 (2020) 3791. <https://doi.org/10.3390/APP10113791>.
- [155] A.I. Yoris-Nobile, E. Lizasoain-Arteaga, C.J. Slebi-Acevedo, E. Blanco-Fernandez, S. Alonso-Cañon, I. Indacoechea-Vega, D. Castro-Fresno, Life cycle assessment (LCA) and multi-criteria decision-making (MCDM) analysis

- to determine the performance of 3D printed cement mortars and geopolymers, *J. Sustain. Cem. Mater.* (2022) 1–18. <https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2099479>.
- [156] UNE-EN\_1097-2, Tests for mechanical and physical properties of aggregates. Part 2: Methods for the determination of resistance to fragmentation, AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2021.
- [157] UNE-EN\_933-1, Tests for geometrical properties of aggregates. Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2012.
- [158] UNE\_103102, Particle size analysis of a fine soil by sedimentation. Densimeter Method., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 1995.
- [159] UNE-EN\_1097-6, Tests for mechanical and physical properties of aggregates. Part 6: Determination of particle density and water absorption., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2014.
- [160] UNE\_80103, Test methods of cements. Physical analysis. Actual density determination, AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2013.
- [161] UNE-EN\_1097-3, Tests for mechanical and physical properties of aggregates. Part 3: Determination of loose bulk density and voids, AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 1999.
- [162] UNE-EN\_196-2, Method of testing cement. Part 2: Chemical analysis of cement, AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2014.
- [163] UNE-EN\_450-1, Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specifications and conformity criteria, AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2013.
- [164] UNE-EN\_1015-6, Methods of test for mortar for masonry. Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 1999.
- [165] UNE\_83980, Concrete durability. Test methods. Determination of the water absorption, density and accessible porosity for water in concrete., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2014.
- [166] UNE-EN\_12390-10, Testing hardened concrete. Part 10: Determination of the carbonation resistance of concrete at atmospheric levels of carbon dioxide., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2019.
- [167] UNE-EN\_196-1, Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength., AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2018.
- [168] Ministerio\_de\_Fomento, Base de precios de referencia de la dirección

- generla de carreteras, (2016).
- [169] M.B. Solutions, Productos y sistemas BASF. Construction Chemicals España, S.L., (2017).
- [170] O. Ly, A.I. Yoris-Nobile, N. Sebaibi, E. Blanco-Fernandez, M. Boutouil, D. Castro-Fresno, A.E. Hall, R.J.H. Herbert, W. Deboucha, B. Reis, J.N. Franco, M.T. Borges, I. Sousa-Pinto, P. Van Der Linden, R. Stafford, Optimisation of 3D printed concrete for artificial reefs: Biofouling and mechanical analysis, *Constr. Build. Mater.* 272 (2021) 121649. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121649>.
- [171] F. Boukhelf, N. Sebaibi, M. Boutouil, A.I. Yoris-Nobile, E. Blanco-Fernandez, D. Castro-Fresno, C. Real-Gutierrez, R.J.H. Herbert, S. Greenhill, B. Reis, J.N. Franco, M.T. Borges, I. Sousa-Pinto, P. van der Linden, O.B. Gómez, H.S. Meyer, E. Almada, R. Stafford, V. Danet, J. Lobo-Arteaga, M. Tuaty-Guerra, A.E. Hall, On the Properties Evolution of Eco-Material Dedicated to Manufacturing Artificial Reef via 3D Printing: Long-Term Interactions of Cementitious Materials in the Marine Environment, *Sustainability*. 14 (2022) 9353. <https://doi.org/10.3390/SU14159353>.
- [172] R.A. Buswell, W.R. Leal de Silva, S.Z. Jones, J. Dirrenberger, 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research, *Cem. Concr. Res.* 112 (2018) 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006>.
- [173] P. Estellé, C. Lanos, A. Perrot, S. Amziane, Processing the vane shear flow data from couette analogy, *Appl. Rheol.* 18 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1515/arh-2008-0009>.
- [174] P. Estellé, C. Lanos, A. Perrot, Processing the Couette viscometry data using a Bingham approximation in shear rate calculation, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 154 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.01.006>.
- [175] UNE-EN\_ISO\_14040, Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework, 2006.
- [176] UNE-EN\_ISO\_14044, Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines, 2006.
- [177] E.R. Grist, K.A. Paine, A. Heath, J. Norman, H. Pinder, The environmental credentials of hydraulic lime-pozzolan concretes, *J. Clean. Prod.* 93 (2015) 26–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.047>.
- [178] NREL, U.S. Life Cycle Invent. Database. (2012).
- [179] L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 125–130. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [180] A. Jullien, C. Proust, T. Martaud, E. Rayssac, C. Ropert, Variability in the environmental impacts of aggregate production, *Resour. Conserv. Recycl.* 62 (2012) 1–13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.02.002>.

- [181] UNPG, Module d'informations environnementales de la production de granulats issus de roches massives, 2011.
- [182] UNPG, Module d'informations environnementales de la production de granulats issus de roches meubles., 2011.
- [183] H. Stripple, Life Cycle Assessment of Road. A Pilot Study for Inventory Analysis, 2001.
- [184] U.M. Mroueh, P. Eskola, J. Laine-Ylijoki, K. Wellman, E. Mäkelä, M. Juvankoski, Life cycle assessment of road construction, Finnra Reports 17/2000. (2000).
- [185] RE-ROAD, Life Cycle Assessment of Reclaimed Asphalt, 2012.
- [186] Y. Huang, Life Cycle Assessment of Use of Recycled Materials in Asphalt Pavements, 2007.
- [187] T. Häkkinen, K. Mäkelä, Environmental adaption of concrete. Environmental impact of concrete and asphalt pavements, VTT Tied. - Valt. Tek. Tutkimusk. (1996).
- [188] Athena, Cement and Structural Concrete Oroduts: Life Cycle Inventory Update #2, 2005.
- [189] M.L. Marceau, M. a Nisbet, M.G. Vangeem, Life Cycle Inventory of Portland Cement Concrete, Cycle. (2007).
- [190] UNPG, Module d'informations environnementales de la production de granulats recyclés, (2011).
- [191] M. Yekkalar, M.R. Sabour, M. Nikravan, The environmental impacts of concrete containing Nano-SiO<sub>2</sub> and typical concrete on global warming and fossil fuel depletion: A comparison, in: Life-Cycle Sustain. Civ. Infrastruct. Syst. - Proc. 3rd Int. Symp. Life-Cycle Civ. Eng. IALCCE 2012, 2012: pp. 2435–2442.
- [192] UNE-EN\_15804, Sustainability of construction works. Environmental product declarations. Core rules for the product category of construction products, 2012.
- [193] E. Lizasoain-Arteaga, I. Indacochea-Vega, P. Pascual-Muñoz, D. Castro-Fresno, Environmental impact assessment of induction-heated asphalt mixtures, J. Clean. Prod. 208 (2019) 1546–1556. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.223>.
- [194] E. Wang, N. Alp, J. Shi, C. Wang, X. Zhang, H. Chen, Multi-criteria building energy performance benchmarking through variable clustering based compromise TOPSIS with objective entropy weighting, Energy. 125 (2017) 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.131>.
- [195] Z. Wang, W. Zhan, Dynamic Engineering Multi-criteria Decision Making Model Optimized by Entropy Weight for Evaluating Bid, Syst. Eng. Procedia. 5 (2012) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.sepro.2012.04.008>.

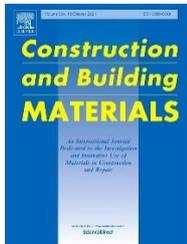
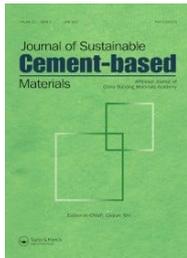
- [196] C.L. Hwang, K. Yoon, Multiple attribute decision making: Methods and applications., Berlín:Springer. (1981).
- [197] E.K. Zavadskas, Z. Turskis, J. Antucheviciene, A. Zakarevicius, Optimization of weighted aggregated sum product assessment, *Elektron. Ir Elektrotechnika*. 122 (2012) 3–6.
- [198] A. Mardani, M. Nilashi, N. Zakuan, N. Loganathan, S. Soheilrad, M.Z.M. Saman, O. Ibrahim, A systematic review and meta-Analysis of SWARA and WASPAS methods: Theory and applications with recent fuzzy developments, *Appl. Soft Comput.* 57 (2017) 265–292. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2017.03.045>.
- [199] A.I. Yoris-Nobile, C.J. Slebi-Acevedo, E. Lizasoain-Arteaga, I. Indacoechea-Vega, E. Blanco-Fernandez, D. Castro-Fresno, A. Alonso-Estebanez, S. Alonso-Cañon, C. Real-Gutierrez, F. Boukhelf, M. Boutouil, N. Sebaibi, A. Hall, S. Greenhill, R. Herbert, R. Stafford, B. Reis, P. van der Linden, O.B. Gómez, H.S. Meyer, J.N. Franco, E. Almada, M.T. Borges, I. Sousa-Pinto, M. Tuaty-Guerra, J. Lobo-Arteaga, Artificial reefs built by 3D printing: Systematisation in the design, material selection and fabrication, *Constr. Build. Mater.* 362 (2023) 129766. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129766>.
- [200] ASTM\_C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM (American Society for Testing and Materials), 2012. <https://doi.org/10.1520/C0618>.
- [201] J. Santos, E. Cifrian, A. Rodriguez-Romero, A.I. Yoris-Nobile, E. Blanco-Fernandez, D. Castro-Fresno, A. Andres, Assessment of the environmental acceptability of potential artificial reef materials using two ecotoxicity tests: Luminescent bacteria and sea urchin embryogenesis, *Chemosphere*. 310 (2022) 136773. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136773>.
- [202] B. Jindal Bhushan, S. Sharma, Geopolymer composites modified with nanomaterials, in: *Compos. Mater. Manuf. Prop. Appl.*, Elsevier, 2021: pp. 25–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820512-9.00010-1>.
- [203] K. Rathinam, S. Sakthivel, S.P. Vigneshwaran, M. Vinayagamoorthy, N.K. U., Properties of nano silica modified cement less geopolymer composite mortar using fly ash and GGBS, *Mater. Today Proc.* 62 (2022) 535–542. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.03.589>.
- [204] N.C. Demiral, M. Ozkan Ekinci, O. Sahin, H. Ilcan, A. Kul, G. Yildirim, M. Sahmaran, Mechanical anisotropy evaluation and bonding properties of 3D-printable construction and demolition waste-based geopolymer mortars, *Cem. Concr. Compos.* 134 (2022) 104814. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104814>.
- [205] R. Abbas, M.A. Khereby, · Hanaa, Y. Ghorab, · N Elkhoshkhany, H.Y. Ghorab, N. Elkhoshkhany, Preparation of geopolymer concrete using Egyptian kaolin clay and the study of its environmental effects and economic cost, *Clean Technol. Environ. Policy*. 22 (2020) 669–687. <https://doi.org/10.1007/s10098->

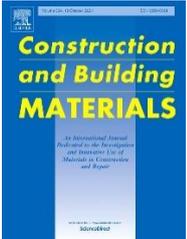
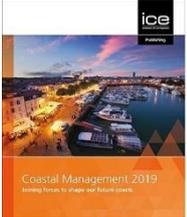
020-01811-4.

- [206] M. Chougan, S. Hamidreza Ghaffar, B. Nematollahi, P. Sikora, T. Dorn, D. Stephan, A. Albar, M.J. Al-Kheetan, Effect of natural and calcined halloysite clay minerals as low-cost additives on the performance of 3D-printed alkali-activated materials, *Mater. Des.* 223 (2022) 111183. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.111183>.
- [207] Z. Wang, L. Jia, Z. Deng, C. Zhang, Z. Zhang, C. Chen, J. Pan, Y. Zhang, Bond behavior between steel bars and 3D printed concrete: Effect of concrete rheological property, steel bar diameter and paste coating, *Constr. Build. Mater.* 349 (2022) 128708. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128708>.
- [208] Y. Zhao, G. Yang, L. Zhu, Y. Ding, X. Guan, X. Wu, Z. Yang, Effects of rheological properties and printing speed on molding accuracy of 3D printing basalt fiber cementitious materials, *J. Mater. Res. Technol.* 21 (2022) 3462–3475. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.10.124>.



## PUBLICACIONES

<p>Océane Ly, <b>Adrian I. Yoris-Nobile</b>, Nassim Sebaibi, Elena Blanco-Fernandez, Mohamed Boutouil, Daniel Castro-Fresno, Alice E. Hall, Roger J.H. Herbert, Walid Deboucha, Bianca Reis, João N. Franco, Maria Teresa Borges, Isabel Sousa-Pinto, Pieter van der Linden and Rick Stafford. <b>Optimisation of 3D printed concrete for artificial reefs: Biofouling and mechanical analysis.</b> Construction and Building Materials. Volume 272 (2021). ISSN 0950-0618. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121649">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121649</a>.</p>	
<p>Cantero, Blas, Jose Sainz-Aja, <b>Adrian Yoris</b>, César Medina, and Carlos Thomas. 2021. <b>Resonance Fatigue Behaviour of Concretes with Recycled Cement and Aggregate.</b> Applied Sciences 11. (2021) 5045. <a href="https://doi.org/10.3390/app11115045">https://doi.org/10.3390/app11115045</a></p>	
<p><b>Adrian I. Yoris-Nobile</b>, Esther Lizasoain-Arteaga, Carlos J. Slebi-Acevedo, Elena Blanco-Fernandez, Sara Alonso-Cañon, Irune Indacochea-Vega &amp; Daniel Castro-Fresno. <b>Life cycle assessment (LCA) and multi-criteria decision-making (MCDM) analysis to determine the performance of 3D printed cement mortars and geopolymers.</b> Journal of Sustainable Cement-Based Materials (2022). <a href="https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2099479">https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2099479</a></p>	

<p>Boukhelf, Fouad; Sebaibi, Nassim; Boutouil, Mohamed; <b>Yoris-Nobile, Adrian I.</b>; Blanco-Fernandez, Elena; Castro-Fresno, Daniel; Real-Gutierrez, Carlos; Herbert, Roger J. H.; Greenhill, Sam; Reis, Bianca; Franco, João N.; Borges, Maria Teresa; Sousa-Pinto, Isabel; Linden, Pieter van der; Gómez, Oscar Babé; Meyer, Hugo Sainz; Almada, Emanuel; Stafford, Rick; Danet, Valentin; Lobo-Arteaga, Jorge; Tuaty-Guerra, Miriam and Hall, Alice E. <b>On the Properties Evolution of Eco-Material Dedicated to Manufacturing Artificial Reef via 3D Printing: Long-Term Interactions of Cementitious Materials in the Marine Environment.</b> Sustainability 14 (2022). <a href="https://doi.org/10.3390/su14159353">https://doi.org/10.3390/su14159353</a></p>	
<p>Jorge Santos, Eva Cifrian, Araceli Rodriguez-Romero, <b>Adrian I. Yoris-Nobile</b>, Elena Blanco-Fernandez, Daniel Castro-Fresno, Ana Andres, <b>Assessment of the environmental acceptability of potential artificial reef materials using two ecotoxicity tests: Luminescent bacteria and sea urchin embryogenesis.</b> Chemosphere 310. (2022) 136773. <a href="https://doi.org/10.1016/j.CHEMOSPHERE.2022.136773">https://doi.org/10.1016/j.CHEMOSPHERE.2022.136773</a></p>	
<p><b>Yoris-Nobile, Adrian I.</b>; Slebi-Acevedo, Carlos J.; Lizasoain-Arteaga, Esther; Indacochea-Vega, Irune; Blanco-Fernandez, Elena; Castro-Fresno, Daniel; Alonso-Estebanez, Alejandro; Alonso-Cañon, Sara; Real-Gutierrez, Carlos; Boukhelf, Fouad; Boutouil, Mohamed; Sebaibi, Nassim; Hall, Alice; Greenhill, Sam; Herbert, Roger; Stafford, Richard; Reis, Bianca; van der Linden, Pieter; Gómez, Oscar Babé; Meyer, Hugo Sainz; Franco, João N.; Almada, Emanuel; Borges, Maria Teresa; Sousa-Pinto, Isabel; Tuaty-Guerra, Miriam; Lobo-Arteaga, Jorge. <b>Artificial reefs built by 3D printing: Systematisation in the design, material selection and fabrication.</b> Construction and Building Materials. Volume 362 (2023). ISSN 0950-0618. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129766">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129766</a></p>	
<p>Alonso-Canon, Sara; Blanco-Fernandez, Elena; Castro-Fresno, Daniel; <b>Yoris-Nobile, Adrian I.</b>; Castañon-Jano, Laura. <b>Reinforcements in 3D printing concrete structures.</b> Archives of Civil and Mechanical Engineering. Volume 23 (2023). ISSN 16449665. <a href="https://doi.org/10.1007/s43452-022-00552-z">https://doi.org/10.1007/s43452-022-00552-z</a></p>	
<p>Alice E. Hall, Roger JH Herbert, Rick Stafford, João N. Franco, Isabel Sousa Pinto, Bianca Reis, Matthieu Dufeu, Mariane Audo, Mohamed Boutouil, Nassim Sebaibi, Valentin Georges, Miriam Tuaty-Guerra, Jorge Lobo, Elena Blanco-Fernandez, <b>Adrian Isidro Yoris-Nobile</b>, Daniel Castro-Fresno. <b>3D Printed Artificial Reefs in the Atlantic Region (3DPARE).</b> ICE - Coastal Management (2019). La Rochelle – France.</p>	
<p><b>Adrián Isidro Yoris</b>; María Josefina Positieri; Elena Blanco Fernandez; Bárbara Belén Raggiotti. <b>Desarrollo de morteros sostenibles para su aplicación en impresión 3D.</b> AJEA. 4 (2019). <a href="https://doi.org/10.33414/AJEA.4.424.2019">https://doi.org/10.33414/AJEA.4.424.2019</a></p>	

<p><b>Yoris-Nobile, A.I., Positieri, M.J., Blanco Fernandez, E. y Raggiotti, B.B. Impresión 3D para la elaboración de arrecifes artificiales. Registro térmico másico.</b> AJEA. 5 (2020). <a href="https://doi.org/10.33414/ajea.5.666.2020">https://doi.org/10.33414/ajea.5.666.2020</a></p>	
<p><b>Adrián Isidro Yoris; María Josefina Positieri; Elena Blanco Fernandez; Bárbara Belén Raggiotti. Elección de materiales para la elaboración de morteros de cemento y de geopolímeros para su empleo en impresión 3D.</b> AATH – IX Congreso internacional y 23ª Reunión Técnica (2020). ISBN: 978-987-47035-2-1; pp. 543 – 550.</p>	
<p><b>Adrian Isidro Yoris-Nobile. Uso de arenas y adiciones reciclados en morteros para impresión en 3D.</b> 1<sup>th</sup> International Santander Eco-Concrete Conference - ISECC21 (2021). Spain.</p>	
<p>J. Santos, E. Cifrian, A. Rodriguez-Romero, <b>A. I. Yoris-Nobile</b>, E. Blanco-Fernandez, D. Castro-Fresno, A. Andrés. <b>Potential toxicological effect on the marine environment of secondary raw material based artificial reefs.</b> CICTA2021 - 9th Iberoamerican Congress on Contamination and Environmental Toxicology (2021). Blumenau – Brasil.</p>	
<p>Patente de invención con examen: <b>Morteros de conchas marinas trituradas para impresión en 3D (ES 2 899 333 B2).</b> OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS (OEPM). Titular: Universidad de Cantabria. Inventores: <b>YORIS NÓBILE, Adrián Isidro;</b> MARTÍNEZ SÁNCHEZ, Jorge; BLANCO FERNÁNDEZ, Elena y CASTRO FRESNO, Daniel. Fecha presentación: 10/09/20 - Fecha publicación concesión: 12/07/22. <a href="https://consultas2.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/89/93/ES-2899333_B2.pdf">https://consultas2.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/89/93/ES-2899333_B2.pdf</a></p>	 <p>OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS ESPAÑA</p>



# A. ANEXO\_I

## REÓMETRO CAPILAR

A continuación, se comenta el desarrollo de un prototipo de reómetro capilar para la determinación de parámetros reológicos en morteros de cemento y geopolímeros empleados en impresión 3D.

La motivación para el desarrollo de este prototipo fue poder caracterizar los morteros que se estaban desarrollando y empleando para impresión 3D en una impresora tipo delta con tornillo de extrusión como la indicada en [3.7.1](#).

El reómetro capilar permite simular el proceso de extrusión que se lleva adelante con el equipo de impresión, por lo que se consideró que la caracterización de los morteros con este tipo de reómetro era más adecuada. En la Figura A-1 se observa un esquema del reómetro capilar desarrollado junto con sus partes componentes.

El prototipo cuenta fundamentalmente con un cilindro central (referencia 1), en el cual se coloca el mortero a ser ensayado. Tiene un pistón (referencia 1), el cual encaja en el cilindro central y comprime el mortero para que pueda ser extruido por el capilar (referencia 3). La fuerza (referencia 7) se aplica a velocidad constante

sobre una barrilla metálica que empuja al pistón. En el capilar se encuentran dispuestos dos sensores de presión, los cuales registran los datos de presión en un *datalogger* a medida que el mortero se desplaza por el capilar.

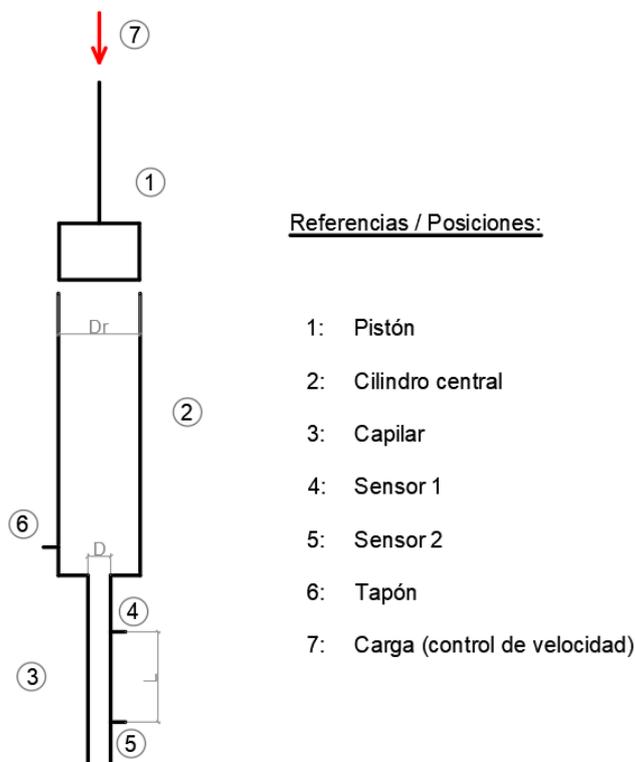


Figura A-1. Esquema del reómetro capilar desarrollado.

La ubicación de los sensores puede variar entre las posiciones 4, 5 y 6. En este desarrollo, se optó por colocar dos sensores en las posiciones 4 y 5; en tanto que en la posición 6 se colocó un tapón roscado para evitar que el mortero escape por allí. Se optó por la ubicación de dos sensores en las posiciones 4 y 5 porque se considera que, en esa zona, la pérdida de carga o presión del mortero responde a una tendencia lineal [126–131].

El acople entre el capilar y el cilindro central se da por intermedio de juntas tóricas, que van ubicadas en ranuras dispuestas para tal fin. El acople permite el montaje rápido y seguro, sin generar pérdida de mortero entre las juntas; además, permite que las piezas puedan ser desmontadas con facilidad para su limpieza.

Del mismo modo que el capilar, el pistón cuenta con juntas tóricas que permiten que, a medida que se introduce el mismo en el cilindro central, el mortero pueda ser empujado en su totalidad, evitando así que escurra hacia arriba. Este hecho

genera mayor fricción entre ambas piezas (pistón y cilindro central), pero no afecta al ensayo, ya que el registro de las presiones se lleva a cabo en el capilar.

El reómetro permite obtener: *aparent shear rate*, *shear stress* y *aparent viscosity*. Estos parámetros se pueden determinar empleando las siguientes ecuaciones:

$$\tau_w = \frac{R \times \Delta P}{2 \times L}$$

$$\gamma_w = \frac{4 \times Q}{\pi \times R^3}$$

$$Q = \pi \times R_r^2 \times V_r$$

$$\mu_w = \frac{\tau_w}{\gamma_w} = \frac{\pi \times R^4 \times \Delta P}{8 \times L \times Q}$$

En donde:

$\tau_w$ : *Shear Stress*

R: radio interno del capilar

L: Separación entre los sensores

$\Delta P$ : Diferencia de presión entre los sensores

$\gamma_w$ : *aparent Shear Rate*

Q: *Volumetric flow rate*

$R_r$ : radio del cilindro central

$V_r$ : velocidad del pistón

$\mu_w$ : *Aparent Viscosity*

Los sensores empleados son sensores de presión con membrana enrasada modelo S-11 y tienen un rango de medición de 0 a 16 bar con una precisión de  $\pm 0,5\%$ . Para más detalles se puede consultar la [ficha técnica](#).

En la Figura A-2 se muestra uno de los primeros prototipos del reómetro en funcionamiento, en el cual, el sistema contaba con un solo sensor ubicado en la parte inferior del cilindro central y con posibilidades de colocar otro sensor en la parte central del capilar. Posteriormente, este modelo se cambió a uno con dos sensores en el capilar debido a que los resultados obtenidos eran más coherentes.

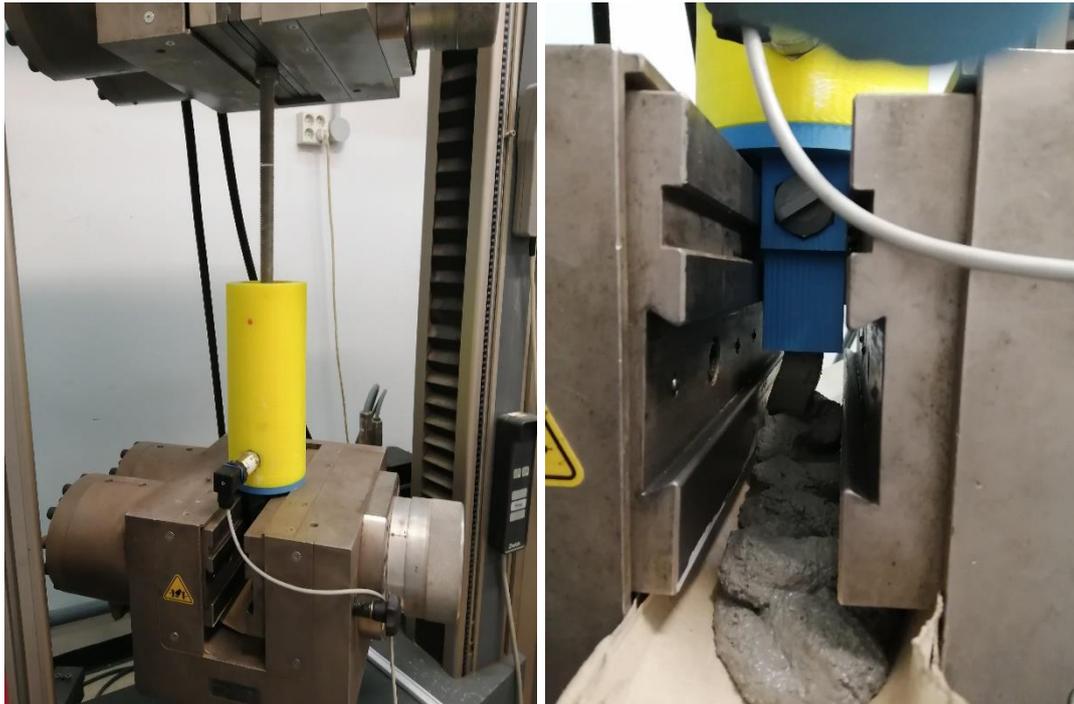


Figura A-2. Primer prototipo de reómetro en funcionamiento.

Finalmente, comentar que las partes básicas componentes del reómetro (cilindro central, pistón, capilar y tapón), fueron diseñadas mediante un software CAD e impresas con un equipo de impresión 3D con PLA. En la Figura A-3 se muestra el momento de impresión del capilar y luego todas las piezas básicas impresas. Este proceso de diseño e impresión llevó bastante tiempo y requirió la realización de modelos preliminares para realizar ajustes en el modelo digital y poder ajustarlo al equipo de compresión en el cual se iban a realizar los ensayos.

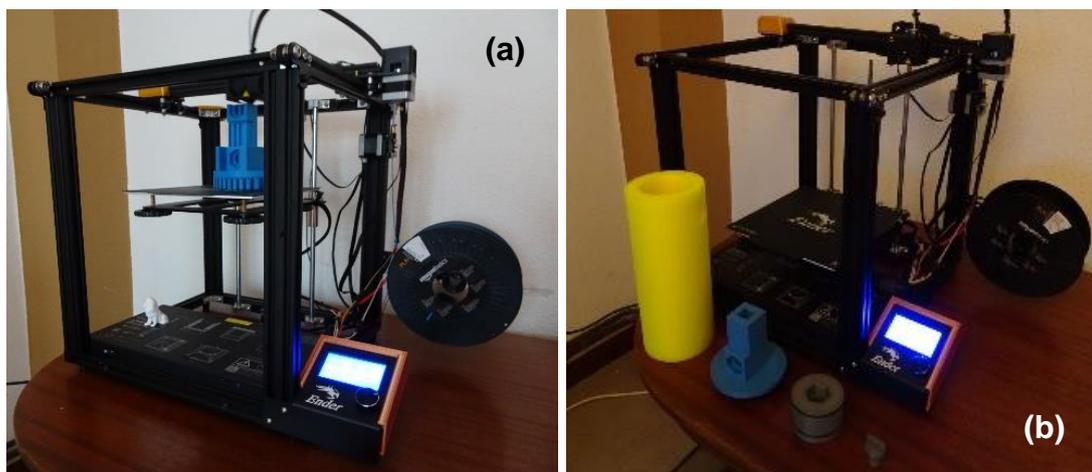


Figura A-3. (a) Impresión del capilar. (b) Partes básicas impresas en PLA.

En la Figura A-4 y Figura A-5 se muestra el modelo tridimensional y detalles constructivos del prototipo de reómetro capilar, en los cuales se simula el armado o montaje de las distintas piezas que componen el dispositivo.



Figura A-4. Esquema tridimensional del prototipo de reómetro capilar.

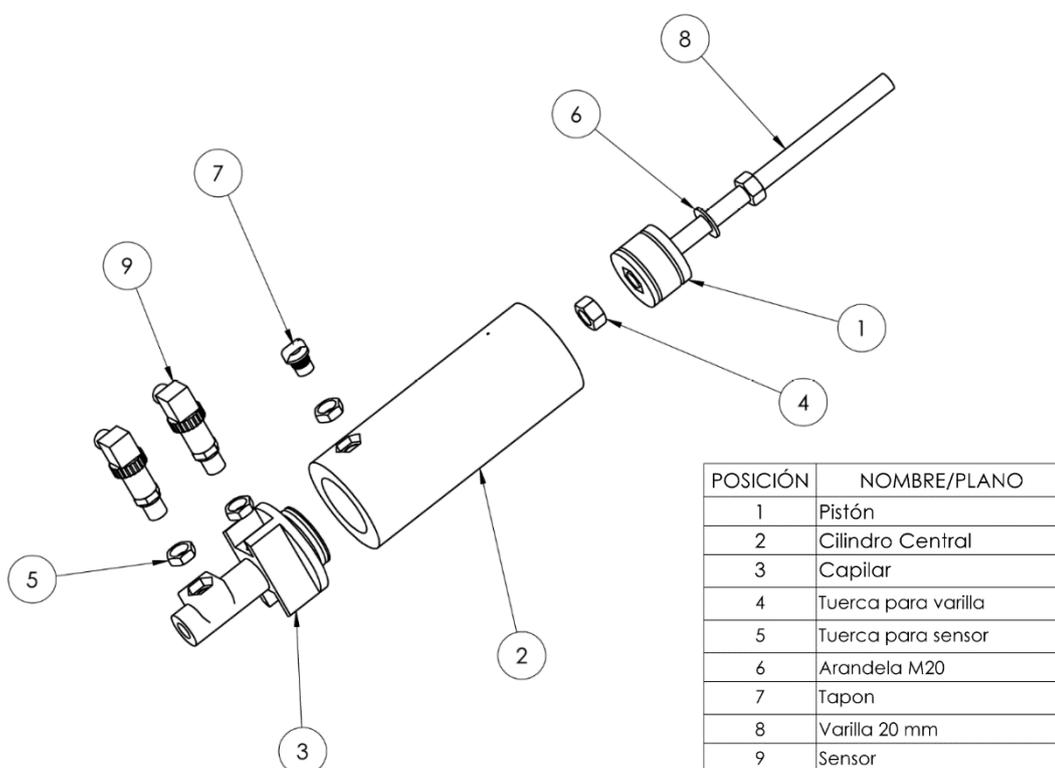


Figura A-5. Despiece del prototipo de reómetro capilar.