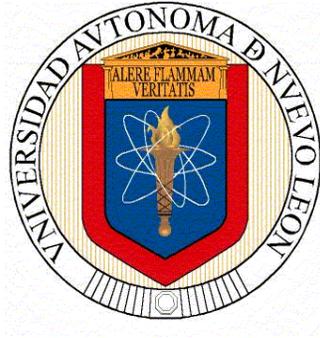


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



TESIS

**DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS, DE PRINTABILIDAD Y REOLÓGICAS DE UN CEMENTO
ACTIVADO ALCALINAMENTE DE METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN IMPRESIÓN 3D**

PRESENTADA POR

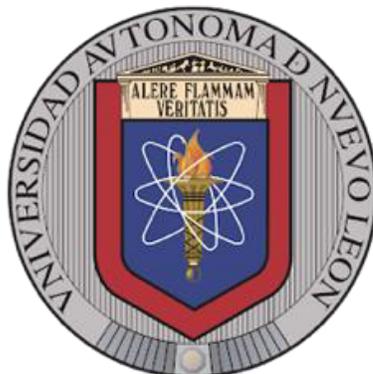
MARIEL ESTEFANÍA PERALES SANTILLÁN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

ENERO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DE
PRINTABILIDAD Y REOLÓGICAS DE UN CEMENTO ACTIVADO
ALCALINAMENTE DE METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA PARA SU POTENCIAL
APLICACIÓN EN IMPRESIÓN 3D**

Por

ING. MARIEL ESTEFANÍA PERALES SANTILLÁN

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

DIRECTOR

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL

CODIRECTOR

DR. JOSÉ BONILLA CRUZ

ASESOR EXTERNO

DR. OMAR FARID OJEDA FARÍAS

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

Enero de 2025

Dedicatoria

En primer lugar, a mis padres, Gabriela Margarita Santillán Gutiérrez y Pilar Perales Rubio, por estar ahí en todas las etapas de mi vida para guiarme con sus consejos, cariños y regaños. De igual manera les agradezco por todo el esfuerzo que han puesto en mi educación. Estaré eternamente agradecida con ustedes por su apoyo, amor y comprensión. El impulso que me han dado es invaluable. No terminaría de agradecer todo lo que han hecho por mí. A mis hermanos Alexis Orlando y Mía Victoria, la vida jamás hubiera sido lo mismo de no haber crecido a su lado. Gracias por su apoyo. Nunca olviden que siempre podrán contar conmigo también.



Agradecimientos

A mis padres, Gabriela Margarita Santillán Gutiérrez y Pilar Perales Rubio, por estar ahí en todas las etapas de mi vida para guiarme con sus consejos, cariños y regaños. De igual manera les agradezco por todo el esfuerzo que han puesto en mi educación. Estaré eternamente agradecida con ustedes por su apoyo, amor y comprensión. El impulso que me han dado es invaluable. No terminaría de agradecer todo lo que han hecho por mí. A mis hermanos Alexis Orlando y Mía Victoria, la vida jamás hubiera sido lo mismo de no haber crecido a su lado. Gracias por su apoyo. Nunca olviden que siempre podrán contar conmigo también.

A mis asesores, Dr. José Manuel Mendoza Rangel, Dr. José Bonilla Cruz y Dr. Omar Farid Ojeda Farías, por sus enseñanzas, consejos, paciencia y confianza brindada, las cuales han sido piezas claves en la culminación de esta etapa.

Al Dr. Daniel López y al Dr. Antonio López por su apoyo y tiempo invertido en atender todas mis dudas en materia de estadística.

Al Dr. Pedro Pérez Cortés por sus asesorías en materia de estadística y por el tiempo invertido.

A mis compañeros del laboratorio de materiales de construcción del sótano: Amanda, Roberto, Cynthia, Juan Carlos, Felipe y Andrés. Al Sr. Gumaro y a Luis Mejía del laboratorio de Materiales de Construcción por las innumerables ocasiones que me han apoyado con su ayuda y cooperación.

A todos mis compañeros de la facultad, por su apoyo y consejos. A mi compañero Humberto por la orientación que me dio al iniciar la maestría, el tiempo invertido en atender todas mis dudas y por sus consejos.



A EUCOMEX por donarme algunos aditivos para poder estudiarlos en los materiales que emplee.

A la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría. Y a todos los demás que contribuyeron a la realización de este proyecto, muchas gracias a todos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.	8
2.1. La integración de la economía circular en la industria de la construcción.....	8
2.2. Los cementos activados alcalinamente como una alternativa de economía circular al cemento Portland.....	15
2.3. La impresión 3D como una alternativa de economía circular al proceso de construcción convencional.	22
2.4. Avances de los cementos activados alcalinamente en impresión 3D.	30
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO.....	34
3.1. Los cementos activados alcalinamente (CAA).	34
3.2. Precursores y activadores utilizados comúnmente para los CAA.	37
3.3. Los cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza (CAA-MCPC).....	40
3.4. Impresión 3D mediante la extrusión de las mezclas cementantes.....	46
3.5. Propiedades de importancia para la impresión 3D de las tintas cementantes. ...	53
3.6. Diseño y optimización de los CAA-MCPC para su impresión 3D mediante métodos estadísticos.	67
3.7. Justificación.	72
3.8. Hipótesis y objetivos.	76
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	78
4.1. Acondicionamiento de las materias primas.	79
4.2. Caracterización de las materias primas.....	80
4.3. Diseño de experimentos.	83
4.4. Diseño de mezclas y elaboración de las probetas.....	85
4.5. Pruebas de printabilidad y resistencia.	86
4.6. Caracterización reológica de la pasta de CAA-MCPC printable.	92
4.7. Optimización multivariable de las tintas de CAA-MCPC.....	94
4.8. Elaboración de un prototipo impreso en 3D.	95
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99



5.1. Primera fase: Metodología para el diseño de mezcla de los CAA-MCPC para impresión 3D.....	99
5.2. Segunda fase: Evaluación de las propiedades de los CAA-MCPC para impresión 3D.....	113
5.3. Tercera fase: Modelación, optimización y corroboración experimental para los CAA-MCPC impresos en 3D optimizados.....	134
CONCLUSIONES.	155
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	160

Lista de figuras

Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible que inciden en la industria de la construcción (adaptado de [7]).....	9
Figura 2. Las siete áreas de la economía circular en la industria de la construcción (adaptado de [2]).....	14
Figura 3. Compuestos minerales utilizados para producir clinker en América Latina durante los últimos 30 años (adaptado de [3]). O: otros compuestos; P: puzolanas; CV: ceniza volante; EAH: escoria de alto horno; PC: piedra caliza; Y: yeso.	17
Figura 4. Resistencia de compresión de los CAA-MCPC con diferentes grados de pureza (tomado de [4]).....	19
Figura 5. Casa construida mediante elementos prefabricados impresos en 3D en Países Bajos (tomado de [69]).....	26
Figura 6. (a) Impresora Vulcron II utilizada en la construcción de las (b) casas impresas en 3D por la empresa ICON y New Story en Tabasco, México (tomada de [71]).....	27
Figura 7. Análisis de la sostenibilidad para la impresión 3D de mezclas cementantes (tomado de [1]).	28
Figura 8. Análisis comparativo de las emisiones de CO ₂ en concretos fabricados con base en geopolímeros y cemento Portland ordinario (OPC) [5,106,107]. ..	36
Figura 9. Análisis comparativo de las emisiones de CO ₂ y la resistencia de compresión de mezclas de cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza (CAA-MCPC) y cemento Portland compuesto (CPC) [5,106,107].	43
Figura 10. Disponibilidad de diferentes materiales cementantes suplementarios (adaptado de [132]).....	51
Figura 11. Tipos de comportamientos reológicos (adaptada de [158]).	57
Figura 12. Efecto de la relación molar de SiO ₂ /Na ₂ O en la evolución del módulo de almacenamiento en (a) escala normal y (b) logarítmica de pastas de CAA elaborados con CV y EAH, utilizando un ensayo de corte oscilatorio de pequeña amplitud a una deformación del 0.005% y frecuencia de 1 Hz (adaptado de [174]).	64



Figura 13. Efecto de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del activador de silicato de sodio sobre (a) el límite elástico y (b) la viscosidad plástica de los CAA elaborados con diferentes precursores (adaptado de [174]).	66
Figura 14. Flujograma de la metodología experimental.	79
Figura 15. Multiplicómetro marca Cuantachrome, modelo MVP-D160E.	80
Figura 16. Analizador de DTP marca MICROTRAC modelo S3500.	81
Figura 17. Analizador de ED-XRF PANalytical Epsilon 3-XL.	82
Figura 18. Elaboración de las mezclas de CAA-MCPC.	86
Figura 19. Ensayo de fluidez de las tintas de CAA-MCPC.	87
Figura 20. Prueba de extrudabilidad en una a) impresora 3D y b) una celda de carga.	89
Figura 21. Prueba de edificabilidad.	90
Figura 22. Prueba de resistencia de compresión.	91
Figura 23. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.	93
Figura 24. Modelo a) cúbico y b) en zigzag para impresión en 3D de la pasta de CAA-MCPC óptima.	97
Figura 25. Distribución de tamaño de partícula de la caliza.	101
Figura 26. Distribución de tamaño de partícula del metacaolín.	102
Figura 27. Morfología de las partículas de (a) metacaolín y (b) piedra caliza.	103
Figura 28. Patrones de DRX de los precursores: (a) piedra caliza y (b) metacaolín.	105
Figura 29. Gráfica de contorno para un %PC= 80 y un MC de pureza media conforme a [4].	108
Figura 30. Pasta M0 impresa en 3D con una relación a/cm de (a) 0.23, (b) 0.25 y (c) 0.26.	114
Figura 31. Fuerza de extrusión vs desplazamiento de la pasta M2.	124
Figura 32. Evaluación de edificabilidad de las pastas de CAA-MCPC para impresión 3D: (a) mezcla M2 con una alta edificabilidad de 10 capas y (b) mezclas con una edificabilidad entre 1 y 7 capas.	127
Figura 33. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la mezcla M2.	131
Figura 34. Viscosidad vs velocidad de corte de M2.	133
Figura 35. Curvas del (a) módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') vs tiempo. (b) Punto de transición de las curvas.	133

Figura 36. Gráfica de Pareto para la resistencia de compresión de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.....	137
Figura 37. Gráfica de Pareto para la fluidez de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.....	138
Figura 38. Gráfica de Pareto para la extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.....	139
Figura 39. Gráfica de Pareto para la edificabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.....	140
Figura 40. Gráfica de Pareto para el tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	141
Figura 41. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la resistencia a la compresión para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	147
Figura 42. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la fluidez para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	148
Figura 43. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la extrudabilidad para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	149
Figura 44. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de edificabilidad para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	150
Figura 45. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de tiempo de flujo para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	151
Figura 46. Elementos impresos en 3D usando la tinta optimizada de CAA-MCPC para un modelo con patrón de impresión prismático y en zigzag.	154

Lista de tablas

Tabla 1. IEC de los CAA-PCMC optimizados (O1, O2, O3 y O4) (adaptado de [4]).	21
Tabla 2. Modelos reológicos usados para describir el flujo (adaptado de [158]).	59
Tabla 3. Matriz experimental del diseño factorial 4 ²	84
Tabla 4. Diseño de mezcla del CAA-MCPC de referencia con base en [5].	85
Tabla 5. Parámetros utilizados en la impresora 3D.	96
Tabla 6. Variables de control de los precursores en función de la densidad y el tamaño de partícula.	101
Tabla 7. Composición química (obtenida mediante fluorescencia de rayos X) y pérdidas por ignición de los precursores.	104
Tabla 8. Requerimientos básicos para la rutina de cálculo del diseño de mezcla de tintas para impresión 3D de CAA-MCPC.	109
Tabla 9. Resumen de los resultados para la rutina de cálculo del diseño de mezcla de tintas para impresión 3D de CAA-MCPC para M5.	112
Tabla 10. Resistencia a la compresión a los 28 días de curado de las pastas de CAA-MCPC.	117
Tabla 11. Fluidez de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	119
Tabla 12. Resultados de extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	122
Tabla 13. Edificabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	125
Tabla 14. Tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	128
Tabla 15. Modelos de regresión obtenidos mediante el MSR para las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.	135
Tabla 16. Resultados de la optimización multivariable para la mezcla de CAA-MCPC para impresión 3D.	153



Lista de Abreviaturas

Materiales

PC	Piedra caliza
MC	Metacaolín
CP	Cemento Portland
CAA	Cemento activado alcalinamente
SS	Silicato de sodio
CAA-MCPC	Cemento activado alcalinamente de metacaolín y piedra caliza

Ensayos de caracterización, métodos estadísticos y propiedades de los materiales

FRX	Fluorescencia de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
MSR	Método de superficie de respuesta
RC	Resistencia a la Compresión
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida

Productos de Reacción

NASH	Aluminosilicato de sodio hidratado
CASH	Aluminosilicato de calcio hidratado
N-CASH	Aluminosilicato de calcio hidratado que contiene sodio
C-NASH	Aluminosilicato de sodio hidratado que contiene calcio
CSH	Silicato de calcio hidratado

Otros

IC	Industria de la construcción
EC	Economía circular
DEEC	Diseño eficiente de economía circular



ODS	Objetivos de desarrollo sostenible
a/cm	Relación agua/cementante
3DI3DMC	Tres Dimensiones
EGEI	Impresión 3D de materiales cementantes
FICEM	Emisiones de gases de efecto invernadero
	Federación Interamericana del Cemento

RESUMEN

La urgencia global por mitigar el cambio climático conforme a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas ha instado a la Industria de la Construcción (IC) a adoptar el Diseño Eficiente de Economía Circular (DEEC) para desarrollar materiales cementantes óptimos con el objetivo de utilizarlos en conjunto con tecnologías de construcción más sostenibles, tal es el caso de los cementos activados alcalinamente (CAA) y la impresión 3D de mezclas cementantes (I3DMC) [1-4]. Por un lado, los CAA representan una alternativa más sostenible que el cemento Portland (CP), especialmente si son elaborados conforme los criterios del DEEC [4,5], p.ej., usando las mismas materias primas abundantes y baratas, es decir, los materiales caoliníticos y calizos, ya que el metacaolín (MC) es un precursor que requiere aproximadamente la mitad de la energía de procesamiento del clinker, mientras que la piedra caliza (PC) sólo requiere pulverización, pero no calcinación [5]. Asimismo, se ha demostrado que los cementos activados alcalinamente de MC y PC (CAA-MCPC) tienen potencial como material de construcción debido a su rápido desarrollo de resistencia de compresión (RC) y una durabilidad adecuada, p.ej., alcanzando hasta 50 MPa y sin presentar cambios estadísticamente significativos después de una exposición a CO₂ o cloruros, incluso si se utilizan contenidos de PC tan altos como el 80% y un MC de pureza del 60% al 90%, minimizando el uso de activadores alcalinos de hidróxido de sodio y silicato de sodio, además de reducir hasta un 77.5%, 41.1% y 42.6% las emisiones de CO₂, la demanda energética y los costos de producción con respecto del CP, respectivamente [4,5]; no obstante se requiere conocer si las propiedades reológicas y de imprimibilidad de los CAA-MCPC son apropiadas para utilizarse como tintas cementantes de impresión 3D. Por otro lado, la I3DMC es una tecnología emergente de manufactura aditiva que permite reducir las emisiones de CO₂, la generación de desechos, la mano de obra y los



costos de construcción hasta un 88%, 50%, 70% y 90%, respectivamente, pero logrando la resistencia mecánica y durabilidad de la construcción convencional si se optimizan tanto los parámetros de impresión como las propiedades de las tintas cementantes [1,6]; no obstante, existe poco desarrollo en México en este campo [1]. Por lo tanto, esta investigación se enfocó en diseñar y optimizar los CAA-MCPC, considerando sus propiedades de imprimibilidad, reológicas y mecánicas para evaluar su potencial uso en impresión 3D. En general, el estudio se realizó en pastas de CAA-MCPC con un contenido de PC fijo de 80% como sustituto de MC, usando como factores las relaciones molares de óxido de sodio/alúmina ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, niveles: 0.60, 0.94, 1.28 y 1.62) y de sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, niveles: 3.00, 3.54, 4.08 y 4.62), mientras que las variables de respuesta se categorizaron en tres grupos: (i) la propiedad mecánica de la resistencia de compresión; (ii) las propiedades de imprimibilidad de la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de extrudabilidad; (iii) las propiedades reológicas del esfuerzo de corte, la viscosidad, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Asimismo, se realizó una optimización utilizando el Método de Superficie de Respuesta (MSR) con base en las propiedades de imprimibilidad y de resistencia con el fin de determinar la composición de una pasta de CAA-MCPC imprimible en 3D y los parámetros críticos de la tinta cementante para imprimir a una escala de laboratorio, usando una impresora 3D basada en un sistema de extrusión por pistón con una boquilla de 1.626 mm. Los resultados mostraron que la variación de $0.60 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.62$ y de $3.00 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.62$ llevó a una RC, fluidez, extrudabilidad, edificabilidad y un tiempo de extrudabilidad de hasta 51 MPa, 118%, 100%, 10 capas, 80 min, siendo el CAA-MCPC denominado M2 con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.54$ la pasta que mostró la mejor printabilidad en la matriz experimental con 14.2 MPa, 105%, 100%, 10 capas, 40 min, respectivamente. Por lo tanto, M2 se utilizó para evaluar los parámetros y propiedades reológicas relacionadas con una pasta imprimible en 3D, requiriendo una fuerza de extrusión de 48 N y un esfuerzo de corte mínimo de 17.5 Pa-s para hacer fluir la pasta durante la impresión en 3D,

asimismo la evaluación de la viscosidad mostró que la pasta se comportó como un material no-newtoniano pseudoplástico, alcanzando de 2000-5 Pa-s para una velocidad de corte de 0.01-0.9 s⁻¹, respectivamente, siendo la menor viscosidad y la mayor velocidad de corte las más convenientes para la impresión 3D de M2; por otro lado, los resultados de $G'=G''=70$ Pa mostraron que se cuenta con 5 min antes de que M2 comience el proceso de gelación. Adicionalmente se utilizó el MSR para diseñar una mezcla optimizando la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de extrudabilidad y la RC, obteniendo que una mezcla optimizada con $Na_2O/Al_2O_3= 1.19$ y de $SiO_2/Al_2O_3= 3.95$ alcanzó 104.6%, una adecuada extrudabilidad, 9 capas, 33 min y 12.71 MPa, respectivamente. Este trabajo brinda los fundamentos para diseñar y optimizar mezclas de CAA-MCPC usando altos contenidos de PC para su aplicación como tintas cementantes de impresión 3D, favoreciendo su escalamiento a un nivel de prototipo industrial y promoviendo que la IC contribuya al logro de ciudades y comunidades más sostenibles, utilizando materiales desarrollados bajo un enfoque de DEEC.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad existe un consenso a nivel internacional con base en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, los cuales instan a los gobiernos, industrias, academia y sociedad en general a emprender acciones para mitigar el cambio climático [7]. México está incluido en estos acuerdos, por lo que los planes nacionales de desarrollo plasmados en los Programas Nacionales Estratégicos (Pronaces) establecen las directrices para el desarrollo sostenible del país, incidiendo en las áreas relacionadas con el manejo de los agentes tóxicos y los procesos contaminantes, el agua y la energía, el cambio climático, la vivienda, entre otros [8].

En este contexto, la industria de la construcción (IC) representa un papel importante ya que involucra el 39% de las emisiones de CO₂ según reportó el Programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas en 2020 [9], esto es considerando a todas las industrias y actividades humanas que consumen energía a nivel global. Lo anterior se relaciona con el uso de métodos de construcción y de materiales convencionales para todo tipo de edificación, tales como la autoconstrucción, la construcción mediante concreto premezclado, el uso de cemento Portland (CP), blocks, ladrillos cerámicos, entre otros.

Este enfoque tradicional obedece al uso de materiales y procesos de construcción bajo el modelo de economía lineal basado en explotar recursos, transformándolos en productos para consumirlos y desecharlos, mediante el cual

la IC ha realizado proyectos exitosamente en términos de brindar estabilidad mecánica y durabilidad a las edificaciones, pero también ha resultado en todas las limitaciones y desafíos que impiden alcanzar la sostenibilidad en las construcciones en términos de eficiencia energética, emisiones de gases de efecto invernadero (EGEI), y para optimizar el control de calidad, las propiedades, así como el diseño y el uso de los materiales [1-3]. Además, el tiempo y la mano de obra requeridos para llevar a cabo los proyectos de construcción tradicionales pueden ser considerablemente altos en comparación con tecnologías más avanzadas como la construcción con prefabricados, premezclados e impresión 3D, lo que resulta en altos costos de inversión y una menor eficiencia en la ejecución de los proyectos [1-6].

En este contexto surgió la economía circular (EC), la cual busca integrar principios como la reducción de recursos, desechos industriales y emisiones asociadas a la producción de materiales, la reutilización de los materiales al final de su ciclo de vida en vez de desecharlos, el reciclaje de los desechos mediante su transformación en productos de valor para disminuir la extracción de materias primas, la recuperación de recursos de valor a partir de los desechos que no son factibles para el reciclaje, la renovación o restauración de la funcionalidad de los materiales al final de su vida útil, así como el diseño eficiente de economía circular (DEEC), el cual implica el diseño, modelación y optimización de los materiales y los procesos con el fin de volverlos más sostenibles y circulares [2,4,10].

Por lo tanto, el DEEC implica la maximización de las propiedades de los materiales mediante modelos de predicción robustos que minimicen el uso de las materias primas y optimicen el desempeño de los productos, el uso eficiente de los recursos y procesos que disminuyan la explotación intensiva de la energía y los recursos no-renovables, la selección adecuada de las materias primas para la manufactura de materiales circulares, la reducción de los residuos industriales

y la gestión de los materiales al final del ciclo de vida para reincorporarlos como materias primas circulares, la inclusión de criterios que maximicen la durabilidad durante el diseño de los materiales, la incorporación de los sistemas de monitoreo, prevención y mantenimiento de los materiales y procesos para lograr la extensión de la vida útil, el uso de tecnologías y procesos de menor impacto ambiental, la digitalización de los procesos industriales que permita un mayor control de calidad y precisión durante la manufactura de los materiales, etc. [1-3].

De esta manera, la IC, la industria del cemento y la comunidad científica han implementado los paradigmas de la EC con el fin de proporcionar soluciones más sostenibles específicamente para la manufactura de materiales cementantes y los procesos de construcción [2,10]. Por ejemplo, es bien conocido que el concreto elaborado con base en CP es el material más utilizado después del agua, esto es debido a su relativamente bajo costo, menor requerimiento de energía y generación de emisiones de CO₂ relacionadas con su producción en comparación con materiales como el acero, el aluminio o los plásticos. No obstante, el uso masivo del CP se asocia con el 10% de las emisiones de CO₂ considerando todas las industrias a nivel mundial y su producción ronda los 4.1 billones de toneladas al 2023, la cual continuará con una tendencia alcista por el crecimiento de las ciudades, principalmente en países como China, India, EUA, Brasil, Turquía, los países latinoamericanos, entre otros [3,11-13].

Cabe mencionar que el uso masivo del CP está relacionado con su bajo costo de producción, lo cual está promovido por sus materias primas altamente disponibles y baratas, tales como las arcillas caoliníticas y los materiales calizos. Esto ha sido una razón que dificulta la sustitución parcial o total del CP por otros materiales cementantes debido a que las alternativas como las cenizas volantes (CV), las escorias de alto horno (EAH), las puzolanas naturales (PN), el metacaolín (MC), el humo de sílice (HS), etc., presentan una menor

disponibilidad, mayor costo de producción, entre otros problemas, por lo tanto, se especula que serán necesarios varios tipos de cementantes alternativos para sustituir al CP en diferentes aplicaciones [2,3].

Así, dos de las alternativas más interesantes para lograrlo son los cementantes alternativos diseñados con las mismas materias primas que el CP, lo cual favorece su manufactura y escalabilidad industrial aprovechando la infraestructura actual. Tal es el caso de [3-5]:

- (i) Los cementos Portland compuestos (CPC), que logran reemplazar entre un 15-30% del CP por PC, siendo el principal material cementante disponible comercialmente en México.
- (ii) Los cementos LC³ (Limestone Calcined Clay Cements, por sus siglas en inglés), las cuales logran el reemplazo del 50% CP mediante MC y PC.
- (ii) Los cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza (CAA-MCPC) optimizados por medio del método de superficie de respuesta (MRS) para usar altos contenidos de PC, los cuales permiten reemplazar el 100% del CP mediante MC y PC utilizando un activador alcalino en cantidades mínimas y reduciendo la demanda de agua con respecto del CP, lo cual disminuye también la presión de sobre los recursos hídricos y no-renovables.

Estos tres materiales cementantes presentan propiedades de resistencia mecánica y durabilidad similares al CP, pero resaltó que los últimos fueron hasta un 77.5% menos contaminantes con respecto de las emisiones de CO₂, 42.6% más económicos, 41.1% menos demandantes energéticamente con respecto del proceso de producción y que además alcanzaron un índice de economía circular (IEC) de hasta 1147.2 puntos mayor que el CP al ser diseñados mediante los criterios del DEEC, considerando el desempeño por manufactura, por optimización de resistencia mecánica y por durabilidad [3-5].

Por el otro lado, la impresión 3D es una tecnología que emerge como una alternativa innovadora y prometedora para la digitalización de la IC, ya que ofrece ventajas significativas sobre los métodos de construcción tradicionales como la fabricación de elementos arquitectónicos complejos de manera eficiente y precisa que permite obtener una estructura en menor tiempo, así como una reducción en la generación de desechos debido al sistema de dosificación automatizado, el uso óptimo y preciso de materiales durante la deposición de las capas, además de la minimización de los requerimientos de cimbra [1,6].

Actualmente, la impresión 3D de materiales cementantes (I3DMC) emplea principalmente tintas de impresión elaboradas con base en el CP y, aunque el uso de este material asocia un alto impacto ambiental, la construcción mediante impresión 3D ha mostrado reducciones significativas con respecto de la construcción tradicional en las emisiones de CO₂, el impacto por el uso de la arena y acero, el consumo energético, el consumo de energía relacionado con el proceso de construcción, el potencial de calentamiento global, la toxicidad en el ambiente, la generación de desechos, los costos y los tiempos de construcción de hasta un 88%, 50%, 87%, 55%, 77%, 53%, 50%, 80% y 90%, respectivamente, además de un aumento en la productividad del 48.1% [14]. Esto significa que las ventajas de este procedimiento constructivo pueden potenciarse mediante el uso de otros cementantes más eficientes como los CAA-MCPC.

No obstante, el reto en el diseño de las tintas cementantes para impresión 3D se centra en comprender su comportamiento de imprimibilidad (p.ej., la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de extrudabilidad) y reológico (p.ej., el esfuerzo de corte, la viscosidad, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'')) para lograr la deposición efectiva de las capas impresas en 3D, adicionalmente del logro de una resistencia mecánica (p.ej., la RC) y durabilidad adecuados de los elementos impresos en 3D asociados con

las características del material cementante utilizado como base para la tinta de impresión.

De hecho, uno de los desafíos para la utilización de los CAA con base en MC (CAA-MC) ha sido su complejo comportamiento reológico, lo cual dificulta su manejo durante la construcción, haciéndolo más adecuado para aplicaciones como los prefabricados [5]. Sin embargo, se ha mejorado su trabajabilidad en pastas y morteros mediante la incorporación de la PC como sustituto de MC, especialmente para contenidos tan altos como un 80%, pero esto sólo se corroboró anteriormente por medio de la fluidez de los CAA-MCPC y no en relación con las propiedades específicas que requiere la impresión 3D [4,5,15]. Asimismo, el estudio de los CAA-MCPC es tan reciente que no existen reportes acerca del uso de aditivos químicos que puedan modificar sus propiedades reológicas, por lo que este comportamiento puede ajustarse únicamente a partir de las relaciones molares de óxido de sodio/alúmina ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y de sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Por lo tanto, esta investigación se centró en evaluar las propiedades de imprimibilidad (la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de extrudabilidad) y reológicas (esfuerzo de corte, la viscosidad, el G' y el G'') para determinar la potencial aplicación como tinta cementante de impresión 3D de pastas de CAA-MCPC, pero sin dejar de lado los requerimientos de RC. Lo anterior se llevó a cabo bajo los criterios de DEEC, por lo que involucró el diseño, modelamiento y optimización de las pastas para obtener la maximización de las propiedades mecánicas y de imprimibilidad para determinar los contenidos óptimos de los activadores alcalinos usando una cantidad fija del 80% de PC; mientras que las propiedades reológicas se estudiaron con el fin de determinar los parámetros críticos que se requieren para imprimir en 3D estos cementantes. Con este trabajo se espera brindar los fundamentos de diseño y optimización de los CAA-MCPC para su aplicación en impresión 3D, contribuyendo al acervo de

materiales y procesos más sostenibles en la IC conforme a la EC con los cuales se construyan las ciudades a mediano y largo plazo.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

2.1. La integración de la economía circular en la industria de la construcción.

La EC representa una alternativa para las industrias relacionadas con el sector de la construcción tales como la industria del cemento y el concreto, promoviendo soluciones tecnológicas sostenibles de diseño, durabilidad, materiales y procesos, lo cual es necesario porque sus modelos actuales de producción generan una huella de carbono importante [2,10]. El enfoque multidisciplinario de la EC permite direccionar los esfuerzos en materia de desarrollo sostenible con un enfoque de circularidad, es decir, modelando el ciclo de vida de los materiales desde el diseño hasta la disposición final con el objetivo de optimizar la relación de entre el valor del material o proceso constructivo y su impacto ambiental [2]. Así, la integración de los paradigmas de la EC favorece a que la IC sea circular, resiliente y proactiva frente al reto de los ODS de la agenda 2030 de las Naciones Unidas [7], la meta de las emisiones cero proyectada para 2050 conforme organismos internacionales como la Federación Interamericana del Cemento (FICEM) [3] y los planes de desarrollo nacionales en México [8].

En un contexto global, los 17 ODS son las directrices que marcan la pauta para mitigar el cambio climático y algunos inciden directamente en la IC, la producción de materiales y los procesos de construcción (Figura 1), p.ej., al

promover [1,2,7]: el uso óptimo de los recursos hídricos (ODS 6); el acceso sostenible a la energía (ODS 7); el desarrollo de tecnologías más verdes y eficientes que fomenten la innovación e infraestructura sostenibles (ODS 9); las prácticas de construcción para lograr ciudades y comunidades sostenibles, que reduzcan la huella de carbono de las edificaciones y su operación, la planificación de los sistemas de transporte y movilidad sostenible, así como el diseño urbano eficiente (ODS 11); la reducción del uso de materiales no-renovables al sustituirlos por materiales alternativos y circulares como los cementos con un menor contenido de clinker, esto con el fin de alcanzar modelos sostenibles de producción y consumo responsable (ODS 12); la mitigación de los efectos del cambio climático mediante la generación de soluciones para disminuir las EGEI, entre otras (ODS 13).



Figura 1. *Objetivos de desarrollo sostenible que inciden en la industria de la construcción (adaptado de [7]).*

Por otra parte, la FICEM abarca la industria del cemento y sus aplicaciones en América Latina, la cual concentra un grupo amplio de países en desarrollo [3]. Esto es de interés porque los datos poblacionales de las Naciones Unidas indican que en el 2050 habrá un incremento de más de dos mil millones de personas, lo que significa un crecimiento del 64.6% y el 12% de las zonas urbanas en los países en desarrollo y los países desarrollados, respectivamente [3,16]. Lo anterior traerá consigo una demanda importante de materiales de construcción, CP, concreto, acero, entre otros, con el fin de construir infraestructura a diferentes escalas, haciendo necesario un conjunto de medidas que aseguren el crecimiento sostenible de las ciudades entre las cuales destaca la disminución del factor clinker durante la producción de cemento [2,3].

Así, la FICEM promueve que el escenario óptimo para el 2020, 2030 y 2050 es una reducción progresiva en el factor clinker de 0.66, 0.53 y 0.51, respectivamente, lo cual busca reducir la explotación de los recursos naturales (p.ej., el agua, la PC, las arcillas, la arena, etc.), las emisiones de CO₂ y el consumo de energía (p.ej., relacionado con la descarbonatación de la PC, la maquinaria de minería, transporte, etc.), así como la generación de desechos (p.ej., los residuos de obra, productos de demolición, etc.). Asimismo, para alcanzar la meta de cero emisiones de CO₂ se espera una reducción de 110 a 0 millones de toneladas de 2020 para 2050, pero esto requiere de estrategias adicionales como el uso de materiales cementantes suplementarios, el desarrollo de nuevos cementantes y métodos de construcción más eficientes, así como tecnologías de captura de CO₂ que permitan su uso en la obtención de materiales de construcción (p.ej., la recarbonatación de desechos industriales), entre otros [2,3].

Asimismo, el Senado de la República en México [17] reportó que el 50% de las EGEI se relacionaron con la IC en 2021, concluyendo que es urgente un mayor impulso a la construcción sostenible para reducir el consumo de recursos

naturales en un 30%, las emisiones de CO₂ en un 35%, el consumo de energía hasta un 50% y los costos asociados a los desechos hasta un 90%, esto como respuesta a la estimación de 7 millones de viviendas que se requerirán para 2050, las cuales representan 25 millones de toneladas de EGEI. Esto a detonado diferentes esfuerzos a nivel nacional y regional para promover el desarrollo de proyectos de investigación aplicada como la Vivienda Digna, Asequible y Sostenible por I3DMC [1,18], la generación de alianzas estratégicas y normativas en torno a la aplicación de la economía circular en la IC [19-22], la apertura de plantas de aprovechamiento de residuos de construcción y demolición [23,24], además de la creación de espacios para la difusión y discusión como el 1er Simposio del Cuerpo Académico Consolidado de Tecnología del Concreto “La Industria de la Construcción y la Economía Circular: Avances y Estrategias Sostenibles” [25,26], entre otros.

Ante los restos anteriormente descritos, la EC proporciona herramientas para conseguir una ruta circular de producción, consumo y gestión de los materiales de construcción al integrarlos una y otra vez en nuevos ciclos de vida [1,2]. En general, las investigaciones basadas en este enfoque promueven la optimización de recursos, la reutilización, el reciclaje y la regeneración de los materiales, por lo que Mendoza-Rangel y Díaz-Aguilera [2] propusieron que la implementación de la EC en la IC latinoamericana se puede agrupar en siete áreas:

(i) Digitalización. Ofrece la posibilidad de optimizar la composición química de los materiales de construcción y los procesos, mejorando su desempeño y minimizando los desechos [27], aplicando sistemas de control tales como: (a) diferentes tipos de sensores de monitoreo en tiempo real y herramientas para modelar y simular los procesos de producción (p.ej., del cemento, la molienda o la calcinación de materiales) [28]; (b) eficientizar el almacenamiento, transporte y colocación de los materiales de construcción (p.ej., residuos de construcción,

agregados pétreos, concreto, prefabricados, etc.), brindando información acerca de la trazabilidad para la gestión eficiente del proceso de suministro mediante el rastreo desde la planta de producción hasta el lugar de la construcción [10,27]; (c) la optimización durante la dosificación de los ingredientes para elaborar mezclas cementantes y su ajuste en tiempo real [27]; (d) la implementación del Building Information Modeling (BIM, por sus siglas en inglés) que permite optimizar la planificación, diseño y gestión de los proyectos de construcción con base en las variables asociadas con el uso del cemento y el concreto, la logística de suministro, la simulación y el análisis estructural, los procedimientos constructivos, el Material Passport Design, entre otros [29]; (e) la impresión 3D que permite la fabricación aditiva de objetos tridimensionales, depositando de forma precisa la cantidad de materiales capa por capa a partir de un diseño digital [14].

(ii) Innovaciones tecnológicas. Atiende el desarrollo de materiales avanzados y tecnologías de construcción con propiedades o características superiores a las alternativas convencionales de la IC (p.ej., la elaboración de materiales con base en fibras de refuerzo, nanomateriales, adiciones minerales, aditivos químicos especiales, etc.), logrando por un lado materiales con una mayor resistencia mecánica, durabilidad, confort térmico o acústico, entre otros [2,30]; esto también incluye cementantes alternativos como los cementos compuestos, cementos puzolánicos, cementos híbridos o los CAA [1-5]. Por el otro lado, se pueden desarrollar procedimientos de construcción más eficientes como impresoras 3D de concreto [1], elementos modulares de construcción [31], etc.

(iii) Diseño eficiente. El DEEC incluye la consideración de los criterios de circularidad, impacto ambiental y sostenibilidad, el origen de las materias primas, los sistemas de mantenimiento y reparación para extender la vida útil, la minimización de los desechos y su gestión al final de la vida útil, así como la optimización de los recursos, las propiedades (p.ej., mecánicas, durabilidad, térmicas, acústicas, etc.), la ruta de manufactura de los materiales, entre otros [1,2,4,32]. Se puede aplicar al diseño de materiales y procesos, utilizando

herramientas de análisis, modelamiento y predicción como el análisis de ciclo de vida [33], el análisis emergético [34], la optimización multivariable mediante métodos estadísticos avanzados [4,5], entre otros. Cabe resaltar que el diseño eficiente es una de las áreas de mayor atención para alcanzar la sostenibilidad de los materiales y procesos de construcción debido a que prevé y limita su potencial de sostenibilidad desde antes del inicio del ciclo de vida [1-4].

(iv) Agregados reciclados. La reutilización de agregados provenientes de diferentes materiales de desecho permite disminuir la demanda de materias primas, así como la acumulación, la contaminación y la generación de desechos, cerrando el ciclo de vida de los materiales de construcción y de otras industrias, con el fin de promover una gestión más eficiente de los recursos [35]. Algunos ejemplos son los desechos de ladrillo [36], vitrocerámica [37], adoquines [38], block cerámico [39] o de concreto [36], asfalto [40], polímeros como el PVC [41], PET [42] y caucho de neumático [43], desechos agroindustriales como la ceniza de cáscara de arroz [44] y de bagazo de caña [45], vidrio pulverizado [46], CV [47], EAH [48], HS [49], entre otros [2,3].

(v) Extensión de vida útil. Se refiere a la implementación de sistemas y modelos de mantenimiento, rehabilitación y renovación de los materiales de construcción, con el fin de extender la proyección del ciclo de vida, disminuyendo la necesidad de construir nuevos elementos constructivos [50]. Esto incide desde la etapa de diseño de los materiales y procesos, considerando aspectos como el uso de materias primas de alta calidad para tener una alta durabilidad, el mantenimiento preventivo y regular mediante un monitoreo adecuado, así como la reparación y refuerzo de los materiales de construcción deteriorados en lugar de demolerlos para reconstruirlos [51].

(vi) Recursos locales. La identificación y uso de los recursos locales para fabricar los materiales de construcción implica el aprovechamiento de materias primas cercanas a las plantas de producción, reduciendo las distancias de transporte, minimizando la necesidad de importar materiales y tecnologías [33]; no obstante, siempre presenta el reto de evaluar la idoneidad de cada caso, ya que los

recursos locales pueden ser subproductos industriales [3], puzolanas naturales [52], entre otros [2,3], los cuales pueden requerir el desarrollo de nuevas normativas, regulaciones, métodos de ensayo y control de calidad, etc.

(vii) Procesos eficientes. La optimización de los procesos se puede enfocar en la manufactura de los materiales de construcción o en los procedimientos de construcción [53], promoviendo la adopción de tecnologías más limpias como la captura [54] y almacenamiento de CO₂ [55], la optimización de energía mediante la cogeneración de calor, la captura de calor residual y la utilización de energías renovables [2,56], el uso de materiales, maquinarias y equipos más eficientes [35,57], la digitalización y automatización de los procesos [1,6], entre otros [1-4].



Figura 2. Las siete áreas de la economía circular en la industria de la construcción (adaptado de [2]).

Por lo tanto, los reportes de la aplicación efectiva de la EC en la IC han resultado en modelos y prácticas sostenibles que agregaron valor a los materiales de construcción a través de minimizar las EGEI y la generación de los

desechos, fomentando la conservación de los recursos, pero además volvió más resiliente y económicamente sostenible a la industria y las regiones que lo implementaron [25-57]. El enfoque sistematizado de la EC está impulsando el cumplimiento de los objetivos de sostenibilidad para la IC a nivel internacional y comienza a fomentarse en Latino América y México para orientar los esfuerzos de investigación y desarrollo tecnológico de nuevos materiales y procesos de construcción [1-4]. Sin embargo, se debe mencionar que se requiere de una mayor organización e integración de los sectores público, privado y académico para adoptar y desarrollar tecnologías avanzadas [2,3], así como de un enfoque de manufactura de materiales y procesos de construcción sostenibles basados en los criterios de diseño, modelación y optimización de sus propiedades y características conforme el DEEC [1-4].

2.2. Los cementos activados alcalinamente como una alternativa de economía circular al cemento Portland.

La industria del CP enfrenta un cambio de paradigmas en torno a la economía circular para alcanzar una mayor circularidad y sostenibilidad de cara al cumplimiento de los ODS de la agenda 2030 de las Naciones Unidas, las metas de la FICEM para lograr la meta de Emisiones Cero para 2050, así como los Pronaces en México [1-8]. Por tanto, una actividad vigente en la comunidad científica es el desarrollo de nuevos tipos de cementos como alternativas al CP para sustituirlo en algunas aplicaciones y reducir de esta manera el impacto ambiental relacionado con su uso. Es bien conocido que uno de los principales problemas durante la producción del CP está relacionada con la descarbonatación de la PC (Ec. 1) [58] para obtener el CaO, es decir:



En general, las emisiones de CO₂ relacionadas con esta reacción química se generan durante la calcinación de la PC y representan el 60% de las emisiones del proceso, mientras que la quema de combustibles para alcanzar temperaturas tan altas como 1450 °C y el consumo energético se relacionan con el 28% y 12% de las emisiones [59], de tal forma que se libera una tonelada de CO₂ a la atmosfera por cada tonelada de CP que se produce; no obstante, está reportado que algunos materiales como el cemento Portland compuesto (CPC) que se comercia en México, asocia 850 kg de CO₂ por cada tonelada de CPC [5].

Cabe mencionar que, a pesar de los importantes problemas ambientales relacionados con el uso de la PC, este material en conjunto con las arcillas caoliníticas son materias primas muy abundantes sobre la corteza terrestre y económicas, lo cual cubre los problemas de disponibilidad de las materias primas a escala industrial y la alta demanda del CP, volviéndolo sumamente rentable. Por esto, sustituir tales materias primas o el uso total del CP en el mercado es muy complicado. Como resultado se adoptó la estrategia de buscar nuevas maneras de utilizar estas mismas materias primas para elaborar cementantes alternativos con base en el CP o los CAA, buscando evitar al máximo los cambios en los procesos y la infraestructura para la producción del CP, lo cual podría facilitar su implementación en el corto y mediano plazo.

Así, la estrategia para reducir las emisiones de CO₂ de los CPC fue utilizar materiales cementantes suplementarios que sustituyeran parcialmente el contenido de CP, p.ej., PC pulverizada y puzolanas como el MC, la CV, el HS, la EAH, entre otros (Figura 3) [58]. Consecuentemente, utilizar la PC es una estrategia circular sumamente conveniente debido a que ya forma parte del

proceso de producción del clinker. En este caso, la PC se tritura para usarla en una mezcla con las arcillas y otros materiales en cantidades menores y se lleva al proceso de calcinación en un horno rotatorio para producir el clinker, mientras que otra parte de la PC pulverizada (sin calcinar) se adiciona al clinker y yeso posteriormente para obtener el CPC [60].

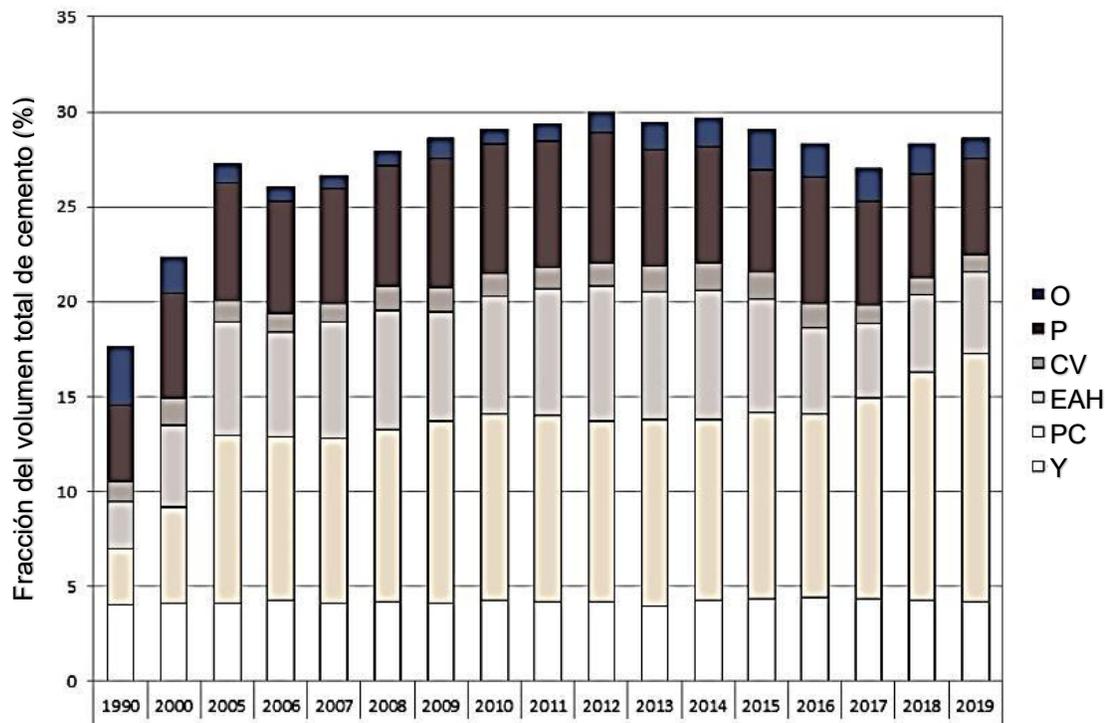


Figura 3. Compuestos minerales utilizados para producir clinker en América Latina durante los últimos 30 años (adaptado de [3]). O: otros compuestos; P: puzolanas; CV: ceniza volante; EAH: escoria de alto horno; PC: piedra caliza; Y: yeso.

El contenido de la PC pulverizada en los CPC puede rondar entre el 5-25% y su presencia tiene dos efectos principales [43,58,60]: (i) funciona como material de relleno debido a un adecuado módulo de elasticidad (80 GPa), rellenando los poros en la matriz cementante; (ii) se ha demostrado que el CaCO_3 se disuelve parcialmente en el ambiente alcalino generado durante la hidratación del CP,

funcionando como un catalizador de la reacción de hidratación de la fase de C_3S , acelerando el desarrollo de resistencia con la posibilidad de compensar la reducción parcial del CP a los 28 días de curado. Por estas razones, la PC también ha sido un factor clave para el aprovechamiento de los residuos de construcción y demolición al conformar hasta el 75% del concreto, brindándole a estos desechos características de reciclabilidad y circularidad [3,28].

Posteriormente, la búsqueda de cementantes con 0% de CP llevó al desarrollo de los CAA y un análisis de las materias primas más populares en estos cementantes como la CV, EAH, puzolanas naturales, desechos industriales, etc., presentaron un problema de la disponibilidad (p.ej., las centrales termoeléctricas están cerrando por la transición hacia el uso de energías más limpias), lo cual resultó en el uso de las arcillas caoliníticas, pero calcinadas a una temperatura de 750 °C (la mitad de la temperatura requerida para el CP) para volverlas más reactivas como MC; luego, los CAA-MC mostraron resistencias mecánicas y de durabilidad comparables al CP [4,5].

Así, siguiendo una estrategia paralela a los CPC, la PC también se seleccionó como un precursor para los CAA elaborados con base en MC o piedra marga, logrando que la adición del 10% [61], 50% [62] y 20% [63] de PC obtuviera hasta 20, 39 y 45 MPa, respectivamente. No obstante, los diseños de mezcla de los CAA anteriores no consideraron el contenido de álcalis como una función de contenido de MC y la piedra marga, así como del grado de pureza de los precursores ni el uso optimizado de la PC para minimizar el contenido de MC, todo en favor de maximizar la RC y disminuir la huella de carbono de estos cementantes conforme al DEEC [4]. Esto limitó el desarrollo de estos CAA por las implicaciones económicas y de sostenibilidad, por un lado, debido a que sólo las materias primas del MC, el silicato de sodio (SS) y el NaOH representan un costo y emisiones de CO_2 un 2.1 y 3.4 veces mayores que el CP, de los cuales el 1.6% y 0.74% es la aportación de la PC, respectivamente, conforme un análisis

basado en [4,5]. Por el otro lado, se debe mencionar que las formulaciones típicas de CAA requieren de cerca de medio kilogramo de la solución alcalina para activar un kilogramo de MC, lo cual también complica su aplicación práctica [5].

No obstante, en vista del potencial de los CAA-MCPC en términos de disponibilidad de las materias primas y resistencia mecánica, Pérez-Cortés [5] propuso la utilización del MSR para lograr un diseño optimizado, alcanzando resistencias superiores desde 70 hasta 50 MPa a los 28 días de curado, usando un contenido de $32.32\% < \%PC < 80\%$, relaciones molares de $0.96 < Na_2O/Al_2O_3 < 1.32$ y $3.13 < SiO_2/Al_2O_3 < 3.35$, minimizando el uso de álcalis a un 4.7%, lo cual resultó en unos costos y emisiones de CO_2 de 15%-42.6% y 61%-75.1% menores que el CP e incluso que los CAA-MC optimizados bajo el MSR (Figura 4).

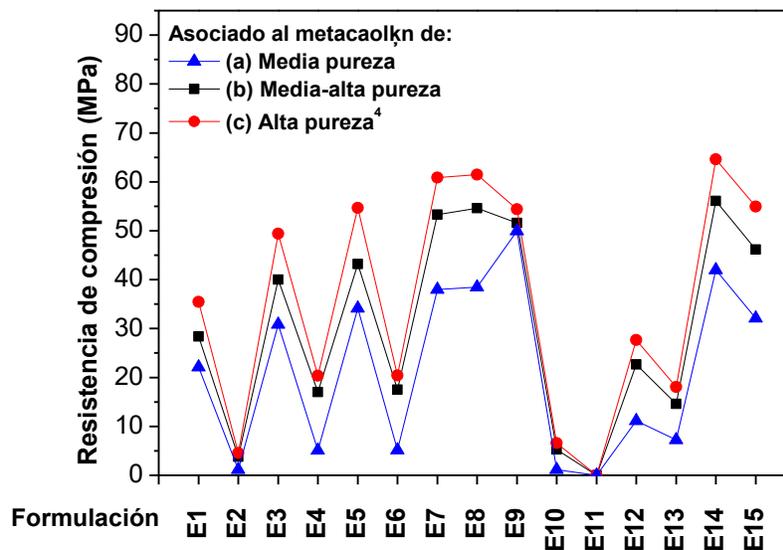


Figura 4. Resistencia de compresión de los CAA-MCPC con diferentes grados de pureza (tomado de [4]).

Subsecuentemente, Pérez-Cortés [5], Vázquez-Leal [15] y Díaz-Aguilera [4] evaluaron estos CAA-MCPC a diferentes ambientes agresivos a altas temperaturas, sulfatos, CO₂ y cloruros, obteniéndose buenos resultados ya que: (i) estos cementos presentaron una RC remanente después de la exposición a 900 °C, mientras que el CP perdió su resistencia después de los 500 °C; (ii) la exposición a sulfatos mostró que los CAA-MCPC incrementaron su resistencia hasta un 84% después de un año, mientras que el CP mostró una pérdida progresiva; (iii) respecto de la exposición a CO₂ y cloruros en ambiente acelerado y de laboratorio, se pudo demostrar que no hubo un cambio estadísticamente significativo en la resistencia, la cinética de reacción o la microestructura a diferencia del CP, de lo cual se concluyó que tienen una mayor capacidad para ser químicamente inertes ante estos ambientes.

Adicionalmente, se propuso un Indicador de EC (I_{EC}) para evaluar el grado de DEEC de mezclas de CAA-MCPC considerando [4]: (i) una metodología de diseño y optimización de mezclas con diferentes grados de pureza de MC, permitiendo disminuir costos e impactos ambientales asociados con el MC; (ii) la optimización de la ruta de calcinación del caolín, reduciendo la energía requerida para producir el MC; (iii) la modelación y optimización para el diseño y la producción del activador alcalino para asegurar su control de calidad; (iv) los cambios en la microestructura y la cinética de reacción; (v) el desempeño mecánico, (vi) el desempeño por durabilidad; y (vii) el desempeño por sostenibilidad. Resaltó que el I_{EC} propuesto tienen la característica de ser aditivo, por lo que pueden incorporarse todo tipo de propiedades conforme aumente la investigación en este campo, volviendo más significativa la evaluación de este indicador para obtener el grado de DEEC con respecto del CP. Cabe mencionar que el I_{EC} obtuvo un valor de 228.5-1147.2 unidades de diseño eficiente, siendo el CP representado por el valor de 0, por lo que un valor de $I_{EC} > 0$ significa un mayor grado de DEEC con respecto del CP (Tabla 1).

Tabla 1. I_{EC} de los CAA-PCMC optimizados (O1, O2, O3 y O4) (adaptado de [4]).

Formulación*		I_{EC} según el tipo de desempeño					I_{EC} global
		Por manufactura	Por optimización de resistencia mecánica	Por durabilidad			
		Emisiones de CO ₂	Resistencia de compresión/Emisiones de CO ₂	Cl ^{-**}	Cl ⁻	CO ₂	
CAA-MCPC	O1	53.5	117.5	228.3	217.6	30.7	647.7
	O2	58.6	199.8	482.5	329.9	76.4	1147.2
	O3	66.7	246.6	236.3	58.6	-54.2	554.0
	O4	77.5	232.4	-92.7	47.7	-36.5	228.5
CPO40		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*O1, O2, O3 y O4 contienen 0%, 30%, 60% y 80% de piedra caliza; CPO40 es la mezcla de referencia de cemento Portland.

**Corresponde a la exposición acelerada a iones cloruro.

Las investigaciones anteriores muestran las ventajas de los CAA-MCPC con respecto del CP, dilucidando su potencial para sustituirlo en ciertas aplicaciones, p.ej., como prefabricados o recubrimientos destinados para su uso en industrias con problemas de deterioro por ambientes agresivos; asimismo, los resultados relacionados con el grado de DEEC señalan que son cementos alternativos más sostenibles que el CP. Por lo tanto, los CAA-MCPC también son prometedores para utilizarse como tintas de impresión 3D debido a sus propiedades similares o superiores a las mezclas convencionales de CP. Sin embargo, se desconoce: (i) su comportamiento reológico y de imprimibilidad, aunque esta reportado que pueden lograr una fluidez similar al CP de 110% [4,5,15]; (ii) su resistencia mecánica como elemento impreso en 3D, el cual está limitado por características como la adhesión entre capas impresas [1,6]. Por lo tanto, esta investigación aporta los primeros estudios y parámetros de diseño necesarios para imprimir en 3D las mezclas de CAA-MCPC optimizadas en

investigaciones previas por el MSR y usando altos contenidos de PC, como se discutirá más adelante.

2.3. La impresión 3D como una alternativa de economía circular al proceso de construcción convencional.

En países en desarrollo como México, predomina un grave problema relacionado con los métodos tradicionales de construcción informal y la autoconstrucción como el concreto hecho en obra y la falta de supervisión adecuada, lo cual trae como consecuencia el sobrediseño de estructuras, construcciones de baja calidad, el uso intensivo de recursos, la alta generación de desperdicios de materiales, los procedimientos de construcción precarios, el almacenamiento inadecuado de los materiales, la planeación inadecuada durante la ejecución de las obras de construcción y otras situaciones [3]. Consecuentemente, la disminución y eliminación de estos problemas de construcción son algunos de retos principales de la IC actualmente para alcanzar las metas de sostenibilidad en términos de EC, por lo tanto, organismos como la FICEM y diversos autores [1-3] promueven la sustitución del uso del CP por:

- i) Cementos y morteros empaquetados, pero basados en mezclas cementantes que reduzcan el impacto ambiental, p.ej., elaborados con un bajo contenido de clinker.
- ii) Concretos y morteros premezclados, así como estructuras de concreto prefabricadas, las cuales permiten optimizar las propiedades y las cantidades de las materias primas utilizadas, pero presentan un impacto

ambiental importante por el uso de CP y el transporte hasta el sitio de la obra.

- iii) Mezclas cementantes impresas en 3D, que permiten integrar la digitalización y automatización del proceso constructivo usando una impresora que es un robot multifuncional operado a partir de un diseño modelado en 3D.

No obstante, sólo la I3DMC ofrece las siguientes ventajas [2,3,64,65]:

- i) Un potencial y versatilidad ilimitados para el diseño y la construcción de todo tipo de edificaciones, incluyendo la verticalización eficiente de viviendas, apartamentos, puentes, entre otros.
- ii) La precisión y control que permite la impresión 3D sobre el proceso constructivo brinda a los constructores las herramientas para construir sin limitaciones en la originalidad y la complejidad de sus diseños, pero considerando simultáneamente la optimización de las condiciones estructurales y arquitectónicas. Además, permite integrar diferentes corrientes de diseño como la arquitectura bioclimática o sostenible, así como el uso de ecotecnologías, los materiales avanzados, etc.
- iii) La IC es el noveno espacio profesional más peligroso en EUA con el 21% del total de muertes anuales entre todas las industrias [64], pero la I3DMC reduce la demanda de mano de obra tradicional, requiriendo de personal especializado, lo cual también evita los problemas de autoconstrucción y una supervisión inadecuada.
- iv) La I3DMC minimiza el uso de cimbra porque la colocación de capas sobre capas de las tintas cementantes presenta un curado rápido que les permiten autosostenerse; esto favorece la conservación de los recursos naturales relacionados con la madera, el aluminio o el acero.
- v) La automatización del proceso brinda el controlar preciso del depósito de las tintas cementantes, las cantidades y la posición de las capas,

reduciendo el uso intensivo de recursos y la generación de desechos y, por lo tanto, las emisiones de CO₂ asociadas con esto.

- vi) Permite el diseño de tintas cementantes de bajo impacto ambiental, así como la elaboración bajo una especificación, ya que cuenta con un sistema de mezclado en la impresora similar al utilizado para la elaboración del concreto premezclado o los prefabricados. Las tintas cementantes pueden usar subproductos industriales y materiales regionales para sustituir el CP, dependiendo de las propiedades que se desea brindar el elemento impreso en 3D (p.ej., el aislamiento térmico o acústico, aumentar la resistencia mecánica o la durabilidad, etc.). Cabe mencionar que existen desarrollos de mezclas cementantes con el potencial de captar CO₂ del medio ambiente, las cuales podrían ser una opción interesante en el futuro de la I3DMC [3].
- vii) La I3DMC permite simplificar la planeación de obra y elimina el impacto ambiental por el transporte y el suministro de concreto premezclado o de los elementos prefabricados de concreto.

Asimismo, resalta el desempeño de la construcción con impresión 3D reportado por empresas como Winsun en China, ya que en comparación con los métodos convencionales [66,67]:

- i) La construcción de 10 casas en 24 h, redujo un 30% los tiempos de construcción.
- ii) El ahorro en costos de construcción y en la mano de obra fue del 80%.
- iii) La reducción en el desperdicio de los materiales fue del 30% al 60%.
- iv) El 50% del concreto utilizado procedió de desechos de la construcción.

Por otra parte, el gobierno de los Emiratos Árabes Unidos y Dubai manifestaron en su 3D Printing Strategy en 2015 que el 25% de sus edificios serán impresos en 3D para 2025. Conforme a la proyección de la Dubai Future

Foundation, esto llevará a la reducción del 70%, 90% y 90% de la mano de obra, los costos y los tiempos de construcción con respecto de la construcción convencional. Esta iniciativa incluye la impresión en 3D de elementos para iluminación, las cimentaciones, las instalaciones, así como su implementación en diversos espacios, p.ej., los parques, los edificios y para la vivienda móvil [68].

La construcción modular también es posible con la I3DMC, p.ej., en 2021 en Países Bajos se entregó la primera vivienda de 94 m² compuesta por 24 elementos prefabricados impresos en 3D que se transportaron al sitio de construcción desde una fábrica, permitiendo colocar techos y muros inclinados en un diseño de arquitectura bioclimática, implementando un sistema de aislamiento térmico y una conexión a red de calefacción para lograr un coeficiente de rendimiento energético de 0.25, lo cual significa que la vivienda es altamente confortable y energéticamente eficiente (Figura 5) [69].

En general, las propiedades de confort térmico y acústico de las construcciones impresas en 3D se pueden incluir en cualquier diseño de manera sostenible adaptando las condiciones del entorno, el uso de los materiales de construcción o sistemas aislantes eficientes, así como debido a la precisión y consistencia de la técnica. Por ejemplo, García-Alvarado y col. [70] reportaron que la IC en Chile está interesada en el I3DMC debido a la posibilidad de industrializar la construcción de envolventes con altas prestaciones térmicas y sismorresistentes, pero además logrando viviendas asequibles. Esto es debido al sistema de extrusión en dos muros paralelos con un vacío interno, lo cual por sí sólo promueve un aislamiento térmico, mientras que el diseño sismorresistente requiere de un diseño especializado que utiliza los muros impresos en 3D como cimbra para los elementos estructurales.



Figura 5. Casa construida mediante elementos prefabricados impresos en 3D en Países Bajos (tomado de [69]).

Por otro lado, también existe reporte de la construcción en zonas marginadas en México mediante la I3DMC, ya que la empresa estadounidense ICON y la organización sin fines de lucro New Story imprimieron en 3D varias casas para familias de escasos recursos en una zona rural de Tabasco en 2019. El diseño de las viviendas incluyó la utilización de una tinta cementante elaborada a partir de los recursos locales, por lo que se logró un aspecto texturizado y blanquecino durante la impresión 3D (Figura 6) [71]. A medida que se extiende el uso de la I3DMC, se demuestra que la vivienda de bajo costo no compromete su calidad por diseño o de las propiedades de los materiales utilizados como ocurre con las opciones convencionales.



(a)



(b)

Figura 6. (a) Impresora Vulcron II utilizada en la construcción de las (b) casas impresas en 3D por la empresa ICON y New Story en Tabasco, México (tomada de [71]).

Con respecto de los análisis de sostenibilidad de la construcción con I3DMC en comparación con utilizar el concreto convencional, Motalebi y col. [72] reportaron una evaluación sistemática mediante el análisis de ciclo de vida,

mostrando reducciones de: (i) las emisiones de CO₂ del 12%-88%; (ii) el impacto ambiental debido al uso de la arena y el acero entre el 20%-50%; (iii) el consumo de energía de hasta un 87%; (iv) la energía embebida en el proceso constructivo entre el 12%-55%; (v) el potencial de calentamiento global entre el 55%-77%; (vi) la toxicidad del ambiente entre el 4%-53%; además de (vii) un aumento en la productividad de hasta un 48.1% (Figura 7) [72].

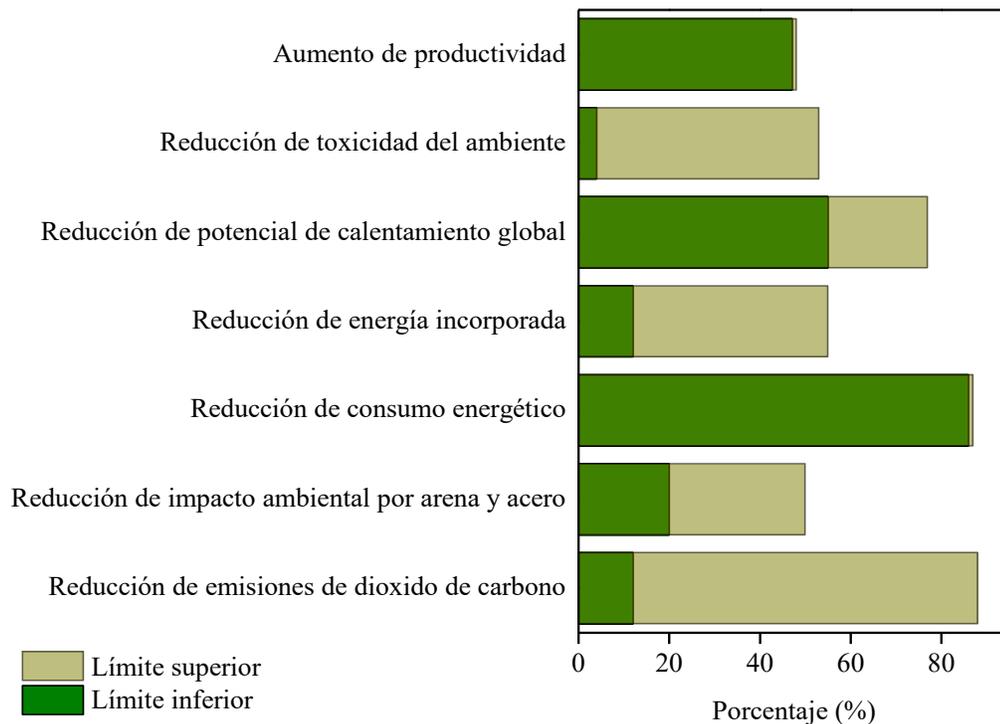


Figura 7. Análisis de la sostenibilidad para la impresión 3D de mezclas cementantes (tomado de [1]).

Asimismo, se debe mencionar que una masificación en el uso de la I3DMC en México llevaría a una drástica disminución de la contratación de personal de la construcción, aunque esto no se esperaría inicialmente debido a la falta de desarrollo en este campo en el país y al alto costo de importación de las tecnologías de impresión 3D (p.ej., entre \$400,000 y 1'000,000 de dólares según

la empresa COBOD [73]). No obstante, sus ventajas la posicionan como una de las tecnologías más sostenibles y rentables para su aprovechamiento, tal como sucede en países desarrollados como EUA, Canadá, Japón y Europa. Por su parte, la empresa CEMEX anunció en 2023 la introducción de la I3DMC en México, para lo cual realizó una colaboración con la empresa internacional de impresoras COBOD, aportando la investigación en aditivos para lograr el uso de concreto convencional como tintas cementantes en combinación con la experiencia en impresoras de COBOD [74]. Por tanto, las tecnologías de I3DMC se está investigando intensamente a nivel mundial con el fin de introducirla progresivamente en los mercados, incluido el mexicano, y la clave radica en el desarrollo de tintas cementantes con capacidad de impresión (imprimibilidad), resistencia mecánica, durabilidad y bajo impacto ambiental [65].

Con respecto del desempeño mecánico y de durabilidad en comparación con el concreto ordinario, la I3DMC ha alcanzado un desempeño similar o superior, lo cual fue posible mediante el uso de aditivos y mezclas de alto desempeño, así como la optimización de los parámetros de impresión en 3D, permitiendo que los elementos constructivos funcionen como monolitos al reducir los puntos débiles en las uniones entre las capas depositadas, siendo esto atractivo para el diseño por sismo, cloruros, sulfatos, altas temperaturas, entre otros [74-79]. La durabilidad de los elementos impresión en 3D puede implicar un menor mantenimiento a largo plazo por la menor cantidad de juntas y uniones, reduciendo las filtraciones de agua o aire, así como los problemas estructurales en comparación con la construcción con blocks, ladrillos, etc. Por otro lado, el refuerzo en las estructuras impresas en 3D es posible a partir de varillas, fibras y otros materiales (p.ej., fibras de basalto, polipropileno, etc.) [80-83].

Por lo tanto, es interesante comentar que el desempeño de la I3DMC permite la construcción sostenible conforme a la EC, asegurando la calidad de los materiales, durabilidad, seguridad estructural e incidiendo positivamente en

su asequibilidad, debido al importante abatiendo de los costos y los tiempos de construcción, lo cual no se había propuesto anteriormente en la IC. No obstante, hace falta investigación y desarrollo de tecnología mexicana en este campo, inicialmente con respecto de las tintas cementantes y las propiedades clave para lograr su impresión en 3D, pero específicamente para los CAA-PCMC como una opción prometedora para incrementar los beneficios circulares de la I3DMC, evitando el impacto ambiental relacionado con el CP. Con lo anterior se espera contribuir en el desarrollo de la I3DMC en México para acercar sus beneficios a la población, especialmente para el sector más vulnerable, p.ej., con el fin de lograr la Vivienda Digna, Sostenible y Asequible (ViDAS) [1].

2.4. Avances de los cementos activados alcalinamente en impresión 3D.

La I3DMC puede ayudar a reducir el consumo de energía, agua y otras materias primas que impactan el medio ambiente como resultado de las actividades de la IC, por lo tanto, el avance de esta tecnología tiene un potencial importante en el desarrollo de una industria más sostenible [1,84]. Para garantizarlo, es esencial involucrar los principios de la EC en el desarrollo de la I3DMC en México desde una etapa temprana, lo cual centra los esfuerzos inicialmente en la innovación de las tintas cementantes con base en el DEEC [1]. A nivel mundial existen reportes del reemplazo total del CP para elaborar las tintas cementantes mediante CAA, utilizando precursores como las EAH [85,86], CV [86] y MC [87], evitando así las emisiones de CO₂ relacionadas con la producción e CP.

Las tintas de estos CAA han mostrado un rápido desarrollo de resistencia y alta durabilidad con respecto del CP [85-90], entre los cuales los CAA-MC son una solución viable en varias partes del mundo como Brasil, México, entre otros, debido a la alta disponibilidad de las acillas caoliníticas, minimizando los costos y el impacto ambiental relacionado con el transporte [4,87]; sin embargo, la investigación acerca de sus características adecuadas para una impresión 3D aún son muy limitadas [88]. Paiva y col. [87] identificaron la idoneidad de utilizar tintas de CAA-MC en pastas y morteros durante el proceso de extrusión con base en el comportamiento reológico, mostrando que la relación de agua/sólidos modifica el esfuerzo de cedencia y la tixotropía, asimismo se encontró que un activador basado en NaOH-SS se asoció con una acumulación estructural rápida debido a que se favorece la disolución del MC para formar el gel cementante; similarmente, se pudo mejorar la edificabilidad en los CAA-CV mediante la variación en la relación de las fase líquida/cementantes [88].

Por otro lado, se han utilizado distintos materiales para mejorar las propiedades de imprimibilidad de los CAA, p.ej., X. Dai y col. [85] aumentaron la bombeabilidad y la edificabilidad mediante la adición de nanoarcillas en CAA de EAH (CAA-EAH), mientras que el esfuerzo de cedencia se modificó con base en el activador alcalino, aunque existen reportes del uso de otros materiales arcillosos tales como la atapulgita, aluminosilicatos de magnesio, bentonita hidrofílica y halloysita calcinada [86]. Al-Fahim y col. [86] mejoraron la extrudabilidad y edificabilidad en CAA de CV (CAA-CV) adicionando nanocristales de celulosa, sugiriendo que funciona como un modificador de viscosidad, esto en vez de utilizar fibras de polivinil alcohol, polipropileno y polietileno, las cuales reducen el esfuerzo de cedencia y mejoran la cohesividad de las mezclas en estado fresco. Asimismo, existe reporte del mejoramiento tanto la bombeabilidad, como la extrudabilidad, el tiempo de extrudabilidad y la edificabilidad al utilizar nano- Na_2CO_3 y nano- SiO_2 en CAA de EAH y CV [89]. No

obstante, estas opciones pueden aumentar los costos durante la elaboración de los CAA [90].

Por lo tanto, las propiedades en estado fresco que se requieren para lograr la impresión 3D de los CAA pueden mejorarse usando adiciones o modificando las relaciones de las fases líquidas/sólidas, así como utilizando bajas cantidades de materiales arcillosos, lo cual se debe al rol de los contenidos de fases relacionadas con el silicio, el aluminio o el calcio en las materias primas [91]. De hecho, el aluminio se relaciona con la tasa y el grado de reacción de las cuales dependen en gran medida las propiedades reológicas y de imprimibilidad de las mezclas cementantes, mientras que el silicio mejora las propiedades mecánicas de los CAA en estado endurecido y el calcio contribuye a la estabilidad de la microestructura; consecuentemente, la reactividad de las materias primas es un factor clave que afectará todas las propiedades de la impresión 3D, así como las características de sostenibilidad [90,91].

De manera paralela, se ha reportado que las pastas de CAA-MCPC pueden alcanzar una consistencia de 110% como el CP y que la adición de un mayor contenido de PC lo facilita, mejorando la trabajabilidad durante el colado de estas mezclas [4,5]; adicionalmente, el cambio en las relaciones de Al_2O_3/SiO_2 y Na_2O/Al_2O_3 , afecta la relación agua/cementante (a/cm) que se requiere para alcanzar esta consistencia, lo cual sugiere que las propiedades reológicas y de imprimibilidad podrían afectarse con base en estas variables. Una investigación que apoya esta hipótesis se realizó por Alghamdi y col [92], los cuales mostraron que la adición de PC pulverizada mejoró la capacidad de impresión en un CAA-CV debido a un efecto de relleno que mejora el empaquetamiento a nivel microestructural, mientras que el cambio en los activadores alcalinos modificó la fluidez, el esfuerzo de cedencia y el tiempo de extrudabilidad.

Todas las investigaciones anteriores también muestran que existe una relación entre el diseño de mezcla y el proceso de extrusión, pero no existen reportes del modelamiento estadístico con el fin de optimizar las múltiples variables que determinan la impresión 3D de mezclas de los CAA-MCPC, lo cual permite tener certeza de las correlaciones y los factores más significativos, así como disminuir el error experimental, el número de experimentos requeridos y el consecuente consumo intensivo de los materiales [93]. En la literatura bibliográfica revisada, solo se encontró un reporte en 2024 de la modelación numérica de la edificabilidad para un CAA elaborado con desechos de demolición y construcción, no obstante, el análisis se basó en el método de elementos finitos, por lo que no brinda ninguna certeza estadística, presentando un error de hasta un 45% entre los valores experimentales y predichos por el modelo [94].

Por otro lado, existen otras investigaciones que plantean una variación de los factores (p.ej., la relación líquidos/sólidos) para optimizar las propiedades de las impresiones en 3D de los CAA de MC, CV y EAH (p.ej., la RC, la absorción de agua y la resistencia al congelamiento), pero sólo seleccionan el mejor desempeño sin utilizar algún modelo matemático estadístico [95-99]. Por lo tanto, no existen reportes acerca de la utilización de CAA-MCPC como tintas cementantes, ni tampoco del modelamiento estadístico de las propiedades de imprimibilidad con el objetivo de optimizarlas; no obstante, los antecedentes sugieren que el estudio inicial de las propiedades en estado fresco de estos cementantes para lograr su impresión en 3D puede simplificarse mediante la evaluación del efecto de las relaciones molares de Al_2O_3/SiO_2 y Na_2O/Al_2O_3 , usando la máxima cantidad de PC posible.

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO.

3.1. Los cementos activados alcalinamente (CAA).

Los CAA son una alternativa al CP que se conoce desde 1908 [100], aunque los antiguos romanos también utilizaron mezclas de cal y ceniza volcánica para elaborar mezclas cementantes similares a los geopolímeros y los CAA mediante las cuales se construyeron grandes estructuras resistentes y duraderas tales como el Coliseo romano [101]. Un CAA es un material de construcción fabricado a través de la activación de uno o varios precursores, normalmente rico en sílice y alúmina. Esta activación se realiza con una solución enriquecida con álcalis, provocando una reacción química de geopolimerización que resulta en la formación de una matriz cementante.

Específicamente, los precursores ricos en sílice y alúmina comúnmente utilizados en la producción de los CAA incluyen materiales como el MC, la CV, la EAH y la ceniza de cáscara de arroz, pero actualmente están emergiendo opciones más sostenibles como los CAA basados en PC [100]. Por otro lado, la solución alcalina generalmente está compuesta de hidróxidos y silicatos de metales alcalinos como el sodio o el potasio. No obstante, estos cementantes tienen la ventaja de que el proceso de polimerización y el acondicionamiento de las materias primas no requieren de una temperatura de activación térmica tan

alta como ocurre durante la producción de CP, lo que reduce significativamente la huella de carbono de los CAA en ciertos casos. Por ejemplo, uno de los casos más desfavorables se asocia con el impacto ambiental generado por los activadores alcalinos, el cual puede llegar a ser importante en mezclas con un uso intensivo de estas materias primas, encareciendo significativamente el carácter sostenible del material, invalidándolo o incluso volviéndolo perjudicial para el medio ambiente [102].

Todas las propiedades de los CAA se relacionan con el gel cementante de los CAA, producido durante la reacción química de polimerización de los precursores ricos en sílice y alúmina mediante el activador alcalino. Este gel le brinda a los CAA unas buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, como una alta resistencia a la compresión y de tensión, así como una buena resistencia al agua, al fuego y al ataque químico [100], aunque su aplicación práctica está limitada debido a su complejo comportamiento reológico, lo cual no permite una manipulación relativamente sencilla para realizar mezclas en el sitio de la obra en comparación con el CP y el estudio de aditivos que mejoren la trabajabilidad sigue en proceso de estudio. No obstante, los reportes sugieren que los CAA pueden utilizarse exitosamente como pastas, morteros y concretos en aplicaciones como los elementos prefabricados, lo cual sugiere la posibilidad de su estudio mediante la impresión 3D con el objetivo de fabricar prototipos y elementos a escala industrial [103-105].

Cabe mencionar que diferentes autores aun discuten si la fabricación de los CAA impresos en 3D puede ser representar un impacto ambiental significativo debido a que requiere de mezclas especializadas. No obstante, se conoce que las mezclas de CAA pueden presentar menores emisiones de CO₂ con relación al CP, considerando los procesos desde la producción hasta la puesta en obra [98]. En la Figura 8, se muestra un análisis comparativo de las emisiones de CO₂ durante la producción de 1 m³ de concreto elaborado con base en CP y un CAA

de tipo geopolimérico. El estudio demostró que se emiten 320 kg de CO₂/m³ durante la producción de un concreto geopolimérico, lo cual es un 10% menor que los 354 kg de CO₂/m³ asociados con el CP [5,106].

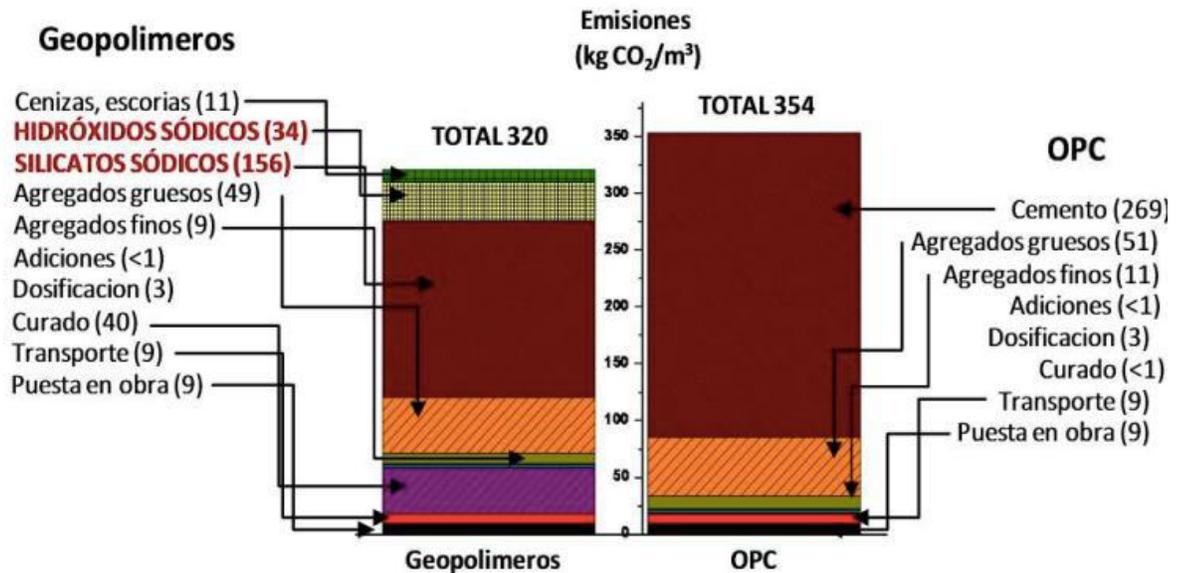


Figura 8. Análisis comparativo de las emisiones de CO₂ en concretos fabricados con base en geopolímeros y cemento Portland ordinario (OPC) [5,106,107].

A continuación, se presenta un resumen de algunas de las ventajas clave que presentan los CAA en general:

- a) Buena resistencia mecánica en las primeras edades de curado. Después de 20 horas de curado, estos materiales pueden desarrollar una alta resistencia comparable con el concreto de CP después de 28 días de curado [5,106,107].
- b) Las emisiones de CO₂ y el gasto energético relacionado con el proceso de producción de los CAA pueden ser significativamente inferiores con respecto del CP [108].

- c) Ofrece la posibilidad de utilizar residuos industriales como las materias primas para los precursores, previniendo su acumulación en los vertederos. Algunos ejemplos son los residuos de demolición, residuos de vidrio, cenizas de cascarilla de arroz, CV, EAH, etc. [109,110].
- d) El concreto de CAA elaborado con base en EAH y CV y SS presentó muy buenas resistencias mecánicas, alcanzando hasta 68 y 96 MPa a las 24 hrs y los 3 días de curado [101].
- e) Los morteros y concretos de CAA pueden ofrecer una durabilidad similar o incluso mejores que el CP, incluyendo una buena resistencia al ataque de sulfatos, menores problemas de expansión derivados de la reacción álcali-agregado [109].
- f) Se ha reportado que los CAA mantienen buenas propiedades durante la exposición a altas temperaturas y pueden actuar como inmovilizadores algunos residuos peligrosos y radiactivos [109].

Las ventajas descritas anteriormente dependen tanto de los precursores como de los activadores utilizados, además de una profunda comprensión de los fenómenos y factores que dan lugar a la optimización de las propiedades.

3.2. Precursores y activadores utilizados comúnmente para los CAA.

Es bien conocida la tendencia en el estudio de la sustitución del CP por materiales cementantes suplementarios (MCS), los cuales son diferentes materiales que asocian una menor emisión de CO₂. En consecuencia, se ha evaluado el desempeño de algunos de estos materiales para elaborar CAA. Los MCS más comunes se han utilizado para realizar mezclas de CAA, pero también

en tintas de impresión 3D [111]. Los precursores comúnmente utilizados son la CV, la EAH, las puzolanas naturales (PN), el humo de sílice (HS), la PC y las arcillas calcinadas como el MC [112].

- a) La CV es un subproducto de la combustión del carbón para la producción de energía. Debido a la gran cantidad que se genera de este polvo y su composición química, se consideró reutilizarlo como un MCS y precursor. La CV es un material silicoaluminoso o puzolánico, generalmente de color gris y de pH alcalino que una solución de hidróxido de calcio forma un producto cementante a temperatura ambiente [113].
- b) La EAH es un subproducto de la fabricación del acero en los altos hornos. Se forma cuando los minerales de hierro se funden a altas temperaturas en presencia de carbón y PC. La escoria se separa del hierro fundido, formando principalmente silicatos y óxidos de hierro [114]. La composición química de la EAH se puede describir con el sistema cuaternario CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, considerando componentes adicionales de magnesio, azufre y titanio, dependiendo del tipo de hierro utilizado [100].
- c) Las PN son aluminosilicatos de origen variado encontrado normalmente a un nivel regional. En general, las PN pueden tener un bajo contenido de calcio relacionado con una relación molar de SiO₂/Na₂O menor en comparación con las PN de un alto contenido de calcio o las que han sido calcinadas a elevadas temperaturas. Un ejemplo es la arena volcánica utilizada en la antigua Roma para elaborar morteros y concretos, la cual consiste en una pequeña tefra color negro con partículas de roca y cristal pulverizado, generado por erupciones volcánicas. El rápido congelamiento de esta arena promovió el alto grado de reactividad química de la estructura cristalina predominantemente amorfa. Así, la composición química de la arena volcánica esta caracterizada por un alto contenido de sílice, alúmina, ferrita y calcio, con menores cantidades de Mg, Na, anatasa, entre otros [100].

- d) El HS es un subproducto del proceso de fundición en la industria del silicio y ferrosilicio. También se le conoce como microsílíce, humo de sílice condensada, sílice volatizada o polvo de sílice. El color del humo de sílice es blanco o gris y está formado por partículas más finas que el cemento Portland ($<1 \mu\text{m}$). Su composición química es predominantemente sílice no cristalina o SiO_2 amorfo con porcentajes menores de Fe, Mg y óxidos alcalinos [115].
- e) La PC es una roca sedimentaria que contiene principalmente CaCO_3 . Frecuentemente se mezcla con materiales como lutitas o arcillas para proporcionar la alúmina y sílice necesarias durante la activación alcalina, formando geles cementantes como el C-A-S-H y C-S-H. Además, es un material que se encuentra en abundancia en nuestro país, por lo que presenta un menor costo que otros [100].
- f) El MC proviene de la deshidroxilación del caolín, es decir, de la calcinación de arcilla a temperaturas entre $500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el agua contenida en la estructura atómica [15]. El MC contiene en su mayoría sílice y alúmina, los cuales en conjunto con algunos hidróxidos pueden formar silicatos y aluminatos hidratados (N-A-S-H) para formar una pasta de CAA [107].

Con respecto de los activadores alcalinos, hay diferentes aspectos a considerar durante la selección de la solución alcalina a utilizar para la elaboración del CAA, entre las cuales destacan la viscosidad y la temperatura alcanzada durante el proceso de disolución, además del contenido de agua que requiere, teniendo un factor máximo de 10 [100,101].

Los activadores más comunes son los que contienen sodio y potasio, siendo algunos ejemplos el NaOH, SS y potasio de sodio (NaK), aunque destacan otros como el hidróxido de litio (LiOH) e hidróxido de rubidio (RbOH) [100]. El NaOH es capaz de disolver SiO_2 , liberando iones de silicato en solución que

reaccionan con iones de aluminio para formar una red tridimensional de enlaces químicos o cadenas geopoliméricas. Asimismo, el SS adicionalmente aporta especies de silicato en solución, lo cual favorece la formación de las cadenas geopoliméricas. Por otra parte, la formación de zeolitas es característica de la activación de precursores mediante NaK, similares a los CAA con base en NaOH, no obstante, la cristalización es más lenta cuando se utiliza MC como precursor al comparar estos activadores y además promueve la carbonatación. Con respecto del LiOH e RbOH, el primero minimiza la degradación debido a la reacción álcali-agregado, pero ambos aún están en investigación debido a su alto costo y/o escasez [101]. Por lo tanto, los activadores de NaOH y SS son los más utilizados para activar CAA por cuestiones de su desempeño y costo, especialmente si usan como precursor el MC, ya que aumentan la disolución de los aluminosilicatos.

3.3. Los cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza (CAA-MCPC).

Los CAA-MCPC surgen como respuesta a diferentes retos en el campo de los CAA:

- (i) El uso de materias primas de alta disponibilidad: la PC pulverizada y el MC son materias primas relacionadas con la producción del CP, lo cual permite la escalabilidad de los CAA-MCPC considerando el uso de la infraestructura del CP, facilitando su adaptación. Esto también es ventajoso debido a que la ubicación de las plantas cementeras está asociada con la presencia de estos materiales

[102]. Asimismo, el MC y la PC cuentan con una ventaja con relación en la disponibilidad de otras materias primas como la EAH y la CV, así como del impacto ambiental relacionado con la generación de las últimas como subproducto, lo cual está llevando a sus industrias a migrar a sistemas de producción más verdes, p.ej. la generación de energía sin utilizar combustibles fósiles [2].

- (ii) La reducción en el uso de materias primas de alto costo e impacto ambiental: el caolín aún requiere una activación térmica para obtener el MC, aunque es a la mitad de la temperatura con respecto del CP. Asimismo, el caolín es comparativamente más costoso que el CP. Por lo tanto, minimizar el uso del MC mediante su sustitución mediante la PC pulverizada y sin calcinar, especialmente para altos contenidos, proporciona una solución más sostenible para la elaboración de los CAA [102].
- (iii) La minimización en el uso de los activadores alcalinos: por un lado, los activadores alcalinos fabricados con base en el Na, como el SS y el NaOH, se caracterizan por tener un costo comparativamente menor; por el otro lado, la cantidad de estas materias primas no había sido optimizada en función de la cantidad de precursor utilizado. En el caso de los CAA-MCPC, la cantidad del activador alcalino elaborado con SS y NaOH se estableció como una función de la cantidad de MC, lo cual permite un menor consumo de estas materias primas y, por lo tanto, una reducción en el impacto ambiental asociado con su uso [4,102].
- (iv) La optimización y modelamiento de las propiedades de los materiales mediante métodos estadísticos es la única manera de analizar el error, la variabilidad y la aleatoriedad experimental para generar modelos robustos y confiables, lo cual es un tema poco abordado en la literatura de los CAA. Actualmente, la optimización de la RC de los CAA-MCPC ha brindado excelentes resultados

conforme a los R^2 y R^2 -pred. superiores al 90% [4,102], lo cual sugiere que otras propiedades como las reológicas y de printabilidad pueden modelarse para alcanzar la optimización.

- (v) La obtención de mezclas cementantes que puedan alcanzar la RC de una matriz de CP o de un CAA elaborado con 100% MC [5,106,107]. Además, utilizando contenidos de PC tan altos como un 80% de sustitución de MC.
- (vi) Aunque los CAA-PCMC siguen en desarrollo, las evaluaciones realizadas en términos de durabilidad también sugieren un desempeño similar o superior al CP o CAA-MC para ambientes agresivos tales como exposición a sulfatos, CO_2 , cloruros y altas temperaturas [4,15,102].

La Figura 9 muestra un análisis comparativo entre las pastas de CPC y de CAA-MCPC que fueron optimizadas en su composición química para maximizar su RC y minimizar las emisiones de CO_2 , los requerimientos energéticos y los costos de producción, alcanzando una resistencia de hasta 70 MPa y una reducción de hasta 75.1%, 41.1% y 42.6%, respectivamente [106]. De esta manera, los estudios de las pastas de CAA-MCPC sugieren resultados prometedores en términos de propiedades mecánicas, de durabilidad y sostenibilidad para diseñar tintas de impresión 3D conforme a los criterios del DEEC [1-3]. No obstante, se debe mencionar que las propiedades reológicas de los CAA-PCMC difieren del CP al ser un material diferente, lo cual incide en las propiedades de printabilidad. Por tal razón, es relevante evaluar el comportamiento reológico y de printabilidad de las mezclas de CAA-PCMC con el fin de dilucidar su potencial en aplicaciones de impresión 3D.

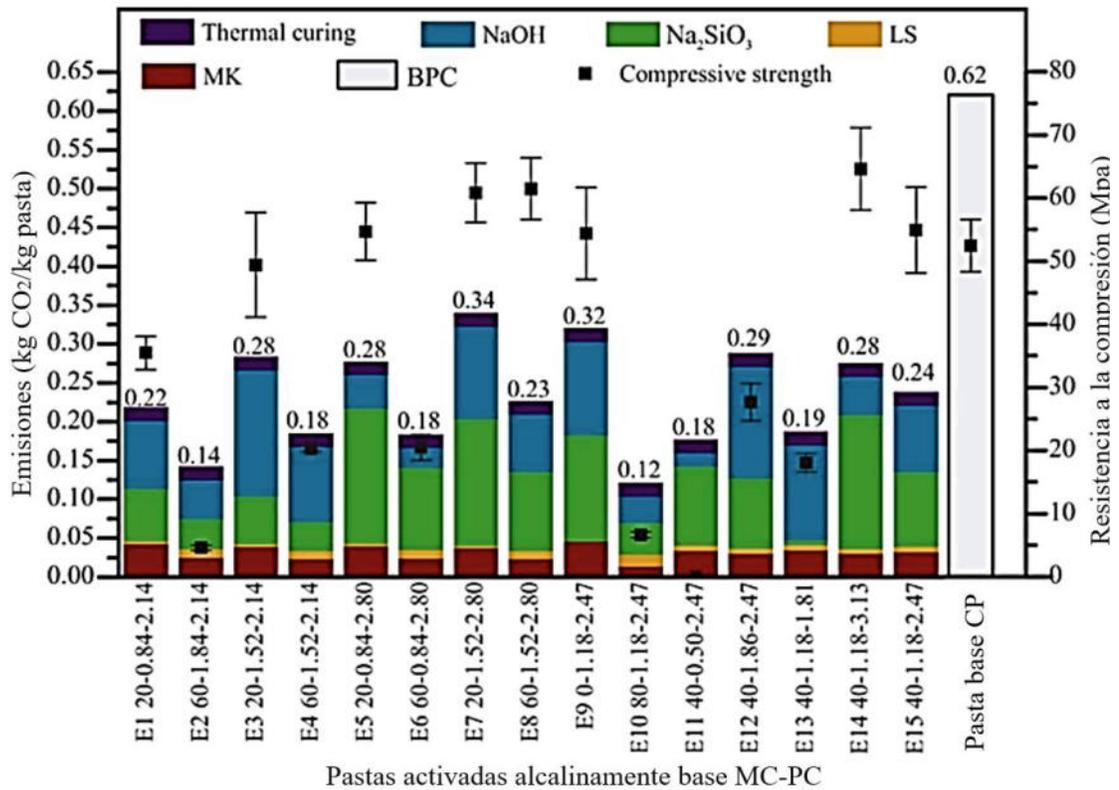


Figura 9. Análisis comparativo de las emisiones de CO₂ y la resistencia de compresión de mezclas de cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza (CAA-MCPC) y cemento Portland compuesto (CPC) [5,106,107].

3.3.1. El metacaolín y la piedra caliza como precursores para los CAA.

En general, se acepta que la mayor aportación al gel cementante de los CAA-PCMC se atribuye al precursor de MC, siendo un material relativamente complejo que se genera por la calcinación de arcilla caolinita a temperaturas que

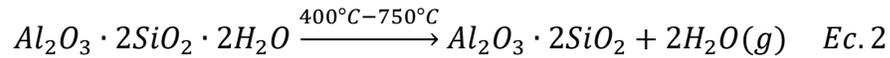
oscilan entre los 500 y 800 °C, dependiendo de la pureza y cristalinidad de la arcilla precursora [107,116]. La estructura química del MC aparece desordenada en el análisis de DRX, lo cual se deriva de la eliminación de los grupos hidroxilo de la estructura de caolinita, aunque la disposición en capas de esta arcilla implica que debe permanecer algún grado de orden. Esto se observa por el hecho de que el proceso de deshidroxilación es parcialmente reversible [117]. Así, el MC consiste en capas alternas de silicatos y aluminatos, con el Si en coordinación 4 y el Al en coordinación 4, 5 y 6 [116]. Aunque existe cierto debate sobre las funciones de los tres estados de coordinación del Al con respecto del comportamiento del MC durante la geopolimerización [116,118], se acepta que la clave de la reactividad del MC es la tensión en la red de unión inducida por la deshidroxilación térmica.

Cabe mencionar que las fuentes de MC utilizadas en la geopolimerización varían en tamaño de partícula, pureza y cristalinidad en función de la caolinita de la que derivan [116,119-122], siendo estos factores de importancia en el uso del MC para la producción de CAA, lo que significa que no existe una dosificación específica que sea óptima para los CAA derivados de una amplia gama de fuentes. Esto hace importante la aplicación de métodos estadísticos avanzados para lograr el modelamiento de las propiedades en función de los factores involucrados conforme sea necesario, con el objetivo de determinar los límites de estas metodologías de optimización.

Asimismo, es importante ahondar en el proceso de deshidroxilación del caolín y el contenido de MC (%MC), el cual se puede obtener mediante la Ec. 1 [123]:

$$\%MC = \%OH_{Caolín} \left(\frac{M_{MC}}{2M_{Agua}} \right) \left(\frac{100}{100 - \%OH_{Caolín}} \right) \quad Ec. 1$$

donde $M_{MC} = 258.16$ g/mol, $M_{Agua} = 18.02$ g/mol y $\%OH_{Caolín}$ es la pérdida de agua ligada químicamente en la estructura del caolín después de la calcinación a una temperatura entre 400-750° C, como se describe en la Ec. 2 [4]:



Por lo tanto, la cantidad de energía necesaria para obtener MC es comparativamente menor que la requerida para producir clinker a 1450° C [124], resultando en emisiones de CO₂ de 0.94 y 0.092 kg CO₂/kg para el CP y el MC respectivamente [106].

Respecto de la PC como precursor, este material presenta una alta disponibilidad sobre la corteza terrestre, por lo que existen diversos yacimientos naturales en los que predomina el CaCO₃, lo cual es conveniente por su bajo costo. Otra característica de utilidad de la PC en el contexto de los materiales de construcción es su módulo de elasticidad cercano a los 80 GPa, el cual le permite resistir y transmitir cargas mecánicas de manera eficiente, convirtiendo este material en un filler ideal que puede utilizarse para cubrir poros incluso de tamaños micrométricos [125]. Aunado a esto, la PC puede aportar iones de Ca al disolverse parcialmente en un ambiente alcalino, contribuyendo a la formación de geles cementantes como el C-S-H, C-A-S-H y N(C)-A-S-H, permitiendo la integración de algunos iones de Ca en la red gel de N(C)-A-S-H mediante intercambio catiónico con el Na, por ejemplo; pero la presencia de la PC en los CAA no afecta la tasa de disolución del MC.

Cabe mencionar que el uso de la PC como precursor en los CAA requiere únicamente de un procesamiento mediante molienda convencional, ya que su dureza ronda un valor de Mohs de 3 relacionado con materiales que demandan una energía de procesamiento relativamente baja para alcanzar una amplia

distribución de tamaños de partícula que va desde tamaños de pulverizados, arenas y gravas [102]. Todo lo anterior favorece la densidad de empaquetamiento de la matriz cementante por medio de las partículas de PC sin reaccionar que funcionan como fillers y las partículas que reaccionan parcialmente, aportando Ca a los productos de reacción. Adicionalmente, debido a que el uso de PC como un precursor para CAA no requiere de ningún procedimiento de calcinación, esto elimina la principal fuente de emisiones de CO₂ relacionada con este material durante la fabricación del CP.

3.4. Impresión 3D mediante la extrusión de las mezclas cementantes.

Actualmente, la IC enfrenta una gran cantidad de retos relacionados con los métodos de construcción tradicional, los cuales inciden en cuestiones claves como lo costos de producción tales como la falta en el control de calidad durante la producción de materiales y el proceso de construcción, el uso de cimbra para concreto no reutilizable, la generación de grandes cantidades de desechos, el uso intensivo de recursos naturales y humanos, la falta de optimización en los tiempos, planeación y logística de construcción, un alto impacto ambiental relacionado con los procesos de construcción, los materiales y la operación de las edificaciones, entre otros [1-3]. Así, algunas soluciones parciales han emergido ante estos retos [2], p.ej., implementar BIM, la reutilización de desechos de demolición como agregados, utilizar cimbra reutilizable, etc., pero la principal barrera es que su implementación aún es costosa en comparación con los métodos tradicionales y los actores de la IC en México son renuentes a salir de su zona de confort para obtener nuevas capacitaciones o implementar nuevas tecnologías.

En este contexto, la impresión 3D de mezclas cementantes se desarrolló como una solución para la IC, revolucionando los procesos constructivos y atendiendo diversos aspectos simultáneamente, tales como el costo, la sostenibilidad, el tiempo de construcción y los requerimientos de la arquitectura. Respecto del costo, esta técnica minimiza el requerimiento de cimbra, además tanto la elaboración de las tintas cementantes como el proceso de impresión 3D requiere de un control de calidad especializado, lo que minimiza la mano de obra, el uso intensivo de recursos y los problemas relacionados con una mala supervisión a corto, mediano y largo plazo, por lo que se reduce el costo de construcción entre el 30%-90% [126].

En cuanto a la sostenibilidad, también permite una reducción de los residuos durante la construcción debido al uso eficiente de los materiales, reduciendo la huella de carbono hasta un 88% [1]. Asimismo, la reducción de los costos de construcción favorece el uso de energías renovables al destinar los recursos económicos ahorrados en la implementación de sistemas de energía solar o eólica. Además, permite la fabricación de tintas cementantes a partir de materiales reciclados, promoviendo también la economía circular y la extensión de la vida útil de los materiales de desecho. Por otro lado, es interesante mencionar que la impresión 3D mediante una máquina automatizada permite una construcción continua, de alta precisión y con una amplia versatilidad de diseños para los elementos arquitectónicos o estructurales que bajo las técnicas tradicionales no son posibles, lo cual permite disminuir el tiempo de construcción hasta un 90%, reduciendo la brecha entre lo plasmado en el diseño y lo construido en el sitio [1,2].

Si bien la impresión 3D ofrece una variedad de ventajas, el desarrollo de las mezclas printables es complejo debido a las características que debe reunir simultáneamente, siendo éste un aspecto clave para el avance de la impresión

3D en México y el mundo [1]. Una tinta cementante debe tener la fluidez necesaria para ser bombeada y, una vez depositada, adoptar una resistencia adecuada para evitar el colapso relacionado con el apilamiento de las capas sucesivas, posteriormente debe alcanzar una resistencia mecánica y durabilidad similar a las estructuras de concreto convencional en estado endurecido. Adicionalmente, la impresión 3D de mezclas cementantes también presenta una serie de desafíos tales como el costo inicial relacionado con la inversión de la impresora 3D, las limitaciones del tamaño de la impresora 3D, el control de calidad riguroso para obtener una buena calidad y resistencia de los elementos impresos, la necesidad de personal capacitado para operar la impresora 3D y la falta de normativas nacionales debido a que la impresión 3D de materiales cementantes continúa en desarrollo incluso en países con un alto avance tecnológico.

En términos generales, la impresión 3D es un proceso de fabricación aditiva en el cual se crea un objeto tridimensional a partir de un modelo digital mediante la adición sucesiva de capas de material. El proceso comienza con la creación de un modelo digital en 3D realizado en un software de diseño asistido por computadora (CAD) o mediante la digitalización de un objeto existente utilizando un escáner 3D. Luego, el modelo digital se divide en capas y se envía a una impresora 3D para su fabricación.

Cabe mencionar que la impresión 3D tiene aplicaciones en diferentes sectores como la industria alimentaria, la medicina, la arquitectura, el arte, entre otros. La capacidad de crear objetos complejos y personalizados a partir de modelos digitales ha revolucionado la forma en que se diseñan y fabrican productos. Asimismo, existen diferentes tecnologías de impresión 3D, como la estereolitografía, la deposición de material fundido, la sinterización selectiva por láser, la impresión por chorro de tinta, entre otras; no obstante, la impresión 3D de materiales cementantes generalmente se basa en el sistema de extrusión. La

elección de las tecnologías de impresión, el material de construcción utilizado como tinta, los agregados y aditivos, dependerá de las características del elemento que se quiera imprimir, así como la precisión y la calidad requeridas [103,127].

3.4.1. Requerimientos y avances de las tintas cementantes para impresión 3D.

En la actualidad, las tintas cementantes comúnmente empleadas se elaboran con base en CP de endurecimiento rápido, cemento de aluminato de calcio (CAC), cemento de oxiclورو de magnesio, mezclas de cemento reforzado con fibra y de concreto de ultra alto desempeño (CUAD) [128], no obstante, la fabricación de estos materiales a nivel mundial se relaciona con el 8% las emisiones de CO₂ [108], el 3% de la demanda de energía, el 5% de las emisiones de PM10 y el 2% del consumo de agua [108]. Por lo tanto, la comunidad científica e industrial están buscando alternativas para mitigar el impacto ambiental relacionado con la fabricación de este tipo de tintas cementantes. Esto se puede alcanzar a través de diversas medidas técnicas enfocadas en la eficiencia energética, la reducción de emisiones y la optimización en el uso de los materiales, siendo la sustitución parcial o total de estos materiales cementantes una de las estrategias más prometedoras [1]. Por lo tanto, el estudio y desarrollo de los CAA para lograr el diseño eficiente de tintas cementantes para impresión 3D es una alternativa sumamente atractiva entre la comunidad científica, ya que evita totalmente el uso del CP y los otros cementantes previamente mencionados.

Algunos ejemplos representativos en el desarrollo de tintas cementantes alternativas se discuten a continuación:

- a) En el caso de la escoria de alto horno clase S95 (proveniente de Beijing, China) y la escoria de acero (proveniente de Shandong, China), activadas con una solución de hidróxido de sodio y silicato de sodio, así como de metasilicato de sodio e hidróxido de sodio, presentaron buena printabilidad al adicionarle aditivos de antiespumante, superplastificante y látex redispersable. El comportamiento reológico se evaluó mediante el límite elástico y la reconstrucción de la estructura a diferentes tiempos de reposo en función de la relación molar de Si/Na, concluyendo que la disminución de esta relación aumentó la capacidad de reconstrucción de la estructura, lo cual promueve la estabilidad del elemento impreso en 3D [129].
- b) Otro caso de estudio incluyó CV, arena de cuarzo y HS, además de un aditivo ATTAGEL-50 espesante tixotrópico, observándose que el límite elástico incrementó hasta un máximo conforme el contenido de CV aumentó hasta un 10%, el cuál alcanzó la más alta viscosidad aparente y la mejor tixotropía para la impresión 3D, contrario al comportamiento observado con la adición de HS [130]. Una buena tixotropía de la tinta cementante promueve una adecuada resistencia al corte para una baja velocidad de extrusión, manteniendo su forma bajo el peso propio y una buena unión entre las capas [131].

Aunque se han mostrado buenos resultados en impresión 3D, la desventaja de estos MCS radica en su limitada disponibilidad como se muestra en la Figura 10. Se puede observar que sólo las arcillas con potencial de calcinación y la PC pueden equiparar al CP, mientras que otros MCS representan menos del 20%, tales como la ceniza de cáscara de arroz, el esquisto quemado, el HS, la PN, la EAH y la CV. Cabe mencionar que no todas las arcillas alcanzan

un alto contenido de caolinita, lo cual es un requisito para considerarse MCS conforme a la normativa ASTM C-618 [132]. No obstante, se han utilizado con éxito en algunos países para diferentes aplicaciones de construcción en conjunto con los materiales calizos [132], asociando un buen comportamiento mecánico y resistencia a ataques químicos, así como una menor emisión de CO₂.

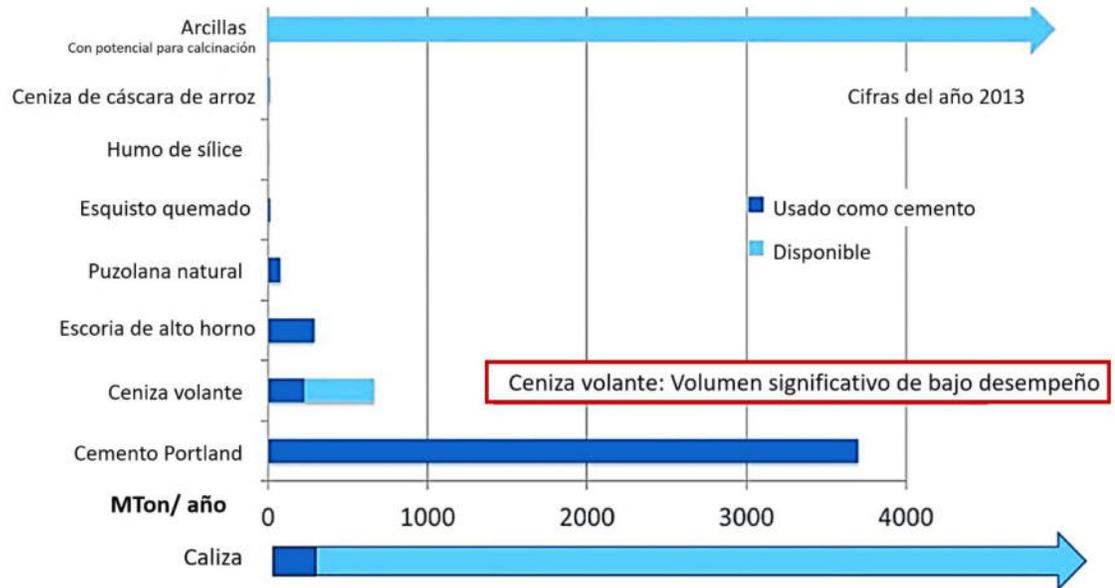


Figura 10. Disponibilidad de diferentes materiales cementantes suplementarios (adaptado de [132]).

Ya que la tendencia actual se orienta hacia la manufactura de materiales de construcción circulares o sostenibles, se requiere de un análisis integral de las ventajas y desventajas de los materiales a utilizar como tintas para impresión 3D, esto con el fin de disminuir el impacto ambiental, la generación de residuos y los costos de construcción.

3.4.2. Tintas cementantes para impresión 3D con base en MC y PC

No existen reportes del uso de CAA-MCPC como tintas de impresión 3D, pero el comportamiento de mezclas y tintas para combinaciones de CP, MC y PC si es conocido. De hecho, se deben resaltar los resultados en impresión 3D para la sustitución parcial y total del CP por algunos MCS, ya que solo las mezclas con MC presentaron la mejor printabilidad, resistencia mecánica y estabilidad dimensional en comparación con materiales como la CV [133]. Esto incluyó la mejora de la cohesión, la viscosidad aparente, los límites elásticos estáticos y dinámicos, así como la tixotropía de las tintas cementantes [134]. Adicionalmente se investigó la influencia de la calidad del MC, encontrándose que con una alta calidad requirió de mayor presión de extrusión en comparación con una baja calidad, debido a un mayor límite elástico. Asimismo, se observó que se requiere una mayor fuerza de extrusión conforme el contenido de caolinita es más alto [132].

Por otro lado, se reportó que una sustitución de CP mediante PC que fue mayor al 10%, disminuyó la resistencia y aumentó la absorción de agua [135]. No obstante, la combinación de MC y PC resultó en tintas con mejores propiedades físicas y mecánicas, permitiendo una mayor sustitución del CP en comparación con su uso individualizado. Esta combinación de materiales requirió de un activador alcalino y la mayor RC a 28 días de curado se logró utilizando una proporción de 1:2 de PC:MC según Antoni y col. [136,137]. Asimismo, Chen y col. [138] descubrió que incrementar hasta un 90% la sustitución del CP por PC y MC disminuyó la fluidez, lo cual es un indicador relacionado con la tixotropía y

la edificabilidad de las tintas. Esto resultó en una rápida ganancia de rigidez conforme el contenido de estos materiales fue mayor, disminuyendo la extrudabilidad de la tinta [123], pero promoviendo una mejor edificabilidad (mayor a 20 capas). En contraste, las tintas con un reemplazo menor de CP colapsaron precipitadamente debido a la inestabilidad causada por la deformación plástica en las capas inferiores.

Cabe mencionar que se ha estudiado también el uso de aditivos para este tipo de tintas, reportando que el tiempo de impresión se prolongó en 50 min con un contenido de superplastificante de 0.5%. Por otro lado, se logró una forma estable en el filamento de extrusión después de 0, 25 y 60 min usando un contenido de agente modificador de viscosidad (AMV) del 0.48%, 0.14% y 0.24%, respectivamente [132].

3.5. Propiedades de importancia para la impresión 3D de las tintas cementantes.

Existen algunas propiedades en estado fresco y endurecido que se deben obtener para considerar a una mezcla cementante como apta para la impresión en 3D:

- a) Propiedades reológicas: evalúa el comportamiento del flujo de un material y puede abarcar variables como la tixotropía, viscosidad, esfuerzo de cedencia, fluidez, entre otras [99].
- b) Propiedades de printabilidad: aunque están relacionadas con las propiedades reológicas, las propiedades de printabilidad han surgido

como respuesta a las necesidades específicas de la impresión en 3D de mezclas cementantes, con el fin de dilucidar la capacidad de las tintas para ser impresas; no obstante, su obtención aún no está normada y los procedimientos propuestos actualmente en la literatura son de índole empírico [139]. Algunas de estas propiedades son:

Extrudabilidad: esta propiedad se refiere a la capacidad de la mezcla para ser extruida a través de una boquilla y mantener su forma durante el proceso de impresión en 3D. Se evalúa con base en la cantidad de mezcla extruida en un tiempo determinado, la presión requerida para extruir la pasta (fuerza de extrusión) y la uniformidad del flujo [138].

Edificabilidad: evalúa la capacidad de la mezcla para formar capas uniformes durante el proceso de impresión en 3D. Se realiza con base en la calidad y uniformidad de las capas formadas, así como la adhesión entre estas [129]. A medida que se aumenta el número de capas impresas, se incrementa la carga de peso sobre las capas inferiores, lo que provoca su compactación y una reducción en su altura teórica, aumentando la distancia de separación designada y causando inestabilidad al imprimir capas sucesivas.

Tiempo de impresión o de flujo: esta propiedad se relaciona con la velocidad a la que se debe imprimir la mezcla, manteniendo la calidad y uniformidad de las estructuras impresas, lo cual está asociado también con el tiempo de fraguado de las tintas. Se evalúa con base en el tiempo de impresión, considerando la calidad y uniformidad de los elementos impresos [126,140-143].

- c) Propiedades mecánicas: estas propiedades evalúan la capacidad de los elementos impresos para resistir esfuerzos de compresión, corte, flexión, entre otros. Conforme a las aplicaciones de uso de los elementos impresos en 3D, destaca la RC:

Resistencia de compresión: evalúa la capacidad de la mezcla impresa para soportar cargas de compresión. Comúnmente se espera que el elemento sea anisotrópico, es decir, que la resistencia sea diferente entre la orientación de impresión y las direcciones perpendiculares a ésta [127].

Cabe mencionar que los CAA-PCMC no han sido estudiados en cuanto a sus propiedades reológicas, ya sea como mezclas cementantes convencionales o como tintas de impresión 3D, por lo que esta investigación hace énfasis en las propiedades en estado fresco como aportación a las propiedades en estado endurecido para mezclas convencionales, de las cuales si existe reporte como se expuso con anterioridad [4,5,102].

3.5.1. La importancia del estudio reológico en la impresión 3D.

La reología estudia el comportamiento de un fluido para tener un control del flujo de los materiales [144]. En la industria de la construcción promueve la optimización de las mezclas cementantes con mayor precisión, permitiendo la evaluación de las propiedades en estado fresco y la comprensión de la influencia de sus materiales constituyentes. Por lo tanto, resulta relevante conocer las propiedades reológicas de las mezclas cementantes destinadas a utilizarse en un proceso de impresión 3D. Esto permite optimizar la formulación de la mezcla bajo diferentes condiciones de procesamiento, garantizando una deposición uniforme y precisa para producir objetos impresos de alta calidad, es decir, la textura, la precisión, la resolución de la impresión, etc. Por ejemplo, una tinta cementante demasiado líquida puede producir un objeto impreso con bordes

irregulares y detalles borrosos, mientras que una tinta demasiado espesa puede causar la obstrucción en el sistema de extrusión [145-147].

En este contexto, conocer la fluidez de las tintas cementantes y las propiedades de printabilidad permiten una primera aproximación sobre las propiedades reológicas que se buscan como adecuadas para la impresión en 3D, con el fin de realizar posteriormente una caracterización reológicas más detallada, ya que las pruebas empíricas pueden ser influenciadas por diversos factores que alteran los resultados obtenidos. Consecuentemente, la viscosidad y la tixotropía son variables de estudio importantes en la reología de las tintas cementantes. La primera determina la facilidad con la que la tinta fluye, mientras que la tixotropía se refiere a la capacidad de la tinta para recuperar su viscosidad original después de la aplicación de una fuerza de corte. De hecho, es importante considerar que la tixotropía de la tinta sea suficientemente alta para que cada capa soporte la carga de las capas consecutivas, pero sin que esto impida la adhesión entre capas, provocando juntas frías [148]. Así, comprender profundamente ambas propiedades es esencial para modular la deposición y lograr que sea uniforme y precisa durante la impresión en 3D [145-147].

Siendo la viscosidad plástica, el esfuerzo límite de fluencia, la tixotropía, el módulo de almacenamiento y tasa de estructuración las propiedades reológicas involucradas en impresión 3D [149,150], se ha encontrado que el esfuerzo de fluencia por corte se encuentra entre 0.3 y 0.9 kPa [151], para una impresora 3D con una boquilla de 9 mm. Asimismo, se reportó que el esfuerzo de fluencia por corte se puede correlacionar con propiedades como la fluidez, la extensibilidad y el tiempo de fraguado [126]. Por otra parte, se encontró que un CAA-MC imprimible en 3D presentó una viscosidad relativa de 1-1.25 [111]. No obstante, cabe mencionar que todas estas variables deben ajustarse en función de la impresora 3D que se utiliza [140,152,153].

3.5.2. Generalidades del estudio reológico para CAA.

En el campo de los materiales de construcción, diversos autores [154,155] han demostrado que mediciones empíricas como el revenimiento no es suficiente para caracterizar las propiedades reológicas fundamentales tales como la viscosidad plástica y el esfuerzo límite de fluencia, que son una medida de la resistencia del material cementante durante su flujo y una medida del esfuerzo cortante requerido para iniciar su flujo, respectivamente.

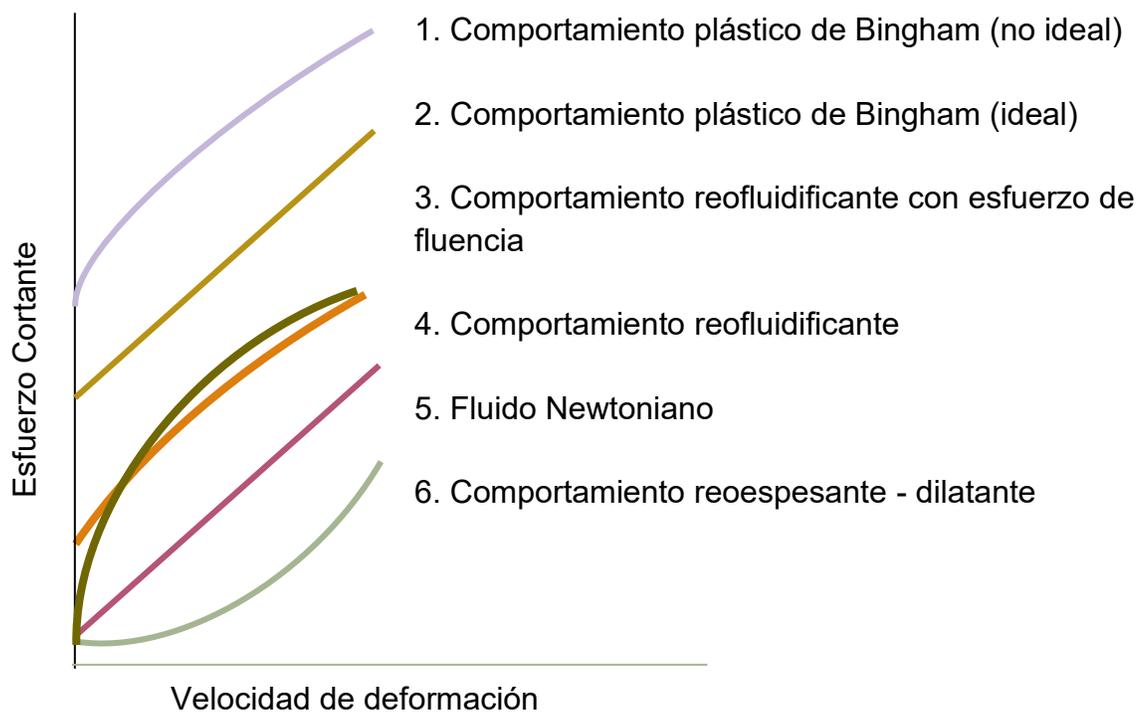


Figura 11. Tipos de comportamientos reológicos (adaptada de [158]).

Así, se han determinado las relaciones entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación por corte de mezclas cementantes con base en CP, siendo los modelos de Bingham (MB), Bingham modificado (MBm) y Herschel-Bulkley (MH-B) los más aceptados para describir su comportamiento reológico [145,146,156,157]. A su vez, esto se corresponde con los principales tipos de flujo aplicables en las mezclas cementantes, las cuales se esquematizan en la Figura 11 conforme al comité 238 del ACI [158]. Las ecuaciones constitutivas de los modelos reológicos que permiten describir estos comportamientos reológicos se presentan en la siguiente Tabla 2 [158]. Cabe mencionar que el modelo reológico de Newton se incluye solo para fines de comparación, ya que no es capaz de describir el flujo de mezclas de cemento.

Las mezclas cementantes base CP poseen la propiedad reológica del esfuerzo de fluencia (τ_0), que es el umbral del esfuerzo cortante que debe excederse para iniciar el flujo [159]. Este es el fenómeno que se ha observado con la prueba de revenimiento, es decir, el peso de la mezcla hace colapsar su forma bajo la acción de la gravedad al levantar el molde [160]. Las mezclas con un menor τ_0 tienden a deformarse más, alcanzando un mayor revenimiento y viceversa. Resalta que se ha intentado correlacionar el revenimiento con el τ_0 , pero aún existen discrepancias relacionadas con las metodologías de evaluación [161,162].

Así, el τ_0 convierte a las mezclas cementantes en un fluido viscoplástico, siendo una propiedad reológica de caracterización indispensable que exhibe dos tipos: estático y dinámico. La diferencia entre ambos es que el τ_0 estático está influenciado por la tixotropía [163], la cual es una propiedad que se manifiesta como un aumento en la viscosidad, reversible y dependiente del tiempo, la composición química de la mezcla, la temperatura y la humedad en el medio ambiente.

Así, se presenta cuando un fluido está en reposo por un tiempo determinado y luego es sometido a un esfuerzo cortante. Durante el reposo, las partículas en suspensión generan una red de interacciones coloidales o flóculos promovidas por fuerzas Brownianas, hidrodinámicas y de Van Der Waals, los cuales aumentan con el tiempo de reposo.

Tabla 2. Modelos reológicos usados para describir el flujo (adaptado de [158]).

Materiales sin esfuerzo de fluencia	
Ley de Newton	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
Ley de la potencia	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Materiales con esfuerzo de fluencia	
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$
Bingham modificado	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + c \dot{\gamma}^2$
Hershel – Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$
Casson	$\tau = \tau_0 + n_\infty \gamma + 2(\sqrt{\tau_0 n_\infty}) \sqrt{\dot{\gamma}}$
De Kee	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} e^{-a \dot{\gamma}}$
Yahia - Khayat	$\tau = \tau_0 + 2(\sqrt{\tau_0 n_\infty}) \sqrt{\dot{\gamma} e^{-a \dot{\gamma}}}$
Dónde:	
τ = Esfuerzo cortante (Pa)	τ_0 = Esfuerzo de fluencia (Pa)
η = Viscosidad (Pa.s)	μ_p = Viscosidad plástica (Pa.s)
$\dot{\gamma}$ = Rapidez de deformación (s ⁻¹)	c = Término de segundo orden
K = Consistencia	a = Parámetro dependiente del
n = Potencia que representa la desviación respecto de un fluido newtoniano	n_∞ = tiempo Viscosidad aparente a una rapidez de deformación muy elevada

Un mayor número de conexiones interparticulares asocian un incremento en la viscosidad aparente del material y para iniciar el flujo, la estructuración de

las partículas debe romperse, disminuyendo la viscosidad [164,165]. Una vez excedido el τ_0 estático, el τ_0 dinámico es el esfuerzo mínimo necesario que debe mantenerse para que el material continúe fluyendo. Por lo tanto, el MB tiene una relación lineal entre el esfuerzo de corte (τ) y la tasa de deformación por cortante ($\dot{\gamma}$) como se describe en la Ec. 3 [49], [55], [56], [57] :

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde τ_0 es el límite elástico (Pa) y μ es la viscosidad plástica (Pa·s). Esta expresión es la más simple para fluidos no newtonianos, sin embargo, la adición de aditivos en las mezclas cementantes puede conducir a la desviación de una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte. En consecuencia, se propuso el MBm de la Ec. 4 [1], [54]:

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} + c\dot{\gamma} \quad \text{Ec. 4}$$

En comparación con el MB, el MBm introdujo un término cuadrático relacionado τ_0 con la velocidad de corte y su coeficiente c , el cual es la constante pseudoplástica. Feys y col. [137] aplicó el índice reológico c/μ para representar el comportamiento no lineal del fluido que sufre adelgazamiento por cortante cuando $c/\mu < 0$, así como el espesamiento por cortante cuando $c/\mu > 0$.

Por otra parte, el MH-B fue propuesto conforme la Ec. 5 [54]:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Ec. 5}$$

donde K es el coeficiente de consistencia y n es el índice de fluidez que representa el grado de desviación del comportamiento reológico con respecto del fluido de Newton [166]. En este caso, el fluido exhibe un comportamiento de

adelgazamiento por cortante cuando $n < 1$ y se produce un espesamiento por cortante en el caso de $n > 1$ [157,167].

Cabe mencionar que se ha reportado que el MB, el MBm y el MH-B también describen el comportamiento reológico de los CAA, aunque hay algunas diferencias para ciertos sistemas [138,168,169]. Por ejemplo, el MB se recomienda para describir el comportamiento de las pastas de CAA activados con NaOH, mientras que el MH-B se adapta mejor al comportamiento de las pastas de CAA activados con SS [170-173]. Así, cuando se agregan silicatos activos en suspensiones de precursores ricos en calcio como la EAH, ocurre una formación rápida de un gel C(N)-A-S-H y N-A-S-H, haciendo que la reacción de activación alcalina sea más complicada [174]. Esto es porque el gel C(N)-A-S-H puede destruirse y reestructurarse mediante un esfuerzo de corte posterior, lo que lleva a una desviación del MB [175].

En general, la alcalinidad de los activadores alcalinos controla el comportamiento de disolución de las partículas precursoras, siendo los cationes alcalinos los que equilibran la carga de los sistemas. Además, el estado de polimerización y la adsorción en la superficie de los precursores, específicamente las especies de silicatos que son los grupos aniónicos del sistema en disolución influyen en la interacción de las partículas en estado fresco de las mezclas cementantes [138,168,169]. Por lo tanto, se puede decir que estos mecanismos determinan los efectos de los activadores sobre el comportamiento reológico del CAA. No obstante, agregar aditivos o adiciones puede cambiar las interacciones entre las partículas y el comportamiento reológico de las pastas de CAA activados con SS, ajustándose al MB [176]. Además, el MB parece adaptarse tanto al comportamiento de morteros como concretos de CAA activados con NaOH o SS, en similitud con el CP [177]. Otros reportes también mencionaron que el MB y el MH-B se usaron para describir los sistemas de CAA activados asociados con Na_2CO_3 .

Por otra parte, el MBm describe el comportamiento no lineal correspondiente con la desviación del MB, pero también evita un parámetro de dimensión variable como en el MH-B, funcionando sin una limitación matemática en la región de baja velocidad de corte [156,178]. Sin embargo, no es común utilizarlo para describir el comportamiento reológico de los CAA y su aplicabilidad en diferentes sistemas aún requiere estudios adicionales.

Además de los activadores utilizados, el origen y la composición de los aluminosilicatos relacionados con los precursores también tienen un gran impacto en el comportamiento reológico de las mezclas cementantes [122]. Generalmente, los CAA-MC muestran una mayor viscosidad y un límite elástico aparente debido a que las partículas de MC tienen forma de placas [178,179], por lo que requieren de activadores específicos y una cantidad de agua suficiente para garantizar una buena trabajabilidad [180]. Por ejemplo, al comenzar la disolución de las pastas de CAA-MC activados con SS, la formación de un gel con $Si/Al < 4.5$ se explica por la evolución del módulo de almacenamiento en lugar de las interacciones coloidales [170,181,182].

Todo lo anterior obedece a la composición química de la mezcla, ya que la utilización de precursores ricos en Ca podría cambiar drásticamente la estructura química del sistema en disolución y las interacciones coloidales entre granos también podrían mejorar como resultado del equilibrio de las cargas existentes [183,176,184]. Cabe mencionar que las pastas de CAA de CV y EAH se comportaron conforme al MB y al MH-B, respectivamente [171-173,175,185-188]. Además, la tixotropía se vio significativamente afectada por la combinación de CV con EAH en las mezclas, aunque existen discrepancias en cuanto al grado de influencia de cada material [187].

Todos los comportamientos reológicos previamente descritos no pueden separarse de la influencia de otras variables como el tamaño de partícula, el comportamiento de la mezcla durante la disolución, la reactividad de partículas de los precursores y los geles precipitados iniciales. No obstante, un factor fundamental para las tintas de impresión 3D está relacionado con el uso de aditivos químicos para lograr las propiedades requeridas de estas mezclas especializadas. Por lo tanto, se debe resaltar que actualmente no existen reportes de aditivos que puedan utilizarse para modificar las propiedades reológicas o de printabilidad de los CAA-PCMC. Esto centra la atención del efecto de los activadores alcalinos en términos de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para modular el comportamiento reológico de los CAA, lo cual se explora con un mayor detalle en la siguiente sección.

3.5.3. Efecto de los activadores alcalinos sobre la reología de los CAA.

La naturaleza química y la dosificación de la solución alcalina afectan el proceso de reacción, la microestructura y las propiedades de los CAA [189-192], por lo tanto, el activador también influye en su comportamiento reológico. Según Glukhovsky [193,194], los activadores alcalinos pueden clasificarse en seis categorías conforme a su composición química: (i) álcalis cáusticos, (ii) sales de ácidos débiles no silicatadas, (iii) silicatos, (iv) aluminatos, (v) aluminosilicatos y (vi) sales de ácidos fuertes no silicatadas. De los cuales, los activadores elaborados con base en el sodio son los más disponibles y económicamente rentables, p.ej., el $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, el NaOH , el Na_2CO_3 , el Na_2SO_4 , así como las mezclas de estos.

Así, el efecto de las combinaciones de NaOH y SS ha sido estudiado para diferentes precursores y propiedades reológicas. Por ejemplo, el efecto de estos activadores sobre el módulo de almacenamiento (G') de los CAA se muestran en la Figura 12 [174], el cual es un indicativo de la capacidad de almacenar energía de deformación la mezcla. Un valor alto de G' sugiere un comportamiento más sólido o elástico, por lo que monitorear la evolución en el estado fresco de esta propiedad permite prever y controlar el momento óptimo para la colocación y manejo de las mezclas, garantizando que no exista demasiada rigidez que dificulte su trabajabilidad, compactabilidad, bombeabilidad o extrudabilidad.

Los resultados de la Figura 12 sugieren que es posible aumentar el G' conforme la cantidad de NaOH es mayor o prolongar el tiempo en el cual la mezcla permanece fluida conforme se aumenta el SS. Por lo tanto, Dai y col. [195] demostraron que una baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0 y 0.4 y una alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.4 y 1.4 en la evolución de la formación de estructura química fue diferentes.

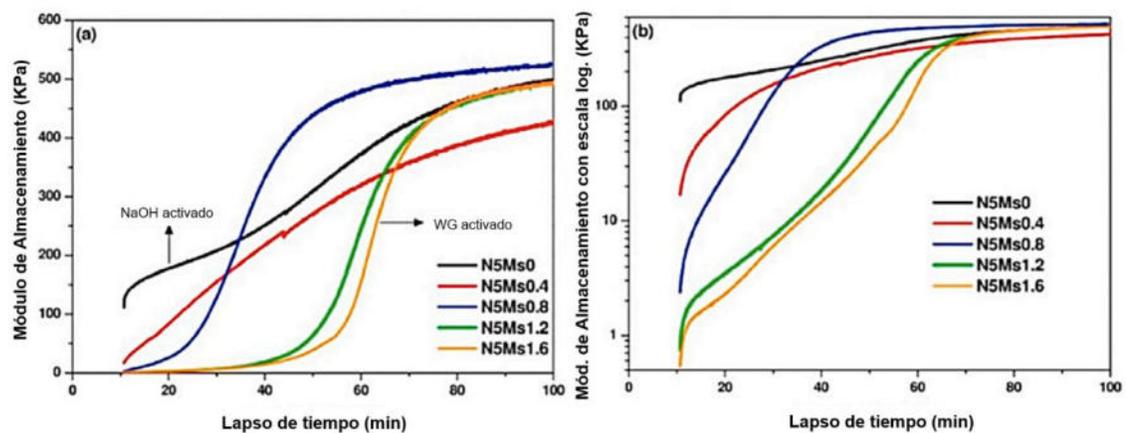


Figura 12. Efecto de la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la evolución del módulo de almacenamiento en (a) escala normal y (b) logarítmica de pastas de CAA elaborados con CV y EAH, utilizando un ensayo de corte oscilatorio de pequeña amplitud a una deformación del 0.005% y frecuencia de 1 Hz (adaptado de [174]).

Es decir, las mezclas con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ más baja presentaron un G' inicial más alto y, posteriormente, la tasa de formación de la estructura aumentó lentamente; mientras que una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alta resultó en un retraso en la formación de la estructura química, seguido de un rápido aumento en la formación [195]. Asimismo, una baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró una mayor alcalinidad que promovió la disolución y precipitación temprana de las mezclas, incrementando el G' inicial.

La relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se puede reducir con la adición de NaOH , lo cual puede elevar el valor de pH de la solución alcalina, afectando la distribución de los iones y, por lo tanto, modificando las interacciones entre las partículas en suspensión de las cuales dependen las propiedades reológicas de los CAA. Esto está directamente relacionado con los cambios en la viscosidad de la solución alcalina [196]. Por otro lado, Mehdizadeh y Kani [154] encontraron que el límite elástico de CAA disminuyó conforme el SS aumentó para una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.0, lo cual se debió al efecto plastificante de los silicatos. Sin embargo, los cambios en las relaciones molar mostraron un efecto insignificante en el adelgazamiento por cortante. Cabe mencionar que se reportaron resultados similares en pastas CAA de EAH usadas para impresión 3D, ya que el aumento de las relaciones molares disminuyó el límite elástico y su tasa de espesamiento, así como la viscosidad plástica.

Para la impresión 3D de concreto de CAA de EAH, la disminución de las relaciones molares es más favorable para obtener una tixotropía satisfactoria, garantizando la estabilidad entre las capas [154]. Asimismo, el aumento del SS incrementó la viscosidad aparente y el límite elástico de los CAA de CV, de MC y de EAH con MC [114,121], hasta un cierto límite en las relaciones molares, sugiriendo un punto óptimo y un comportamiento no-lineal [197]. Cabe mencionar que este efecto fue más pronunciado en las mezclas con mayor contenido de MC, siendo una alta viscosidad un efecto típico de las mezclas de CAA-MC. En

pastas de CAA de EAH con CV (CV:EAH= 5:5), el límite elástico, la tixotropía y la viscosidad plástica disminuyeron con el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, respectivamente [174]. Esto podría atribuirse a la alta alcalinidad y el grado de ionización en las suspensiones con una menor relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ cercana a 1.4, así como a la alta relación líquidos/sólidos, promoviendo la disolución y polimerización de la mezcla que aumentaron la viscosidad (Figura 13).

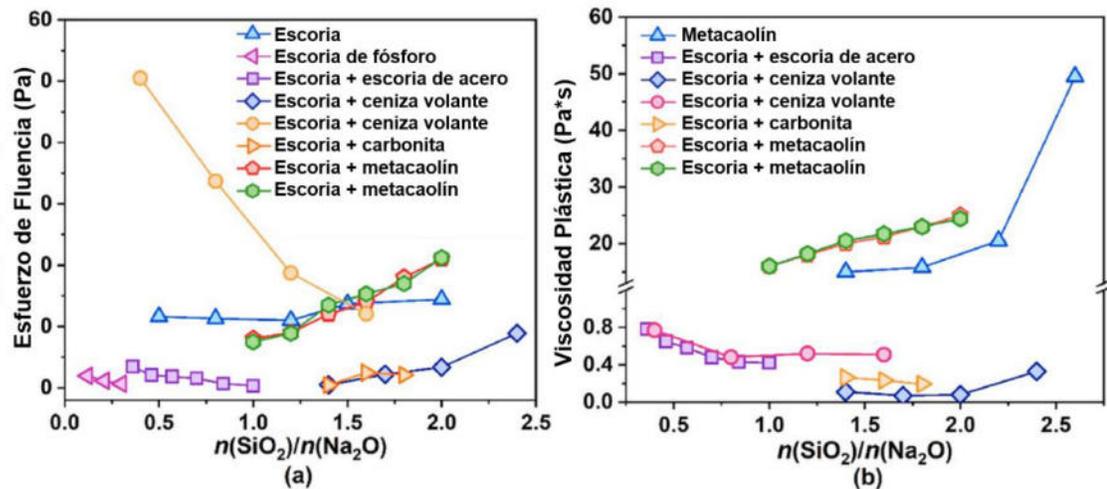


Figura 13. Efecto de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del activador de silicato de sodio sobre (a) el límite elástico y (b) la viscosidad plástica de los CAA elaborados con diferentes precursores (adaptado de [174]).

En general, el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ hasta un valor de 1.2 es útil para reducir el límite elástico gracias a un efecto plastificante y un grado de ionización relativamente alto. Sin embargo, un módulo más alto no parece conducir a la reducción del límite elástico (Fig. 13a). Se ha demostrado que el aumento de las fuerzas ion-dipolo relacionado con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ suficientemente alta, induce más complejos coloidales de silicatos en la solución alcalina que aumentan el grado de polimerización. Además, se debe considerar el efecto en la reología de los CAA que contienen calcio de los primeros geles de

C-A-S H asociados con iones de Ca^{2+} y especies de silicato [186]. El $[\text{SiO}_4]^{4-}$ más activo inducido por una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ más alta reacciona con los iones de Ca^{2+} disueltos, produciendo más productos de reacción. Por lo tanto, la viscosidad de la suspensión aumenta y la estructura química de los silicatos altamente polimerizados es más compleja y no es fácil de dañar por esfuerzos de corte [186].

Por otro lado, la viscosidad del fluido intersticial ocasionado por los silicatos tiene un impacto inmediato durante la polimerización, ya que la viscosidad plástica normalmente aumentaría con la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ debido a más grupos coloidales (Figura 13b). Cabe señalar que la viscosidad plástica está relacionada con la fricción interna entre las partículas en suspensión, dependiendo de la relación líquido/sólido y la estructura química del gel [174].

3.6. Diseño y optimización de los CAA-MCPC para su impresión 3D mediante métodos estadísticos.

Existen pocos reportes acerca del diseño y optimización de los CAA utilizados para impresión 3D, destacando los siguientes:

- a) Para morteros de CAA de CV, se encontró que incrementar la relación líquidos/cementante hasta 0.5 aumentó el tiempo de fraguado de la tinta cementante, siendo la proporción CV:arena de 1.65 la que presentó el menor tiempo de fraguado, una máxima resistencia de 23.9 MPa, una fluidez entre 100-105% sin sangrado, usando 11 mm de altura de capa, 150 mm/s de velocidad de impresión y 3 min para la

deposición entre capas. En esta investigación no hubo un diseño experimental establecido, por lo cual la optimización se basó sólo en encontrar los parámetros de impresión de la tinta [88].

- b) Para CAA de CV y de MK se confirmó que la resistencia de compresión y al congelamiento se maximizó con el aumento de la relación líquido/sólido= 0.3, siendo esta tendencia más pronunciada para las últimas. No obstante, la investigación no presentó un diseño de experimentos establecido y los parámetros óptimos se obtuvieron como los mejores resultados encontrados [95].
- c) Para morteros de CAA-MK activados con silicato de K y adicionados con tierra y arena locales, la optimización de la tinta cementante se realizó considerando el análisis de ciclo de vida y la resistencia de compresión, es decir, sólo se determinó la mezcla con la mayor resistencia y el menor impacto ambiental en términos del cambio climático, la acidificación de la tierra y el agua, la ecotoxicidad del agua, el efecto cancerígeno, la radiación ionizante, los efectos respiratorios, entre otros factores [96].
- d) Para CAA de una combinación de EAH:CV:HS= 3:1:0.5 activado con SS en polvo, se obtuvo que la tinta óptima requirió 8% de activador y una relación líquido/sólido= 0.33. Los filamentos fueron impresos en 3D exitosamente mediante un diámetro de boquilla de 1.65 mm, usando una presión y velocidad de extrusión de 70-90 kPa y 25 mm/s, alcanzando una resistencia de compresión de 50 MPa a los 21 días. En este caso, la optimización de la formulación se logró seleccionando los factores de la cantidad de activador y de la relación líquido/sólido que presentaron la mejor resistencia y calidad de filamento después de la extrusión [97].
- e) Para un mortero de CAA de EAH activado con SS, se evaluó el efecto de carboximetilalmidón de sodio como un AMV, mostrando que entre 4%-6% se alcanzó una viscosidad plástica de 10.08-10.42 Pa-s y un

esfuerzo de cedencia de 32.53-66.71 Pa, logrando una buena calidad de extrusión. La optimización del proceso de impresión en 3D consistió en seleccionar la mezcla con los mejores resultados para el tiempo de fraguado, la capacidad de retención de agua, las propiedades reológicas y mecánicas [98].

- f) Para morteros de CAA de CV/EAH= 3, se evaluó el efecto de las soluciones alcalinas a base de hidróxido y silicato de Na o de K sobre la trabajabilidad, la retención de la forma y el desempeño mecánico de los elementos impresos en 3D. Las tintas óptimas elaboradas con base en los activadores de Na se seleccionaron mediante los mejores resultados obtenidos, alcanzando una resistencia de unión de capas de 2.7 MPa, una resistencia de flexión de 6.3-7.1 MPa y una resistencia de compresión de 19.8-34.0 MPa a los 28 días de curado [198].
- g) Para morteros de CAA usando como precursores y agregados a los desechos de construcción y demolición, así como NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como activadores alcalinos, se investigó la influencia de la velocidad de impresión y el diámetro de la boquilla en la edificabilidad de las estructuras impresas en 3D. Aunque este trabajo no llevó a cabo una optimización, resaltó por haber integrado un modelamiento numérico de la edificabilidad mediante elementos finitos con el fin de predecir el colapso del elemento impreso en 3D debido a la acumulación de las capas depositadas. El modelo se alimentó con parámetros de entrada relacionados con las propiedades de los materiales empleados, como la resistencia de compresión, el coeficiente de Poisson, el módulo de Young, entre otros. Como resultado, el modelo capturó la tendencia de la edificabilidad, pero con un alto error para la predicción de la falla del 32%-45% [94].

De los trabajos anteriores se puede concluir que la activación alcalina de los precursores durante la elaboración de los CAA puede promover un mayor

control del diseño en comparación de las tintas de CP, esto con el fin de alcanzar las propiedades reológicas, de printabilidad y mecánicas óptimas [97]. No obstante, para garantizar resultados óptimos de las impresiones en 3D y un uso eficiente de los recursos, la modelación, predicción y simulación es imperativa para determinar el comportamiento de los elementos impresos e identificar posibles fallas en el proceso de impresión 3D de manera prematura.

A pesar de que la importancia de esta modelación es reconocida, el impacto de los diferentes factores (materiales, aditivos, parámetros de impresión, etc.) en los modelos numéricos sigue siendo un área inexplorada [94]. Esto se demostró ya que la mayoría de las investigaciones reportadas como estudios de optimización [88,94-98,198,199] no se basan en el modelamiento estadístico, sino que aplicaron el criterio de encontrar el mejor resultado mediante el análisis de los datos obtenidos de un diseño o cuasidiseño experimental, mientras que la investigación basada en modelamiento numérico [94] presentó errores de predicción del 32%-45% al no integrar métodos estadísticos que redujeran la variabilidad de los resultados durante la simulación y predicción de las propiedades evaluadas.

En cuanto a los CAA-MCPC, existen reportes acerca del diseño eficiente y la optimización mediante métodos estadísticos para mezclas convencionales, pero no hay reportes relacionados con impresión 3D. No obstante, el uso del MRS para optimizar y predecir la RC de los CAA-MCPC fue adecuado conforme a un $R^2 > 90\%$, esto incluso en conjunto con otras variables como la eficiencia energética, las emisiones de CO₂ y los costos de producción. Asimismo, el MRS ha sido utilizado para modelar y optimizar las propiedades reológicas en otros materiales impresos en 3D elaborados con base en CP ($R^2 > 70\%$) [200,201], por lo tanto, se puede esperar que esta metodología sea útil para modelar las tintas elaboradas con base en los CAA.

El MSR se basa en el modelamiento de las variables de respuesta mediante regresiones cuadráticas conforme la Ec. 6:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_1^2 + \beta_3 x_2 + \beta_4 x_2^2 + \dots + \beta_{10} x_5^2 + \beta_{11} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1 x_3 + \dots + \beta_{20} x_4 x_5 \quad \text{Ec. 6}$$

donde y es la variable de respuesta de la resistencia de compresión, x_1, x_2, \dots, x_5 son los factores (p.ej., el %PC, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{20}$ son coeficientes obtenidos a partir del modelo de regresión.

Con respecto del procedimiento de optimización de la variable de respuesta, es común utilizar la función de deseabilidad para determinar el grado de satisfacción de los valores o soluciones obtenidas para los factores (p.ej., al maximizar el valor de la RC, minimizando la cantidad de activadores alcalinos), lo cual se evalúa con base en un valor objetivo para la(s) variable(s) de respuesta. Si la variable de respuesta no puede cumplir el requisito especificado, la deseabilidad d_i tiende a cero, pero si el resultado de la optimización se aproxima al cumplimiento de la especificación solicitada, d_i es cercano a 1 [4,102].

La función de deseabilidad se muestra en la Ec. 7:

$$d_i(Y_i) = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ \frac{Y_i - L_i}{T_i - L_i} \\ 1 \end{array} \right\}$$

$$d_i = 0 \text{ si } Y_i < L_i; \quad d_i = 0 - 1 \text{ si } L_i \leq Y_i \leq T_i; \quad d_i = 1 \text{ si } Y_i > T_i \quad \text{Ec.7}$$

donde L_i representa el límite inferior (definido por el investigador) y T_i representa el valor objetivo de la variable de respuesta, siendo aceptable un valor igual o mayor que T_i , mientras que un valor menor que L_i es inaceptable.

3.7. Justificación.

La impresión 3D es una opción de construcción sostenible para las mezclas cementantes de cualquier origen que promueve la optimización en el uso de recursos y la reducción del impacto ambiental [1,6]. Por lo tanto, el principal interés acerca de la impresión 3D desde un punto de vista industrial deriva de sus ventajas ya que en comparación con los métodos tradicionales de construcción, permite: (a) la construcción de vivienda a bajo costo y un tiempo de construcción de hasta 24 h [106]; (b) la fabricación de estructuras complejas de manera más eficiente [202-204]; (c) la posibilidad de construir in-situ sin emplear moldes o cimbras, reduciendo así los residuos generados [104]; (d) el aprovechamiento de una variedad de materiales para la elaboración de las tintas cementantes, incluyendo desechos industriales, entre otros.

Todo lo anterior posiciona a la impresión 3D como una de las alternativas más sostenibles en términos de economía circular, por lo que su investigación e implementación a un nivel industrial se encuentra en auge en países desarrollados como EUA, España, Alemania, etc. [1,65,67-69,71,74]. No obstante, cabe mencionar que la impresión 3D requiere de tintas cementantes especializadas con respecto de sus propiedades en estado fresco y en estado endurecido.

Por el otro lado, los CAA-MKPC son una alternativa que reduce las emisiones de CO₂, energía y costos relacionados con el proceso de producción en comparación con el CP [109,205]. Sin embargo, la utilización de estos materiales en el sector de la construcción es aún limitada debido a la falta de conocimiento y control acerca del comportamiento reológico de las pastas

cementantes, lo cual se requiere para establecer los fundamentos que permitan escalar hacia el estudio de morteros y concretos posteriormente. Esto resulta relevante debido a que la optimización de la consistencia y trabajabilidad de las mezclas es imprescindible para determinar su aplicabilidad industrial en cualquier área del sector de la construcción, ya sea en impresión en 3D, colado en sitio, prefabricados, paneles, etc. [205,206]. Lo anterior permite establecer las bases de diseño y optimización de las tintas de CAA-MCPC para la fabricación de elementos impresión 3D desde la escala de laboratorio hasta la fase industrial.

Asimismo, es normal ajustar las propiedades reológicas y de printabilidad mediante aditivos químicos durante la impresión 3D de mezclas con base en el CP [14,53,58,65], pero actualmente se desconoce tanto el comportamiento reológico como los aditivos que pueden ser adecuados para los CAA-MCPC debido a las diferencias en la composición química en comparación con las mezclas de CP. Por lo tanto, para optimizar el comportamiento reológico y de printabilidad de los CAA-MCPC, es necesario conocer el efecto de las relaciones molares sobre la viscosidad, la tixotropía, la fluidez y la tasa de estructuración para impresión 3D, ya que la concentración de los silicatos y los aluminatos determina las propiedades físicas y químicas de la pasta cementante [196,200,201].

Por otro lado, no existe una metodología de diseño y optimización para desarrollar tintas de impresión 3D elaboradas con los CAA-MCPC. No obstante, está reportado el diseño eficiente de pastas cementantes de CAA-MCPC, considerando la optimización multivariable de la resistencia de compresión y/o las propiedades de sostenibilidad (emisiones de CO₂, energía y costo de producción) [4,5]. Lo anterior se realizó con base en el MSR, siendo el análisis y modelamiento estadístico la manera confiable y robusta de optimizar múltiples variables considerando la variabilidad, aleatoriedad y el error experimental de los procesos [93]. Asimismo, se ha utilizado el modelamiento por el MSR para

modelar las variables reológicas, de printabilidad y de resistencia de compresión para tintas cementantes con base en CP [201], siendo adecuado para analizar la tendencia de estas variables, además de ser relativamente sencillo, efectivo y preciso en comparación con otras herramientas de análisis (p.ej., machine learning, elementos finitos, etc. [88,94-98,198,199,207]), pero no existe reporte de lo propio en CAA-MCPC.

En consecuencia, esta investigación se centró en estudiar el diseño y optimización de los CAA-MCPC usando el MSR para lograr un tinta cementante a escala de laboratorio con potencial de escalabilidad en impresión en 3D, evaluando las propiedades clave del comportamiento reológico y de printabilidad, sin dejar de lado las propiedades en estado endurecido tales como la resistencia de compresión, todo lo cual promueve la construcción sostenible en la región conforme a los principios de la economía circular.

3.7.1. Alcance del proyecto

En general, el presente proyecto evaluó la influencia de la composición química de una pasta de CAA-MCPC activada mediante SS e NaOH, esto con el objetivo de estudiar su comportamiento reológico y adaptarlo a un proceso de extrusión y deposición para impresión en 3D. Es decir, la dosificación de las pastas se ajustó mediante la variación de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, logrando un control de su comportamiento reológico en estado fresco y tal que permitió la capacidad de extrusión y de conservar su forma durante la deposición en un proceso de impresión 3D.

La metodología empleada se basó en el análisis y diseño de experimentos factorial y modelamiento mediante el MSR para cuantificar la influencia que tiene la variables de la composición química sobre la reología de la pasta y encontrar los factores que promueven su adecuada impresión en 3D. Cabe mencionar que algunas de las propiedades de printabilidad se determinaron mediante pruebas empíricas utilizando extrusores de pistón tipo jeringa, lo cual es el sistema de extrusión de la impresora 3D empleada, mientras que la fluidez se determinó conforme la normativa ASTM-C1437/ASTM-C230 [124,126].

Además, se determinaron los parámetros reológicos de una pasta printable, es decir, la tinta con capacidad de extruirse y depositarse adecuadamente sin perder su forma o llegar al colapso [128]. Asimismo, se realizó una optimización multivariable de las propiedades de la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de flujo y la resistencia a la compresión para encontrar la pasta más adecuada para imprimir en 3D, tomando como prioridad la edificabilidad o la resistencia. Con esta investigación se espera contribuir a los retos que supone la introducción de la tecnología de impresión 3D en México.

3.8. Hipótesis y objetivos.

Hipótesis

Mediante la variación de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, será posible optimizar las propiedades de la fluidez, la extrusión, la constructibilidad, el tiempo de flujo y la resistencia a la compresión, para lograr la impresión 3D de una pasta de CAA-MCPC.

Objetivo general

Optimizar una pasta de CAA-MCPC en términos de la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de flujo y la resistencia a la compresión para lograr una impresión en 3D adecuada, esto con base en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Objetivos específicos

- Determinar una metodología de diseño de mezcla para pastas de CAA-MCPC utilizable en impresión en 3D.
- Evaluar el efecto de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre las propiedades de printabilidad y resistencia de compresión de las pastas de CAA-MCPC para determinar las pastas printables en 3D.
- Evaluar las propiedades reológicas de la pasta de CAA-MCPC printable en 3D con el fin de relacionarlas con las propiedades de printabilidad, fluidez y resistencia de compresión.
- Optimizar mediante modelamiento estadístico por el MSR las propiedades de fluidez, extrusión, tiempo de flujo, edificabilidad y resistencia de compresión de la pasta de CAA-MCPC para impresión en 3D.
- Elaborar un prototipo impreso en 3D mediante la tinta de CAA-MCPC optimizada.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La Figura 14 muestra la metodología experimental que se llevó a cabo para la realización del presente proyecto de investigación, el cual consta de ocho etapas: (1) el acondicionamiento de materias primas, (2) el diseño experimental, (3) la caracterización de las materias primas, (4) el diseño de mezclas y elaboración de las tintas de impresión 3D, (5) las pruebas de printabilidad y resistencia, (6) la caracterización reológica de la mezcla printable, (7) la optimización multivariable de las tintas de CAA-MCPC, y (8) la elaboración de un prototipo impreso en 3D. De este modo, el proyecto de investigación se resume en tres fases: la primera fase consta de las etapas (1) – (5) y tuvo como objetivo determinar la metodología para el diseño de mezcla de los CAA-MCPC; la segunda fase abarcó las etapas (6) y (7) con el objetivo de evaluar las propiedades de interés de las mezclas de CAA-MCPC; la tercera fase incluyó las etapas (8) y (9), con el objetivo de modelar, optimizar y corroborar experimentalmente la efectividad de la optimización de los CAA-MCPC para impresión 3D.

Por lo tanto, la metodología experimental fue desarrollada para diseñar y optimizar una tinta de CAA-MCPC con base en el efecto de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre las propiedades en estado fresco (fluidez, extrudabilidad, edificabilidad, tiempo de flujo) y endurecido (resistencia de compresión), la cual incluyó la caracterización de las propiedades reológicas (viscosidad, esfuerzo de corte, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida)

de la tinta printable optimizada. A continuación, se describen las 8 etapas de la metodología experimental.

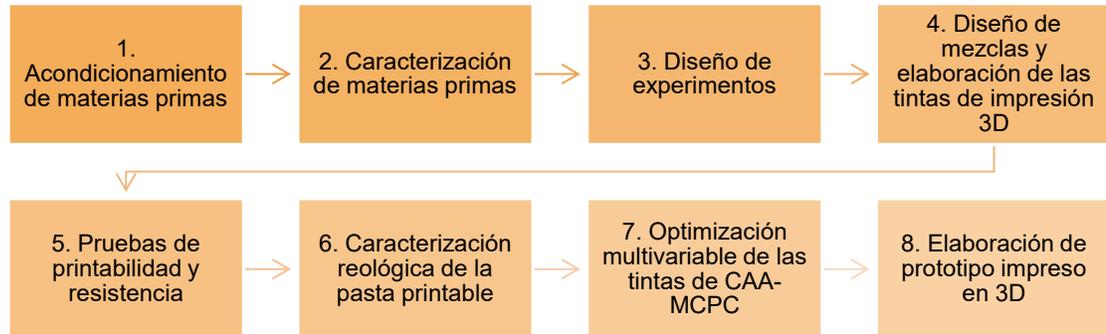


Figura 14. *Flujograma de la metodología experimental.*

4.1. Acondicionamiento de las materias primas.

Los precursores utilizados fueron el MC y la PC. El MC se obtuvo a partir de la calcinación de caolín a una temperatura de 750°C por 4 horas conforme a lo reportado por [15]. Cabe mencionar que el caolín comercial utilizado fue obtenido de la región y presentó una mediana del tamaño de partícula (D_{50}) cercana a 6.19 μm con un 10% menor que 2 μm . La PC fue obtenida a partir de grava comercial de la región con un T.M.A. de $\frac{3}{4}$ ", la cual fue pulverizada mediante un molino de bolas hasta alcanzar una mediana del tamaño de partícula (D_{50}) cercana a 29.2 μm con un 2.2% menor que 2 μm conforme a lo reportado por [5].

4.2. Caracterización de las materias primas.

Las propiedades físicas obtenidas para el MC y la PC fueron la densidad, las pérdidas por ignición (PI) y la distribución de tamaño de partícula (DTP); mientras que la composición química y las fases mineralógicas de los precursores se obtuvieron por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX) conforme se describe a continuación.

Densidad

La densidad del MC y la PC se determinó de acuerdo con los procedimientos de las normas ASTM-C128-07A [208], mediante el multiplicómetro marca Cuantachrome, modelo MVP-D160E (Figura 15).



Figura 15. Multiplicómetro marca Cuantachrome, modelo MVP-D160E.

Distribución de los tamaños de partícula

La DTP del MC y la PC se obtuvo por difracción de rayo láser con un equipo marca MICROTRAC modelo S3500 (Figura 16), utilizando alcohol isopropílico con grado de pureza de 99.9% en conjunto con ultrasonido, esto para dispersar los posibles flóculos de material y evitar que el equipo pudiera interpretarlos erróneamente como partículas de mayor tamaño.

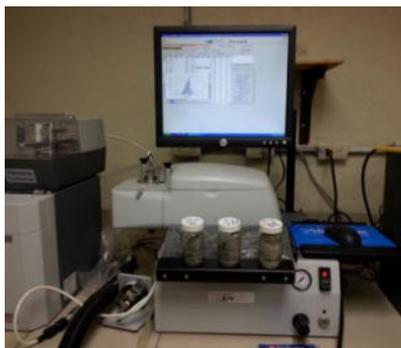


Figura 1 Analizador de DTP marca MICROTRAC modelo S3500.

Composición química

La composición química del MC y la PC se obtuvo mediante FRX, haciendo uso de un equipo marca PANalytical EPSILON 3XL y por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Jeol JSM-6510 LV mediante el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) tomando 30 puntos por medición con un

aumento inicial de 500x, un voltaje de operación de 20 kV, una distancia de trabajo y un tiempo de recolección de datos de 9.8-10 mm y 50 segundos por análisis, respectivamente [159,209].

Fases Mineralógicas

La determinación de las fases cristalinas del MC y la PC se determinaron mediante DRX utilizando un equipo PANalytical Empyrean (Figura 17), siendo la radiación de Cu con un $K_{\alpha}=1.542 \text{ \AA}$, el ángulo de barrido 2Θ de 7° a 60° , un tamaño de pase de 0.01° y el tiempo de conteo de 2 segundos/pase [210].



Figura 2 Analizador de ED-XRF PANalytical Epsilon 3-XL.

Pérdidas por ignición

Las PI del MC y la PC se realizaron mediante dos muestras representativas de 1 g de cada material, las cuales fueron secadas previamente a 105°C por 24 horas en crisoles de porcelana descubiertos. Así, las muestras se calentaron hasta 950°C por 2 horas y la PI se calculó de acuerdo con la norma ASTM-C114-00 [211]. Cabe mencionar que este procedimiento se utiliza para determinar la cantidad de materia orgánica (p.ej., residuos, compuestos volátiles o agua) presente en el material.

4.3. Diseño de experimentos.

Esta investigación se realizó con base en un diseño de experimentos factorial 4^2 , el cual permitió estudiar el efecto sobre las variables de respuesta de todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores para las corridas experimentales [93]. Por lo tanto, el diseño constó de dos factores de interés, A y B, cada uno con cuatro niveles, teniendo un total de 16 combinaciones o corridas. La Tabla 3 muestra el diseño factorial 4^2 , el cual consideró como factores la relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (niveles: 0.60, 0.94, 1.28 y 1.62) y de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (niveles: 3.00, 3.54, 4.08 y 4.62). Cabe mencionar que las variables de bloqueo fueron la cantidad de MC (MC= 20%), la cantidad de PC (PC= 80%) y la relación agua/cementantes ($a/cm= 0.23$).

Tabla 1. Matriz experimental del diseño factorial 4².

Mezcla	MC (%)	PC (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NaO ₂ /Al ₂ O ₃	a/cm
M0	20	80	3.54	0.94	0.23
M1	20	80	3.54	0.60	0.23
M2	20	80	3.54	1.28	0.23
M3	20	80	3.00	0.94	0.23
M4	20	80	4.08	0.94	0.23
M5	20	80	3.00	0.60	0.23
M6	20	80	3.00	1.28	0.23
M7	20	80	4.08	0.60	0.23
M8	20	80	4.08	1.28	0.23
M9	20	80	3.00	1.62	0.23
M10	20	80	3.54	1.62	0.23
M11	20	80	4.08	1.62	0.23
M12	20	80	4.62	0.60	0.23
M13	20	80	4.62	0.94	0.23
M14	20	80	4.62	1.28	0.23
M15	20	80	4.62	1.62	0.23

Por otro lado, las variables de respuesta evaluadas con este diseño experimental fueron la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de flujo y la resistencia de compresión. De este modo, la información generada por este diseño se utilizó para realizar el modelamiento estadístico y una optimización multivariable como se detallará en la sección 4.7. Asimismo, M0 representó la pasta de referencia, la cual se corresponde con la mezcla de CAA-MCPC optimizada con 80% de PC que alcanzó una reducción significativa de emisiones de CO₂, costo y energía de producción conforme a [5]. Cabe mencionar que se realizó una evaluación preliminar adicional acerca del efecto de la relación a/cm

(niveles: 0.23, 0.25 y 0.26) sobre la calidad de impresión con base en M0 con el objetivo de contribuir a futuros estudios.

4.4. Diseño de mezclas y elaboración de las probetas.

Con base en la revisión bibliográfica [5,106,107], se determinó el diseño de mezclas de los CAA-MCPC usando como mezcla de referencia a M0 con MC= 20%, PC= 80%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.54$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.94$ (Tabla 4). Considerando el contenido de SiO_2 , Al_2O_3 obtenido en la caracterización química del MC, las dosificaciones para el resto de las mezclas se determinaron ajustando las cantidades de SS e NaOH para empatar las relaciones molares del diseño de experimentos.

Tabla 4. Diseño de mezcla del CAA-MCPC de referencia con base en [5].

Mezcla	Matriz experimental				Composición en g/kg de pasta					a/cm
	PC (%)	MC (%)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	MC	PC	SS	NaOH	H ₂ O	
M0	80	20	0.94	3.54	147.8	591.2	103.84	13.23	103.68	0.23

MC: metacaolín; PC: piedra caliza; SS: silicato de sodio.

Con respecto de la elaboración de las tintas de impresión 3D (Figura 18), se consideró la metodología descrita en [115]: i) las soluciones alcalinas se prepararon y mantuvieron a una temperatura de 20 °C; ii) la elaboración de las mezclas se inició con la incorporación en seco de la PC y el MC en una mezcladora de laboratorio con un movimiento a 85 rpm por 30 segundos; iii) se agregó la solución alcalina para mezcla a 160 rpm por 14 minutos. Cabe

mencionar que la solución alcalina se realizó con base en NaOH, SS y agua destilada. El NaOH se utilizó en hojuelas con una pureza de 98% y una densidad de 2.13 g/cm^3 ; mientras que el SS estuvo compuesto por 29.85%SiO₂, 9.12%Na₂O y 61.03%H₂O, presentando una densidad de 1.41 g/cm^3 . La solución alcalina es preparó disolviendo los tres componentes en las cantidades adecuadas conforme a la relación molar y la relación agua-cementante definida en el diseño experimental, lo cual se realizó a temperatura ambiente mediante una agitación a 400 rpm.



Figura 18. *Elaboración de las mezclas de CAA-MCPC.*

4.5. Pruebas de printabilidad y resistencia

Para esta etapa de la metodología experimental, las pruebas realizadas a las mezclas de CAA-MCPC en estado fresco y endurecido se realizaron con la finalidad de modelar y optimizar las propiedades la fluidez, la extrudabilidad, la

edificabilidad, el tiempo de flujo y la resistencia de compresión, Estas pruebas se detallan a continuación buscando la mejor tinta para impresión 3D.

Fluidez

El porcentaje de fluidez fue obtenido mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM-C1437 [212] y en la norma ASTM-C230 [213] (Figura 19), para conocer los rangos de la fluidez que se puedan asociar con una printabilidad satisfactoria mediante el sistema de extrusión por jeringa usado en la impresora 3D.

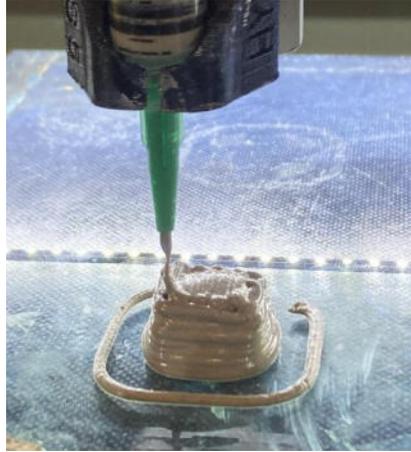


Figura 19. *Ensayo de fluidez de las tintas de CAA-MCPC.*

Extrudabilidad

Se define como la capacidad de extruir la mezcla, generando un filamento a través de la boquilla de la impresora, conservando las dimensiones requeridas y formando capas con una buena calidad de impresión, es decir, que los filamentos extruidos están libres de defectos tales como huecos y discontinuidades. Por lo tanto, la calidad de impresión se evaluó mediante observación visual y determinaciones cuantitativas, considerando un filamento de 30 cm de largo utilizando una impresora Hyrel 3D modelo Hydra 16 A. Así, las dimensiones del filamento extruido se determinaron a cada 10 cm y la prueba se consideró como “aceptable” si: i) las mediciones realizadas a cada 10 cm confirmaron que las dimensiones del filamento coinciden con el tamaño de la boquilla circular de 1.626 ± 0.5 mm de diámetro y, ii) la línea impresa estuvo completamente libre de defectos superficiales como huecos y discontinuidades [104,151].

Asimismo, la extrudabilidad de las tintas de CAA-MCPC consideró el uso de los dispositivos de tipo “jeringa” similares a los utilizados en la impresora 3D Hyrel de Hydra 16A. Esto con el objetivo de determinar si la tinta fue **extrudible** mediante la jeringa o si asoció problemas de la obstrucción en el cabezal de impresión. Adicionalmente, se evaluó la fuerza de extrusión requerida para que la tinta fuera **extrudible** mediante un dispositivo tipo “jeringa” (30 mL) similar a la empleada en la impresora 3D, lo cual se realizó considerando una celda de carga marca Shimadzu modelo AGX Plus a una velocidad de carga de 5 mm/min (Figura 20).



(a)



(b)

Figura 20. Prueba de extrudabilidad en una a) impresora 3D y b) una celda de carga.

Tiempo de flujo

El tiempo de flujo es evaluado durante la extrusión de la tinta, determinando el tiempo que la pasta es capaz de extruirse sin presentar un bloqueo, utilizando el dispositivo tipo “jeringa” de la impresora 3D con una capacidad de 30 mL (1Oz). Cabe mencionar que se obtuvo el tiempo de fraguado de la mezcla de referencia (M0) de acuerdo con la norma ASTM C191 [214], esto con el objetivo de conocer los límites para el tiempo de flujo. Por lo tanto, se obtuvo una muestra de M0, se colocó en un molde adecuado para la prueba y se evaluó mediante la Aguja de Vicat con diferentes intervalos de tiempo, dejando 5 mm de espaciamento entre cada medición.

Edificabilidad

La edificabilidad es la capacidad de la tinta para retener la forma después de ser extruída conforme se deposita capa sobre capa y sin que ocurra el colapso. Para evaluarla, se determinó el número de capas capaz de apilarse sin que se presentara una deformación notable de las capas inferiores (Figura 21), el cual es un método de evaluación propuesto por Kazemian y col. [139]. Para realizar esta prueba se imprimieron las pastas mediante la impresora 3D Hyrel 3D modelo Hydra 16A, considerando un modelo cúbico de 1.5 cm por lado que se muestra en la sección 4.8. La velocidad de impresión fue de 40 mm/s, empleando una boquilla de 1.626 mm de diámetro, utilizando el software Repetrel.

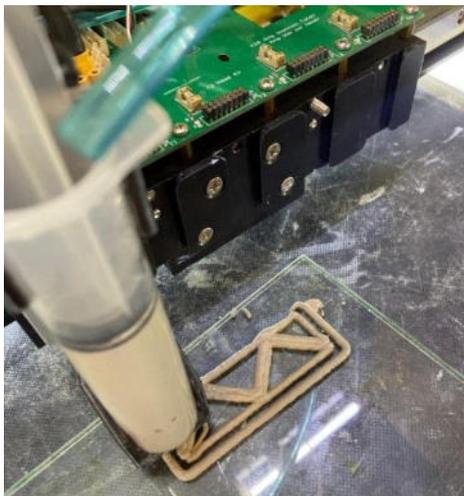


Figura 21. Prueba de edificabilidad.

Resistencia de compresión

La resistencia a la compresión de las tintas se determinó a los 28 días de acuerdo con la norma ASTM-C39 [215], utilizando cubos de 5x5x5 cm. Los ensayos se realizaron en una máquina universal marca Instron modelo 600dx a una velocidad de 90 kg/s (Figura 22). Cabe mencionar que los cubos se elaboraron mediante el procedimiento de mezclado descrito anteriormente, vertiendo las mezclas fueron vertidas en moldes de acero y siendo vibradas por 30 segundos para liberar las burbujas de aire.



Figura 22. Prueba de resistencia de compresión.

Asimismo, estas probetas fueron cubiertas con una película plástica y franelas húmedas para evitar las pérdidas de humedad debido a la evaporación superficial en la mezcla. Posteriormente, las probetas fueron almacenadas a una temperatura de 20 ± 3 °C por 24 horas para desmoldarse, cubrirse con una

película plástica y almacenarse, continuando con el proceso de curado a una temperatura de 20 ± 3 °C hasta el día del ensayo [5,106,107]. Como la resistencia de compresión se realizó en probetas coladas de manera convencional y no a partir de cubos impresos en 3D, ésta puede considerarse como la resistencia potencial de la tinta cementante.

4.6. Caracterización reológica de la pasta de CAA-MCPC printable.

Con base en las pruebas en estado fresco, se determinó la pasta de CAA-MCPC con el mejor comportamiento en términos de las propiedades de printabilidad (fluidez, extrudabilidad, edificabilidad y tiempo de flujo), la cual se consideró como una pasta representativa de una tinta imprimible en 3D en la presente investigación con el objetivo de evaluar sus propiedades reológicas. La metodología utilizada para evaluar la reología de esta pasta se basó en la obtención del esfuerzo de corte y viscosidad en función de la velocidad de corte, así como el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida en función del tiempo.

En general, las mediciones reológicas se realizaron mediante un reómetro de deformación controlada AR-G2 de TA Instruments (Figura 23), usando un gap de 1 mm [216], una temperatura de medición de 23°C y un pre-corte previo a todas las mediciones con la finalidad de que todos los experimentos se encuentren en las mismas condiciones iniciales. Este pre-corte fue de 100 s^{-1} durante 1 minuto y de $\gamma = 200 \%$, $f = 1 \text{ Hz}$ durante 1 minuto para las evaluaciones reológicas rotacionales y oscilatorias, respectivamente.



Figura 23. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.

Curvas de flujo de la pasta de CAA-MCPC

Con la finalidad de determinar la influencia de la velocidad de corte en el esfuerzo de corte y la viscosidad, se realizaron barridos de corte [163,217]. Después del mezclado, se colocó una muestra en el plato inferior de medición, aplicándose una rampa de velocidades de corte que de 200 a 0.01 s^{-1} y fijando 5 puntos por cada 10^1 en la escala logarítmica. Consecuentemente, se calculó el esfuerzo requerido para cada velocidad y la viscosidad aparente.

Viscoelasticidad: reología oscilatoria de la pasta de CAA-MCPC

Para determinar la viscoelasticidad de las pastas de CAA-MCPC se empleó el siguiente un protocolo [197,218-221]:

- 1) Barridos de amplitud para determinar el régimen elástico, los cuales abarcaron de γ de $10^{-3}\%$ a $10^0\%$, usando una frecuencia de 1 Hz, así como de 4 a 5 puntos por cada intervalo de 10^1 .
- 2) Barridos de frecuencia para identificar las transiciones del material, los cuales se realizarán de 10^{-1} a 100 Hz, al valor límite de amplitud dentro del régimen elástico, determinado previamente.
- 3) Evolución de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida en el tiempo (G'') como una función del tiempo, a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud que se encuentre dentro del régimen elástico lineal (determinado en el barrido de amplitud). Esta evolución permite observar la evolución de la rigidez del sistema en el tiempo.

4.7. Optimización multivariable de las tintas de CAA-MCPC.

En general, se realizaron dos optimizaciones multivariable: 1) con el objetivo de obtener una tinta de CAA-MCPC maximizando simultáneamente la

edificabilidad, el tiempo de flujo y la extrudabilidad, para la fluidez objetivo que asoció una alta edificabilidad; 2) con el objetivo de obtener una tinta de CAA-MCPC maximizando simultáneamente la extrudabilidad, el tiempo de flujo, la edificabilidad y la resistencia de compresión. La primera optimización se realizó privilegiando la edificabilidad, sin importar si la resistencia alcanzó un valor potencial que se pueda asociar con aplicaciones estructurales, mientras que la segunda optimización buscó la tinta con la máxima resistencia potencial; además, los resultados obtenidos por las optimizaciones fueron corroborados experimentalmente. No obstante, cabe mencionar que la realización de la optimización multivariable requirió del análisis de las tendencias de las variables de respuesta de la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de flujo y la resistencia de compresión en función de los factores de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante el MSR, lo cual incluyó el análisis de la significancia y la jerarquía de los efectos principales y las interacciones de los factores mediante las gráficas de Pareto [93].

4.8. Elaboración de un prototipo impreso en 3D.

En este trabajo, se buscó elaborar dos tipos de modelos de impresión 3D, uno con un patrón de impresión prismático y uno en zigzag. Para llevar a cabo la impresión del prototipo utilizando la tinta optimizada en la impresora Hydra de Hyrel 16A, se indicaron los parámetros de la Tabla 5 en el software Repetrel. Previo al proceso de impresión se debe cargar en el software Repetrel el modelo a imprimir, el cual fue el prisma y el zigzag que se muestra en la Figura 24 para la presente investigación.

Tabla 5. Parámetros utilizados en la impresora 3D.

Parámetro	Condición
Layer Height	1.75 mm
First layer height	1.75 mm
Vertical shells (perimeters)	1 minimun
Horizontal shells (solid layers)	Top 2 and bottom 2
Serarn position	Aligned
Fill density	100%
Fill patern	Rectilinear
Top/bottom fill patern	Rectilinear
Combine infill every	1 layer
Solid infill every	1 layer
Fill angle	90°
Solid infill threshold area	70 mm ²
Skirt Loops (minimun)	1
Distance from object	6 mm
Skirt height	1 layer
Minimun extrusión lenght	0 mm
Brim width	0 mm
Patterns spacing	2.5 mm
Interface layers	3 layers
Perimeters	4 mm/s
Small perimeters	4 mm/s
External perimeters	50%
Infill	4 mm/s
Solid infill	20 mm/s
Top solid infill	4 mm/s
Support material	4 mm/s
Bridges	4 mm/s
Gap fill	4 mm/s

Cabe mencionar que el modelo prismático fue de una longitud de 1.5 x 1.5 cm de base por 1 cm de altura, mientras que el elemento en zigzag fue de una longitud de 3.4 cm de ancho, 7.4 cm de largo y 1 cm de altura. Ambos modelos se presentan como una propuesta estándar para la comparación de pastas cementantes con el objetivo de evaluar su printabilidad. Mientras que la forma cúbica facilita la evaluación de la resistencia a la compresión en investigaciones futuras y su comparación con las probetas convencionales, el modelo en zigzag es un prototipo que representa una fracción de un elemento tipo muro comúnmente utilizado en la impresión en 3D [65].

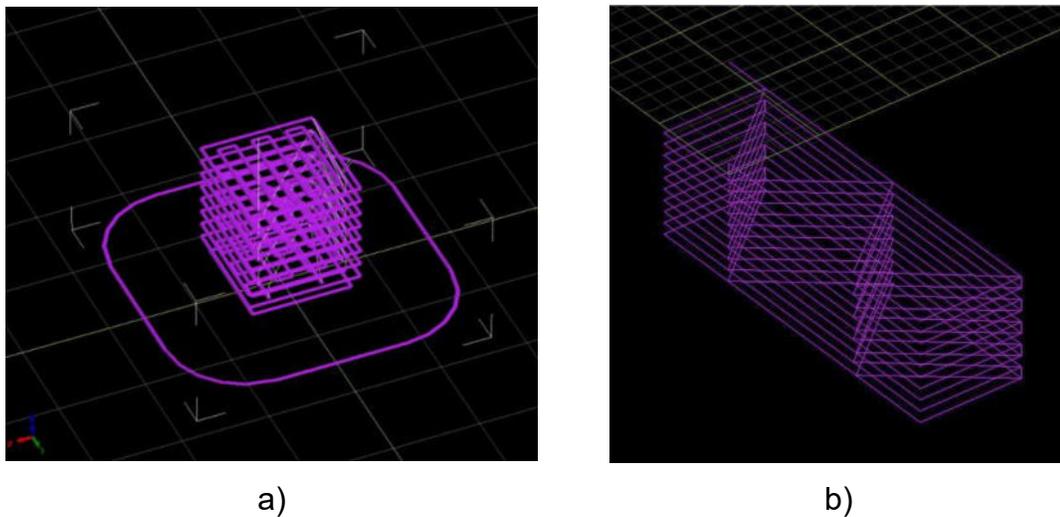


Figura 24. Modelo a) cúbico y b) en zigzag para impresión en 3D de la pasta de CAA-MCPC óptima, realizadas en el software Repetrel.

Además, dado que la construcción con impresión 3D implica capas de material depositadas una encima de la otra, es más adecuado utilizar probetas en forma de cubo o prisma (incluyendo el patrón en zigzag interior) para representar mejor la geometría de las estructuras impresas en 3D. Por otra parte, la geometría hueca de ambos modelos se eligió con el objetivo de facilitar la observación de la calidad de las capas impresas [53,90]. Para evaluar la calidad de las impresiones de los elementos elaborados con las tintas optimizadas de

CAA-MCPC se consideró la precisión dimensional, comparando las dimensiones de las piezas impresas con respecto del modelo solicitado a la impresora 3D.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Primera fase: Metodología para el diseño de mezcla de los CAA-MCPC para impresión 3D.

En general, la metodología de diseño de mezcla de los CAA-MCPC para impresión 3D consta de:

- a) La caracterización de los materiales, siendo necesario obtener como variables de control de los precursores la densidad, la distribución del tamaño de partícula y su morfología, mientras que la composición mineralógica y la composición química (incluyendo las pérdidas por ignición) de los precursores son necesarios para realizar la rutina de cálculo del diseño de mezcla.
- b) La rutina de cálculo del diseño de mezcla, considerando la composición química y mineralógica del MC, la cual se propuso con base en el método de compensación molar propuesto por [4], pero usando un %PC= 80% y acotando el diseño de mezcla mediante las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la Tabla 3. Cabe resaltar que la mezcla de referencia M0 fue la pasta con el %PC= 80%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 3.54$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3= 0.94$, la cual es la mezcla optimizada en términos de resistencia de compresión y las propiedades de sostenibilidad (emisiones de CO_2 , energía y costo de producción) [5].

5.1.1. Caracterización de los precursores.

La caracterización de los precursores se obtuvo para conocer las propiedades físicas y químicas relevantes para el cálculo del diseño de la mezcla de CAA-MCPC, proporcionando las variables de control de los materiales empleados para futuras investigaciones.

5.1.1.1. Variables de control: densidad, distribución de tamaño de partícula y morfología de los precursores.

Los resultados de la densidad, la mediana (D_{50}) y la media (D_{med}) del tamaño de partícula de los precursores se muestran en la Tabla 6. Por un lado, el MC presentó una densidad, una D_{50} y una D_{med} de 2.50 g/cm^3 , $4.86 \text{ }\mu\text{m}$ y $5.54 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que la PC alcanzó 2.67 g/cm^3 , $24.09 \text{ }\mu\text{m}$ y $51.94 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. En los reportes anteriores de CAA-MCPC se utilizaron precursores con una densidad, una D_{50} y una D_{med} similares al presente trabajo [5], es decir, un MC de 2.49 g/cm^3 , $9.22 \text{ }\mu\text{m}$ y $15.45 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que la PC fue de 2.71 g/cm^3 , $11.30 \text{ }\mu\text{m}$ y $28.13 \text{ }\mu\text{m}$. Debido a que estas variables son de control, su importancia se limita a proporcionar información que pueda ser útil en términos de comparación o análisis correlativos con futuras investigaciones en el campo de la impresión 3D, caracterización reológica, etc.

Tabla 6. Variables de control de los precursores en función de la densidad y el tamaño de partícula.

Material	Densidad (g/cm ³)	D ₅₀ (μm)	D _{med} (μm)
MC	2.50	4.86	5.54
PC	2.67	24.09	51.94

Adicionalmente, se aportó un mayor detalle de las distribuciones del tamaño de partícula del PC (Figura 25) y de la MC (Figura 26). Así, se muestra que la distribución para la PC presentó dos tamaños predominantes ya que el 67.5% de la distribución estuvo por debajo de las 4 μm y el 32.5% estuvo por debajo de las 40.38 μm. Cabe mencionar que esta distribución asimétrica con dos tamaños predominantes se reportó previamente como resultado del proceso de molienda utilizado en la presente investigación y las anteriores [4,5,15]. Por el otro lado, cerca del 50% de la distribución del MC presentó el tamaño de partícula menor que las 4.86 μm.

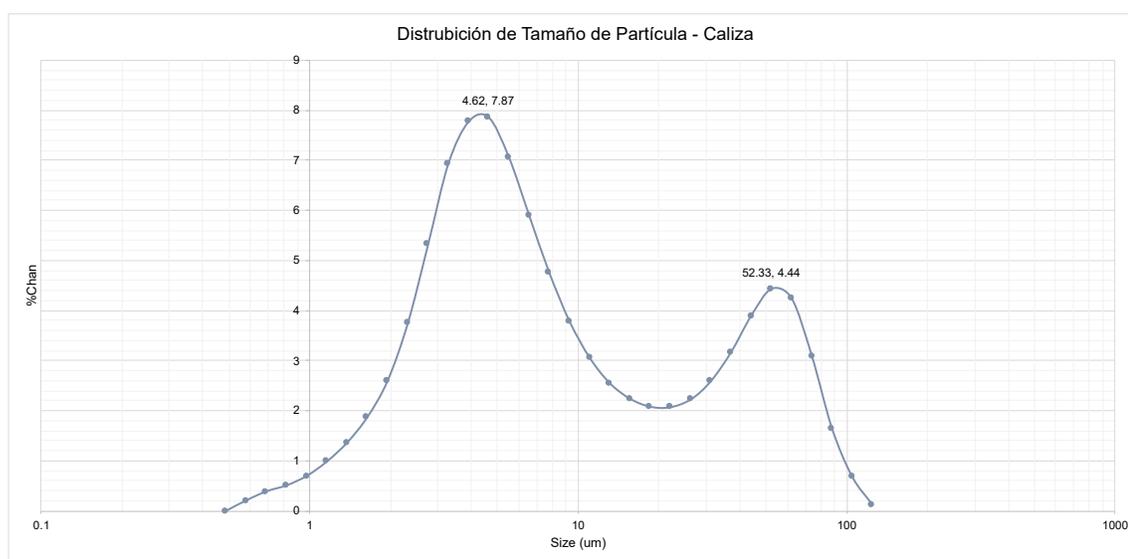


Figura 25. Distribución de tamaño de partícula de la caliza.

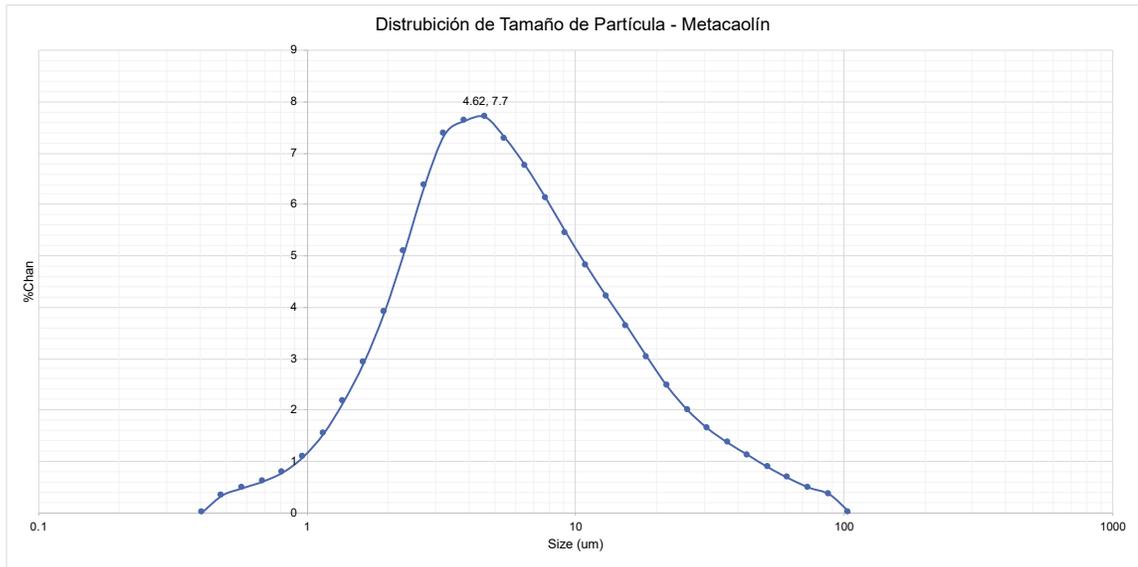
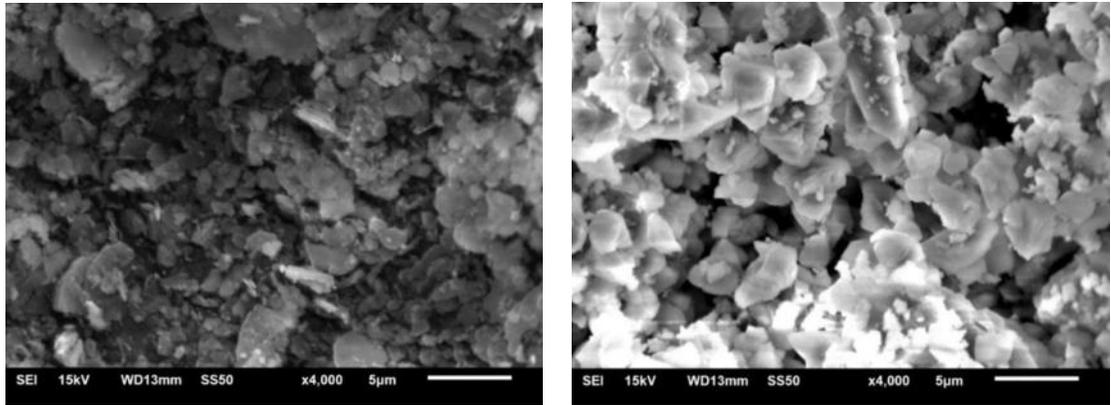


Figura 26. Distribución de tamaño de partícula del metacaolín.

Asimismo, la Figura 27 presenta las micrografías mediante MEB de las partículas de (a) MC y (b) PC, en las cuales se pueden observar partículas amorfas para ambos casos. No obstante, las partículas predominantemente menores a las 5 µm con un aspecto laminar se observaron para el caso del MC, mientras que las partículas de PC se diferenciaron por sus tamaños de partícula más cercanas a las 5 µm y un aspecto angular. Lo anterior concuerda con reportes anteriores que relacionan la formación en escamas del MC con su naturaleza química durante la formación de las capas de aluminosilicatos intercaladas con las moléculas de agua [222,223], mientras que el aspecto angular de las partículas de la PC se relacionó al proceso de molienda y pulverización [4,5,15].



(a)

(b)

Figura 27. Morfología de las partículas de (a) metacaolín y (b) piedra caliza.

5.1.1.2. Composición química y mineralógica de los precursores.

Composición química de los precursores.

La Tabla 7 muestra la composición en óxidos (obtenida mediante FRX) y las pérdidas por ignición de los precursores. Por un lado, destacó que la concentración de SiO_2 y Al_2O_3 en el MC fueron de 73.39% y 24.91%, mientras que impurezas como el CaO , TiO_2 , MgO y otras representaron el 1.7%. Además, se obtuvieron unas pérdidas por ignición de 1.16% para el MC; este ensayo se realizó con el fin de demostrar la adecuada efectividad de la ruta de calcinación de $740^\circ\text{C}/4\text{h}$, la cual promovió la transformación del caolín en MC y ya que este porcentaje se asoció con la cantidad de agua que aún estaba retenida en la microestructura después de la calcinación [222].

Por el otro lado, la FRX mostró que la composición química de la PC fue predominantemente de CaO (48.53%), mientras que las pérdidas por ignición alcanzaron el 45.40%, lo cual estuvo asociado con la concentración de CO₂ liberado durante el ensayo proveniente del CaCO₃ [5]. Cabe mencionar que la composición química proporcionada por el proveedor del SS fue corroborada por FRX, obteniéndose un 29.85% de SiO₂, 9.12% de Na₂O y 61.03% de H₂O, mientras que, el hidróxido de sodio en forma de hojuelas presentó una pureza de 98.99% (75.93% de Na₂O y 22.07 de H₂O).

Tabla 7. Composición química (obtenida mediante fluorescencia de rayos X) y pérdidas por ignición de los precursores.

Precursor	Óxido (% en peso)						Pérdidas por ignición (%)	Fase amorfa* (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Otros		
MC	73.39	24.91	0.03	1.11	0.16	0.40	1.16	54.70
PC	4.06	0.68	48.53	0.04	0.36	0.93	45.40	-

*Obtenido a partir de análisis por refinamiento de Rietveld de los patrones de DRX.

Fases mineralógicas de los precursores.

La Figura 28 presenta los patrones de DRX de (a) la PC y (b) el MC. Para la PC, se distinguieron los picos de calcita (CaCO₃, PDF#5-586) predominantemente, mientras que el MC se observó un halo de amorficidad y los picos asociados al cuarzo cristalino (SiO₂, PDF#85-798) y anatasa (TiO₂, PDF#21-1272). Por lo tanto, dado que el MC no mostró fases cristalinas

asociadas con el Al, se asumió que todo el Al presente en el MC estuvo relacionado con la fase amorfa del material, la cual se estimó en 54.70% ($\text{Al}_2\text{O}_3=24.91\%$, $\text{SiO}_2=29.36\%$) a partir de la estequiometría ideal del MC ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y se corroboró mediante un análisis por refinamiento de Rietveld realizado a los patrones de DRX (Tabla 7). Esto significó que el resto del precursor estuvo compuesto de 18.69% de cuarzo (SiO_2), 1.11% de anatasa (TiO_2) y 0.59% de otras impurezas.

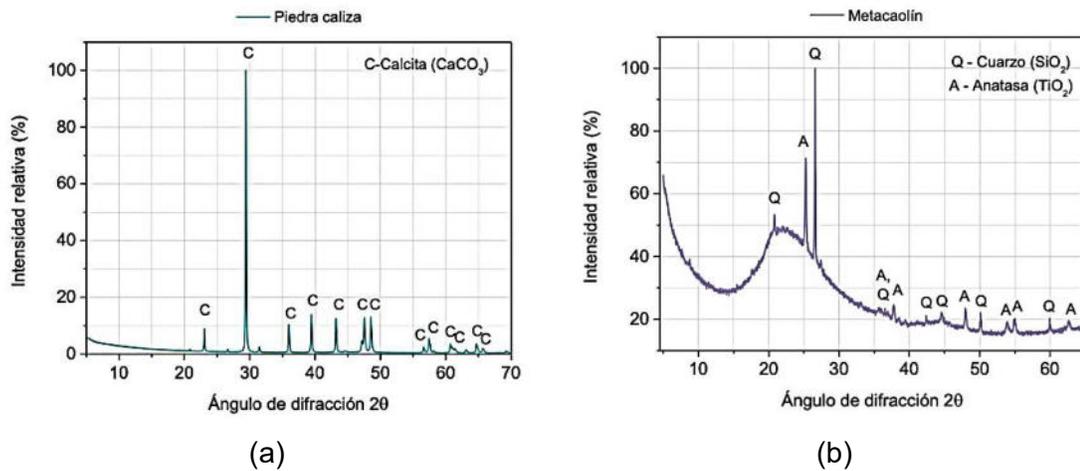


Figura 28. Patrones de DRX de los precursores: (a) piedra caliza y (b) metacaolín.

Debido a que la fase amorfa del MC se relaciona con su pureza [4,5,222,223], lo cual significa que el MC utilizado en esta investigación presentó una pureza media (54.27%). Esta pureza es menor en comparación con el MC empleado en investigaciones previas para CAA-MCPC [5], siendo de 89.84%. Lo anterior es de importancia porque las propiedades de los CAA-MCPC dependen principalmente de la reactividad en la mezcla cementante y esto se relaciona con la fracción reactiva del MC, lo cual determina la cantidad de moles de SiO_2 y Al_2O_3 disponibles para la reacción química para formar las fases que otorgan las propiedades mecánicas, de durabilidad, etc., de los CAA-MCPC [4,5,61,95,224].

Por otro lado, es necesario conocer la fracción reactiva del MC para realizar el ajuste en el diseño de mezcla con el fin de controlar la cantidad de moles de SiO_2 y Al_2O_3 conforme a [4,224].

5.1.2. Diseño de tintas cementantes de CAA-MCPC: propuesta del diseño de mezcla.

Es bien conocido que los requerimientos de las tintas para impresión 3D difieren de las mezclas cementantes convencionales debido a las propiedades de printabilidad, reológicas y de trabajabilidad en adición a la resistencia mecánica y durabilidad [84,87]. También los CAA, en especial los CAA-MCPC, difieren en los métodos de diseño de mezclas con respecto de las mezclas elaboradas con base en el CP, debido a que los factores de diseño que dominan el comportamiento de los CAA-MCPC son las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como el %PC [4,5].

No obstante, otro factor de suma importancia es la fracción reactiva del MC utilizado como precursor para los CAA-MCPC, por lo que es necesario realizar un ajuste en la formulación conforme al Método de Compensación Molar (MCM) descrito por [4]. Por lo tanto, en esta sección se presenta una propuesta para el diseño de tintas cementantes formuladas con base en los CAA-MCPC, considerando las variables previamente descritas.

Diseño de mezcla de tintas de impresión 3D de CAA-MCPC: criterios para la matriz experimental y la rutina de cálculo.

La propuesta de diseño de tintas con base en CAA-MCPC abarcó tres pasos:

Primer paso

Existe el reporte de algunas mezclas de CAA-MCPC optimizadas en su resistencia de compresión (RC) para diferentes %PC, los cuales fueron ajustadas en su relación a/cm para alcanzar una fluidez de 110%, asegurando una trabajabilidad similar a las mezclas de CP [4,5]; además, estas formulaciones se realizaron para grados de pureza alta (~90%) y media-alta (~80%) de MC. Así, el primer paso en este método de diseño consiste en seleccionar la mezcla de CAA-MCPC optimizada asociada con la RC deseada como referencia. En esta investigación se seleccionó la mezcla de CAA-MCPC optimizada con %PC= 80% ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 3.54$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3= 0.94$) como referencia para la rutina de cálculo, la cual además de alcanzar una RC cercana a los 50 MPa, presentó el mejor desempeño en términos de las propiedades de sostenibilidad (emisiones de CO_2 , energía y costos de producción) [5].

Los factores de diseño de la mezcla de referencia servirán para establecer una matriz experimental para diseñar y optimizar la tinta de impresión 3D elaborada con los CAA-MCPC. Así, para el %PC seleccionado, se sugiere considerar las superficies de contorno de la RC con base en los resultados reportados en [4,5] como una primera aproximación, con el fin de seleccionar los

valores límite de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a utilizar. Por ejemplo, la Figura 29 muestra la superficie de contorno estimada para un $\%PC=80\%$ y una pureza media conforme los resultados reportados en [4], en la cual se puede observar que una relación molar fuera de $3.0 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.62$ y $0.6 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.28$ podría ya no alcanzar una RC adecuada ($RC > 5 \text{ MPa}$). Por lo tanto, se eligieron estos límites para establecer la matriz experimental, considerando cuatro niveles para obtener 16 corridas experimentales, lo cual es una cantidad adecuada para el tiempo destinado al presente proyecto de investigación y el análisis estadístico robusto y confiable para las variables de respuesta seleccionadas con un diseño factorial 4^2 [93].

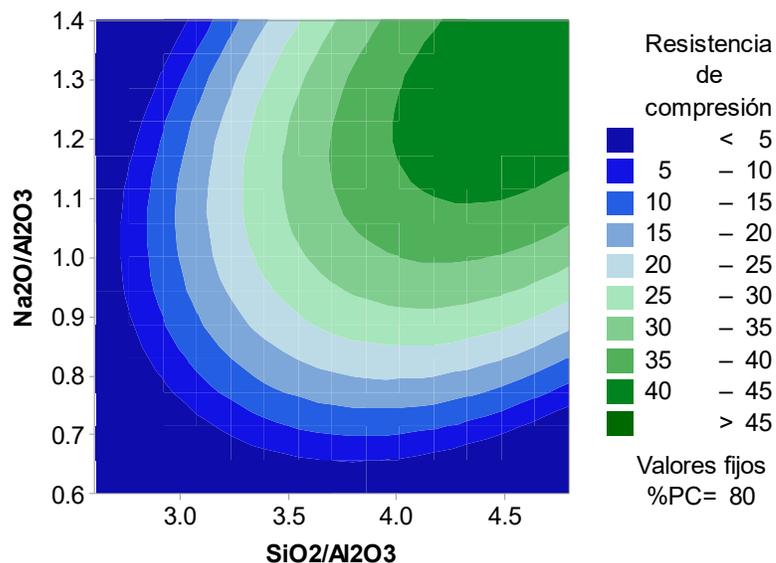


Figura 29. Gráfica de contorno para un $\%PC=80$ y un MC de pureza media conforme a [4].

Segundo paso

Seleccionados los niveles para los factores de la matriz experimental, se cuenta con todos los datos para realizar la rutina de cálculo. Cabe mencionar que

el MCM [4] no se puede aplicar directamente para diseñar una tinta de impresión 3D de CAA-MCPC, esto es porque no es necesario ajustar la cantidad de agua hasta obtener una fluidez de 110%. Por lo tanto, la rutina de cálculo del presente caso requiere los datos mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Requerimientos básicos para la rutina de cálculo del diseño de mezcla de tintas para impresión 3D de CAA-MCPC.

Categoría	Factor de diseño		Unidad	Valor	Referencia
Peso molecular	Sílice (SiO ₂)		g/mol	60.80	[225]
	Alúmina (Al ₂ O ₃)		g/mol	101.96	
	Óxido de sodio (NaO ₂)		g/mol	61.98	
	Agua (H ₂ O)		g/mol	18.02	
Composición química y mineralógica	Metacaolín	Pureza	%	54.27	Esta investigación
		SiO ₂ reactiva	%	29.36	
		Al ₂ O ₃ reactiva	%	24.91	
	Silicato de sodio	SiO ₂	%	29.85	
		Na ₂ O	%	9.12	
		H ₂ O	%	61.03	
	Hidróxido de sodio	Na ₂ O	%	75.93	
		H ₂ O	%	22.07	
Mezcla a diseñar	Masa de diseño de metacaolín		g	Variable (p.ej., 100 g)	
	Cantidad de piedra caliza (%PC)		%	80	[5]
	Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Adimensional	Ver Tabla 3 (p.ej., SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =3.0)	Esta investigación
	Relación molar NaO ₂ /Al ₂ O ₃		Adimensional	Ver Tabla 3 (p.ej., NaO ₂ /Al ₂ O ₃ =0.6)	
	Relación a/cm		Adimensional	0.23	[5]

El MCM se basa en igualar la cantidad de moles (p.ej., SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y H_2O) en la composición química de una formulación elaborada con MC de una pureza dada (p.ej., 50%) en comparación con una formulación original asociada a un MC de alta pureza (90%). Para una misma masa, un MC de alta pureza contiene una mayor cantidad de moles reactivos de SiO_2 y Al_2O_3 en comparación con un MC de media pureza, por lo que igualar la cantidad de moles en una formulación de MC de media pureza conllevará un incremento de la masa de MC con respecto de la formulación original o un ajuste en los componentes del activador alcalino debido al efecto de dilución de las impurezas [4]. Para ilustrar la aplicación de la rutina de cálculo propuesta, asociada con el MCM descrito en [4], se utilizará una $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, la cual se corresponde con la mezcla M5 de la matriz experimental de la Tabla 3. Esta rutina de cálculo abarca:

(i) Obtener la cantidad de moles de SiO_2 y Al_2O_3 de la masa de MC (100 g), considerando la pureza del MC (54.27%; siendo 24.91% de Al_2O_3 y 29.36% de SiO_2). Es decir, para 100 g de MC de media pureza se cuenta con 24.91 y 29.36 g de SiO_2 y Al_2O_3 de la fracción reactiva del MC, equivalente a 0.24 y 0.49 moles, respectivamente.

(ii) Obtener la masa de SS y la cantidad asociada de moles de SiO_2 , Na_2O y H_2O para activar la masa de MC seleccionada (100 g). Así, los moles totales de SiO_2 de la formulación se componen de los moles provenientes del MC y del SS, por lo tanto, se puede plantear que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= (x+0.49 \text{ moles}) / (0.24 \text{ moles}) =3.0$ para determinar la cantidad $x=0.24$ de moles de SiO_2 del SS necesarios, permitiendo alcanzar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$. De este modo, se puede determinar la masa de 14.67 g de SiO_2 relacionada con el SS mediante el peso molecular del SiO_2 (60.08 g/mol [225]). Por otro lado, debido a que la masa anterior de SiO_2 representa el 29.85% de la masa total de SS, la masa total de SS requerida es de 49.16 g. Consecuentemente, se puede conocer la masa de

4.48 g de Na_2O y 30.0 g de H_2O que representan el 9.12% y 61.03% de la masa total del SS, así como la cantidad de 0.07 y 1.67 moles, respectivamente.

(iii) Obtener la masa de NaOH y la cantidad asociada de moles de Na_2O y H_2O para activar la masa de MC seleccionada (100 g). Así, los moles totales de Na_2O de la formulación se componen de los moles provenientes del NaOH y del SS, por lo tanto, se puede plantear que la relación $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = (x+0.07 \text{ moles}) / (0.24 \text{ moles}) = 0.6$ para determinar la cantidad $x=0.07$ de moles de NaO_2 del NaOH necesarios, permitiendo alcanzar la relación $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$. De este modo, se puede determinar la masa de 4.6 g de NaO_2 relacionada con el NaOH mediante el peso molecular del NaO_2 (61.98 g/mol [225]). Por otro lado, debido a que la masa anterior de NaO_2 representa el 75.93% de la masa total de NaOH, la masa total de NaOH requerida es de 6.06 g. Consecuentemente, se puede conocer la masa de 1.34 g de H_2O que representa el 22.07% de la masa total del NaOH, así como la cantidad de 0.07 moles de H_2O .

(iv) Obtener la masa de PC relacionada con la masa de MC seleccionada (100 g). Debido a que el %PC=80%, se puede plantear que $x / (100 \text{ g} + x) * 100 = 80\%$ para determinar la masa $x=400$ g de PC.

(v) Obtener la masa de agua relacionada con la masa de los precursores seleccionadas de MC (100 g) y PC (400 g) para alcanzar la relación de $a/cm=0.23$. Debido a que la masa de agua de la formulación proviene del SS, NaOH y una cantidad de agua adicional, se puede plantear que la relación $a/cm = (30.0 \text{ g} + 1.34 \text{ g} + y) / (100 \text{ g} + 400 \text{ g}) = 0.23$ para obtener la masa de agua $y=83.66$ g.

La Tabla 9 muestra un resumen de los resultados obtenidos para 100 g de MC, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ y $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$ (mezcla M5 de la Tabla 3) por el método propuesto para el diseño de mezcla de CAA-MCPC para tintas de impresión 3D. En la bibliografía consultada relacionada con CAA [5,14,15,44,47,49,58,61-63,65,77,82,83,85-92,94-98,102,198,22,224] no se encontró una descripción detallada de la metodología de diseño de mezclas, ya sea que la finalidad sea

elaborar mezclas convencionales, para impresión 3D u otro fin; únicamente se encontró la metodología de diseño para el caso de los CAA-MCPC usando MC de pureza variable reportado por [4]. Por su simplicidad, se espera que el método de diseño de CAA-MCPC para tintas de impresión 3D propuesto en esta investigación sirva como fundamento para futuras investigaciones en el campo de la impresión 3D de los CAA.

Tabla 9. Resumen de los resultados para la rutina de cálculo del diseño de mezcla de tintas para impresión 3D de CAA-MCPC para M5.

Material		Masa (g)	Moles
Metacaolín (MC)	Masa de diseño (xMC)	100	-
	Al ₂ O ₃	24.91	0.24
	SiO ₂	29.36	0.49
Silicato de sodio (SS)	SiO ₂	14.67	0.24
	Na ₂ O	4.48	0.07
	H ₂ O	30.00	1.67
	Masa/xMC	49.16	-
NaOH	Na ₂ O	4.60	0.07
	H ₂ O	1.34	0.07
	Masa/xMC	6.06	-
Piedra caliza (PC)	%	80	-
	Masa/xMC	400	-
H ₂ O	Masa/xMC	83.66	4.64

Nota: los resultados se determinaron para SiO₂/Al₂O₃=3.0, NaO₂/Al₂O₃=0.6 y a/cm=0.23.

5.2. Segunda fase: Evaluación de las propiedades de los CAA-MCPC para impresión 3D.

En esta sección se presentan los resultados de las evaluaciones realizadas a las tintas de impresión 3D de los CAA-MCPC previamente diseñadas. Las evaluaciones incluyen pruebas preliminares para determinar la influencia de la relación a/cm sobre la calidad general de la impresión 3D, así como las propiedades mecánicas (resistencia de compresión), de printabilidad (fluidez, edificabilidad, tiempo de flujo y extrudabilidad) y reológicas (esfuerzo de corte, viscosidad, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida). Lo anterior servirá como base para la posterior realización de los modelos y optimización de las tintas de impresión 3D mediante el MSR.

5.2.1. Evaluaciones preliminares: influencia de la relación agua – cementante.

La influencia de la variación de la relación a/cm sobre la calidad general de la impresión en 3D fue analizada como un aporte adicional a la línea de investigación principal de este trabajo, lo cual se realizó para la mezcla de referencia M0 usando una relación a/cm de 0.22, 0.23, 0.25 y 0.26. La Figura 30 presenta los resultados de la impresión 3D para la relación a/cm de (a) 0.22, (b) 0.23, (c) 0.25 y (d) 0.26.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 30. Pasta M0 impresa en 3D con una relación a/cm de (a) 0.22, (b) 0.23, (c) 0.25 y (d) 0.26.

En general, se observó una mala calidad para una relación a/cm de 0.22, la cual no permitía la extrusión continua de la pasta a través de la boquilla, debido

a una falta de fase líquida y una lenta gelificación de la pasta, lo contrario a lo que se observó en la segunda y tercera relación a/cm, las cuales mostraron buena calidad, pero al modificar la relación a/cm a 0.26 como un intento para aumentar la fluidez de la pasta, esto ocasionó una contracción plástica y el subsecuente agrietamiento del filamento impresión durante las primeras 24 horas. Es bien conocido que el agua contenida en las mezclas de CAA-MCPC no participa en la reacción química de gelación, sino más bien funciona como un medio de transporte para la difusión de los iones de Na, las especies de silicato y aluminato para facilitar la polimerización, formando los geles que dan lugar a la resistencia mecánica y la integridad química-estructural del cementante [4,222,224].

No obstante, una cantidad excesiva de agua puede generar porosidades en la microestructura y funcionar como iniciadores de los agrietamientos debido a las posteriores contracciones del material y evaporación de agua residual [187,190]. Por lo tanto, aumentar la cantidad de agua hasta una relación a/cm de 0.26 parece mejorar ligeramente la printabilidad, pero probablemente excede el límite de agua que la pasta requiere para mantener una integridad estructural posterior a los fenómenos de contracción y evaporación de agua residual para M0. Cabe mencionar que la mejora poco significativa en la printabilidad y la presencia de agrietamientos llevó a descartar la evaluación de esta variable en adición a las relaciones molares del resto de las formulaciones; no obstante, se sugiere explorar esta variable en conjunto con las relaciones molares y/o al variar el %PC como otra ruta de optimización de las tintas en futuros trabajos de investigación.

5.2.2. Resistencia de compresión de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

La Tabla 10 presenta la media y la desviación estándar de la RC para las mezclas de CAA-MCPC a 28 días de curado, la cual podría considerarse la resistencia potencial de un filamento para impresión 3D, debido a que diversas variables normalmente disminuyen la resistencia mecánica de un elemento constructivo, tales como la geometría, el proceso de deposición, la unión entre capas, etc. [82]. Los resultados de esta investigación mostraron que la RC de las mezclas de CAA-MCPC variaron en función de las relaciones molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, alcanzando entre 0 y 51.01 MPa, mientras que la desviación estándar se mantuvo reducida entre 0.02 y 5.36 MPa.

Destacó que la RC de 0 a 0.9 MPa se relacionó con los valores extremos de la matriz experimental, es decir, en algunas de las combinaciones con el nivel más bajo de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, p.ej., para una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.0, 3.54, 4.08 y 4.62 usando una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, así como para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ que se relacionan con los niveles más altos de los factores estudiados, mientras que $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$ se relacionó con el nivel más alto de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$. Por otro lado, la $1 \text{ MPa} < \text{RC} < 4.0 \text{ MPa}$ se desarrolló para las combinaciones de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.0 y 4.08 con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.94 y 1.28. Para alcanzar la $7.2 \text{ MPa} < \text{RC} < 10.7 \text{ MPa}$ se asoció con la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54 con la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.94, así como la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54 y 4.62 con la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.28. Para las resistencias más altas de $35.0 \text{ MPa} <$

RC < 51.0, se requirió de una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.62 con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54, 4.08 y 4.62.

Tabla 10. Resistencia a la compresión a los 28 días de curado de las pastas de CAA-MCPC.

Mezcla	%MC	%PC	Relación molar		Resistencia de compresión (MPa)	
			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Media	Desv. Est.
M0	20	80	3.54	0.94	7.20	0.04
M1	20	80	3.54	0.60	0.90	0.05
M2	20	80	3.54	1.28	10.70	3.66
M3	20	80	3.00	0.94	2.96	0.84
M4	20	80	4.08	0.94	1.75	1.08
M5	20	80	3.00	0.60	0.00	0.31
M6	20	80	3.00	1.28	4.04	2.12
M7	20	80	4.08	0.60	0.00	0.49
M8	20	80	4.08	1.28	0.98	0.02
M9	20	80	3.00	1.62	0.00	-
M10	20	80	3.54	1.62	35.45	3.08
M11	20	80	4.08	1.62	48.37	5.36
M12	20	80	4.62	0.60	0.00	-
M13	20	80	4.62	0.94	0.00	-
M14	20	80	4.62	1.28	9.73	0.75
M15	20	80	4.62	1.62	51.01	2.80

*a/cm= 0.23 para todas las formulaciones.

Se ha reportado que el desarrollo de la RC depende del contacto efectivo entre los iones de Na y las especies de silicatos, lo cual puede verse limitado por las impurezas del MC o el efecto de dilución provocado por una alta cantidad de

PC en la mezcla [4,5,102,224]. Asimismo, una cantidad excesiva de iones de Na en una mezcla con una cantidad pobre de especies de silicato o viceversa no permite una formación efectiva de fases resistentes, siendo probable que este sea el caso para las mezclas con baja o nula resistencia. No obstante, conforme se aumentaron las especies de silicato en la mezcla así como la cantidad de iones de Na, la RC presentó un aumento hasta alcanzar los 51.0 MPa; esto es interesante porque igualó la mezcla de CAA-MCPC con 80%PC usando MC de alta pureza [5,102], lo cual no había sido reportado anteriormente, aunque en [4] se hipotetizó que aumentar las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3.54$ y la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1.33$ podría llevar a este resultado debido a una compensación entre los moles reactivos de la mezcla para formar las fases resistentes (gel NASH, CASH, CSH, etc.).

5.2.3. Fluidez de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

La Tabla 11 muestra la media y desviación estándar de los resultados de la fluidez para las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D, siendo esta propiedad obtenida típicamente para las tintas cementantes porque presentan una buena correlación con las propiedades de printabilidad [77,82,200,201]. En esta investigación se observó que la fluidez varió desde 0% hasta 120% conforme se modificaron las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que la desviación estándar se mantuvo baja entre 0.00% y 7.78%.

Resaltó que la combinación del nivel más bajo de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el nivel más alto de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y viceversa generaron mezclas con una fluidez de 0%, es decir, que no fluyeron durante el ensayo de fluidez probablemente por la falta

de fase líquida en la masa, así como un aumento de la viscosidad de la mezcla debido a una alta concentración de SS, mientras que la mezcla con una alta concentración de NaOH podría presentar una alta cohesión entre las partículas [87,92].

Tabla 11. *Fluidez de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.*

Mezcla	%MC	%PC	Relación molar		Fluidez (%)	
			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Media	Desv. Est.
M0	20	80	3.54	0.94	85	7.07
M1	20	80	3.54	0.60	25	0.00
M2	20	80	3.54	1.28	105	6.36
M3	20	80	3.00	0.94	58	3.54
M4	20	80	4.08	0.94	84	1.41
M5	20	80	3.00	0.60	38	3.54
M6	20	80	3.00	1.28	50	0.00
M7	20	80	4.08	0.60	42	7.78
M8	20	80	4.08	1.28	95	7.07
M9	20	80	3.00	1.62	0	0.00
M10	20	80	3.54	1.62	94	1.41
M11	20	80	4.08	1.62	109	1.41
M12	20	80	4.62	0.60	0	0.00
M13	20	80	4.62	0.94	47	2.12
M14	20	80	4.62	1.28	99	0.71
M15	20	80	4.62	1.62	118	3.54

*a/cm= 0.23 para todas las formulaciones.

Un valor de 25% < fluidez < 35%, se presentó para el nivel bajo de Na₂O/Al₂O₃=0.6 en combinación con una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de 3.0 y 3.54; pero al aumentar la relación molar de SiO₂/Al₂O₃ a 4.08 para la relación

molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, se incrementó la fluidez hasta un 47%, mientras que aumentar ambas relaciones molares a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$ llevó a un 45% de fluidez. Asimismo, un valor de $50\% < \text{fluidez} < 55\%$ se alcanzó para una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.94 y 1.28; no obstante, este límite de fluidez se rebasó manteniendo una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$ y aumentando la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 3.54 y 4.08 para alcanzar un valor de $80\% < \text{fluidez} < 83\%$. Para alcanzar un valor de $90\% < \text{fluidez} < 99\%$ se requirió una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$ para una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4.08 y 4.62, así como la combinación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.54$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$; mientras que un valor de $100\% < \text{fluidez} < 120\%$ se alcanzó aumentando la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 4.08 y 4.62 para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$, así como la combinación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.54$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$.

Por lo tanto, los resultados mostraron que la fluidez tiende a incrementarse generalmente conforme aumenta el valor de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. No obstante, cada nivel de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene un punto de saturación en función de la variación del $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo cual puede indicar que una relativamente alta concentración de SS en la mezcla con respecto de la cantidad de NaOH podría aumentar la viscosidad de la mezcla, reduciendo la capacidad de la mezcla a fluir [87,121].

5.2.4. Extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

La Tabla 12 presenta los resultados de extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D en función de las relaciones molares de

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la cual fue evaluada de manera cuantitativa en esta investigación, indicando si fue posible extruir cada mezcla para obtener un filamento adecuado para la impresión o no.

Las mezclas que no lograron extruirse mostraron los niveles más bajos de la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ o de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$ en su formulación, así como la combinación de la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ o de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$. Anteriormente, estas mezclas mostraron una fluidez $< 58\%$, indicando la falta de fase líquida en la mezcla para permitir la capacidad de fluir entre las partículas y de extruirse, lo cual provocó el bloqueo de la boquilla de impresión.

El proceso de bloqueo de la boquilla ha sido ampliamente estudiado en procesos de manufactura, el cual puede ocurrir por diferentes factores como la viscosidad del material, la fricción interna, la acumulación del material en la salida de la boquilla debido a los esfuerzos experimentados, etc. [201,226]. Por lo tanto, es de suma importancia conocer los niveles de los factores que ocasionan este bloqueo para los CAA-MCPC, lo cual no se había reportado anteriormente. Ya que el proceso de extrusión pudo evaluarse manualmente mediante la jeringa de la impresora, las pastas que no fueron **extrudibles** se descartaron para imprimirse de una manera automatizada.

Por otro lado, resaltó que las mezclas **extrudibles** presentaron una relación con una alta fluidez, requiriendo un valor entre el 84% y 118%. Esto se logró mediante las combinaciones de relaciones molares de (i) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$ con relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54 y 4.08, (ii) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$ con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54, 4.08 y 4.62, así como (iii) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54, 4.08 y 4.62. Esto indicó que generalmente conforme mayores fueron las relaciones molares, mayor fue la probabilidad de ser **extrudibles** y menor fue la probabilidad de presentarse un bloqueo en la boquilla, probablemente porque la viscosidad y

la cohesión de la mezcla era adecuada para que las partículas pudieran desplazarse una sobre otra [121], permitiendo la deformación plástica que requieren los esfuerzos de extrusión, disminuyendo la fricción en el contenedor y la acumulación de material en la boquilla [201,226].

Tabla 12. Resultados de extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Mezcla	%MC	%PC	Relación molar		Extrudabilidad
			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	
M0	20	80	3.54	0.94	si
M1	20	80	3.54	0.60	no
M2	20	80	3.54	1.28	si
M3	20	80	3.00	0.94	no
M4	20	80	4.08	0.94	si
M5	20	80	3.00	0.60	no
M6	20	80	3.00	1.28	no
M7	20	80	4.08	0.60	no
M8	20	80	4.08	1.28	si
M9	20	80	3.00	1.62	no
M10	20	80	3.54	1.62	si
M11	20	80	4.08	1.62	si
M12	20	80	4.62	0.60	no
M13	20	80	4.62	0.94	no
M14	20	80	4.62	1.28	si
M15	20	80	4.62	1.62	si

*Todas las mezclas se realizaron con una $a/cm = 0.23$

Adicionalmente, se evaluó la fuerza de extrusión requerida para la pasta con la mejor calidad de extrusión conforme al criterio de la similitud de las

dimensiones del filamento con la boquilla y la falta de defectos superficiales, es decir, de M2. La Figura 31 muestra la curva de fuerza vs desplazamiento, la cual requirió vencer una carga de 48 N para ser extruida por la jeringa, esto representa el esfuerzo requerido para vencer las fricciones internas en el contenedor, posiblemente debido a la compactación inicial de las partículas y la resistencia del sistema tixotrópico del metacaolín. Debido a que la morfología del MC, al ser laminar puede generar una estructura que requiere una alta fuerza iniciar para romperse e iniciar a fluir después de haber sido compactada, además de verse influenciado por el cambio de diámetro en la zona de la boquilla para que el material comience a extruirse [139].

Posteriormente, la carga de extrusión disminuyó cerca de los 30 N, debido a que una vez que la estructura de la pasta se rompe, las partículas empiezan a deslizarse y por lo tanto la resistencia al flujo disminuye, además la lubricación por la fase líquida y el efecto granular de la caliza pueden facilitar la extrusión indicando la homogeneidad en el proceso de extrusión [139,227] y como consecuencia de tal redistribución de las partículas, la reacción progresiva del silicato de sodio con el metacaolín incrementa la viscosidad de la pasta y a su vez la fricción interna, mostrando ese ligero aumento de carga que termina por estabilizarse en aproximadamente 36 N debido a que se alcanza un equilibrio entre la fricción interna y la lubricación proporcionada por la fase líquida.

La evaluación de la fuerza de extrusión es importante como un parámetro de operación dentro del proceso de impresión 3D, el cual depende de las características del tamaño de la boquilla, el sistema de extrusión, entre otros [227]. Los datos que se proporcionan en esta investigación acerca de la fuerza de extrusión contribuyen a la comprensión de los parámetros de operación, brindando fundamentos para la realizar el escalamiento de las tintas de CAA-MCPC a otros sistemas de impresión en 3D.

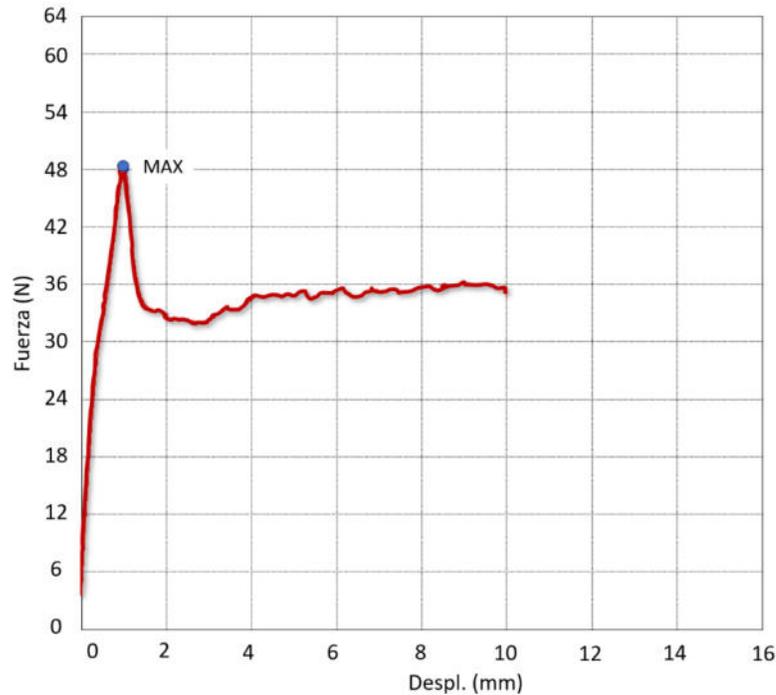


Figura 31. Fuerza de extrusión vs desplazamiento de la pasta M2.

5.2.5. Edificabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

La Tabla 13 presenta los resultados de edificabilidad para las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D en función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo esta propiedad de printabilidad una de las más importantes en conjunto con la extrudabilidad y el tiempo de fluidez o de extrudabilidad. Asimismo, la Figura 32 se muestra la evaluación de la edificabilidad de las pastas, mostrando el número de capas que se lograron imprimir en 3D.

En esta investigación, la edificabilidad varió entre 0 y 10 capas conforme variaron las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Resaltó que sin importar la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que se utilizó para una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.6 o sin importar la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.0, presentó una edificabilidad de cero debido a que no pudieron ser extruidas debido a la falta de fluidez de las mezclas, lo cual resultó en el bloqueo de la boquilla de extrusión [139,147,200]. Cabe mencionar que esto también ocurrió en mezclas que usaron una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$. Lo anterior coincide con las mezclas que presentaron un valor de $0\% < \text{fluidez} < 58\%$ y de $0.0 \text{ MPa} < \text{RC} < 4.04 \text{ MPa}$.

Por otro lado, las mezclas que alcanzaron un valor de 1 capa < edificabilidad < 3 capas requirieron de una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.62 con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.54, 4.08 y 4.62 con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$, así como las combinaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.08$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.54$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$.

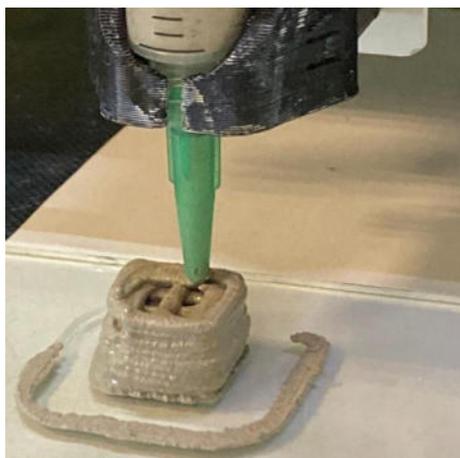
Tabla 13. Edificabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Mezcla	%MC	%PC	Relación molar		Edificabilidad (No. de capas)
			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Media
M0	20	80	3.54	0.94	1
M1	20	80	3.54	0.60	0
M2	20	80	3.54	1.28	10
M3	20	80	3.00	0.94	0
M4	20	80	4.08	0.94	7
M5	20	80	3.00	0.60	0
M6	20	80	3.00	1.28	0

M7	20	80	4.08	0.60	0
M8	20	80	4.08	1.28	3
M9	20	80	3.00	1.62	0
M10	20	80	3.54	1.62	3
M11	20	80	4.08	1.62	1
M12	20	80	4.62	0.60	0
M13	20	80	4.62	0.94	0
M14	20	80	4.62	1.28	6
M15	20	80	4.62	1.62	1

*Mezclas realizadas con una $a/cm = 0.23$ con una desviación estándar de 0.

Lo anterior se relacionó con un valor de fluidez de 85% a 95% o de 109% a 118%, mientras que la RC varió entre 0.98 MPa y 51.01 MPa. Esto sugirió que la adición de los álcalis mejoró el esfuerzo de cedencia de la mezcla y la integridad estructural en comparación con las mezclas con una edificabilidad de 0 capas; no obstante, el filamento no conservaba su forma durante la impresión probablemente por una falta de consistencia y estabilidad estructural de la mezcla, lo cual resultaba en un colapso prematuro del material impreso en 3D [102,121,139].



(a)



(b)

Figura 32. Evaluación de edificabilidad de las pastas de CAA-MCPC para impresión 3D: (a) mezcla M2 con una alta edificabilidad de 10 capas y (b) mezclas con una edificabilidad entre 1 y 7 capas.

No obstante, las mezclas que alcanzaron un valor de 10 capas requirieron de una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.54$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$, marcando el punto máximo o idóneo para la edificabilidad de la matriz experimental, mientras que los valores de 7 y 6 capas requirieron de una relación molar cercana al punto idóneo de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.08$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$, respectivamente; además, lo anterior se relacionó con un valor de $84\% < \text{fluidez} < 105\%$ y de $1.75 \text{ MPa} < \text{RC} < 10.70 \text{ MPa}$. El incremento de la edificabilidad de 3 a 10 capas con la variación de las relaciones molares sugirió que un exceso de álcalis puede diluir la fase de SS en el activador alcalino, lo cual reduce el esfuerzo de cedencia necesario para soportar el apilamiento de capas [92,121].

5.2.6. Tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

La Tabla 14 presenta los resultados del tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D en función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El tiempo de flujo es de especial atención en esta investigación debido a que no existen reportes acerca de aditivos químicos que puedan modificar las propiedades reológicas o de printabilidad de los CAA-MCPC, por lo que es necesario entender el comportamiento de esta propiedad

para lograr una impresión 3D satisfactoria. De hecho, como una información adicional se midió el tiempo de fraguado inicial y final de M0, el cual fue de 390 y 620 min, respectivamente. Esta información sirvió sólo como referencia para evitar que la mezcla pudiera fraguar dentro de la impresora 3D y como variable de control para futuras investigaciones.

El tiempo de flujo varió entre 0 y 80 min con la variación de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ya que esta propiedad se definió como el tiempo que la mezcla de CAA-MCPC puede ser extruida de manera continua hasta el bloquero de la boquilla, las formulaciones que no presentaron extrudabilidad se asociaron con un tiempo de flujo de 0. Por otro lado, un tiempo de flujo de 10 y 20 min se relacionó con las combinaciones de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.54$ con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.94$, así como una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.08$ con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$, respectivamente. Esto asoció una RC y una edificabilidad de hasta 7.20 MPa y 3 capas, así como una fluidez entre 85% y 95%, lo que podría representar una pobre cohesión estructural de la mezcla y un fraguado prematuro, lo cual favoreció el bloqueo de la boquilla en un corto tiempo, aun cuando la mezcla era relativamente fluida inicialmente [200,227].

Tabla 14. Tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Mezcla	%MC	%PC	Relación molar		Tiempo de flujo (min)
			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Media
M0	20	80	3.54	0.94	10
M1	20	80	3.54	0.60	0
M2	20	80	3.54	1.28	40
M3	20	80	3.00	0.94	0

M4	20	80	4.08	0.94	30
M5	20	80	3.00	0.60	0
M6	20	80	3.00	1.28	0
M7	20	80	4.08	0.60	0
M8	20	80	4.08	1.28	20
M9	20	80	3.00	1.62	0
M10	20	80	3.54	1.62	30
M11	20	80	4.08	1.62	60
M12	20	80	4.62	0.60	0
M13	20	80	4.62	0.94	0
M14	20	80	4.62	1.28	40
M15	20	80	4.62	1.62	80

*Mezclas realizadas con una $a/cm = 0.23$ con una desviación estándar de 0.

Para alcanzar un tiempo de flujo de 30 min se requirió de una combinación de las relaciones molares de $SiO_2/Al_2O_3 = 3.54$ con $Na_2O/Al_2O_3 = 1.62$, así como las relaciones de $SiO_2/Al_2O_3 = 4.08$ con $Na_2O/Al_2O_3 = 0.94$; mientras que un tiempo de flujo de 40 min se alcanzó con la combinación de la relación molar de $Na_2O/Al_2O_3 = 1.28$ con la relación de SiO_2/Al_2O_3 de 3.54 y 4.62. Ya que estos sistemas tienen una fluidez similar a las mezclas que alcanzaron un tiempo de flujo de 10 y 20 min, estos resultados sugieren una mayor extensión en el tiempo de fraguado [139,200], lo cual fue ideal para alcanzar una edificabilidad de 10 capas para el caso de M2.

Con respecto de un tiempo de flujo de 60 y 80 min, esto se logró usando una relación molar de $Na_2O/Al_2O_3 = 1.62$ con una relación de SiO_2/Al_2O_3 de 4.08 y 4.62, respectivamente. Esto sugiere la mayor extensión del tiempo de fraguado, lo cual se ha reportado en diferentes CAA usando altas concentraciones de SS e NaOH [82,92,100,102]. Por lo tanto, el tiempo de flujo se vio afectado por las cantidades de NaOH y SS, probablemente porque afectaron el tiempo de

fraguado, condicionando la extrusión por la boquilla mediante la aceleración o retraso de la reacción química de gelación, reduciendo la fluidez de las mezclas [82,100]. Así, el tiempo de flujo generalmente será mayor conforme las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sean altas.

5.2.7. Propiedades reológicas de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

En esta sección se presenta la caracterización de las propiedades reológicas de la mezcla con mejores propiedades de extrudabilidad y edificabilidad, la cual fue M2, esto con el objetivo de lograr una mayor comprensión acerca de sus características de printabilidad.

La Figura 33 muestra la curva de esfuerzo de corte vs velocidad de corte, en la cual se observa que M2 presentó un comportamiento reológico complejo, es un material no newtoniano que presenta combinación de propiedades pseudoplásticas y dilatantes [144]. Esto es debido a que se presentó una disminución del esfuerzo de corte al inicio y luego un aumento conforme la velocidad de corte fue mayor. Se mostró que las partículas pudieron reorganizarse o deslizarse con mayor facilidad cuando se aplican pequeñas fuerzas de corte (comportamiento pseudoplástico), pero una vez agrupadas o alineadas crearon una mayor resistencia al flujo (comportamiento dilatante). Asimismo, en un comportamiento reológico dilatante, la viscosidad aparente de la pasta aumenta a medida que la velocidad de corte es mayor, lo cual significa que la pasta se vuelve más resistente al flujo a medida que se le aplica una mayor fuerza de corte [145].

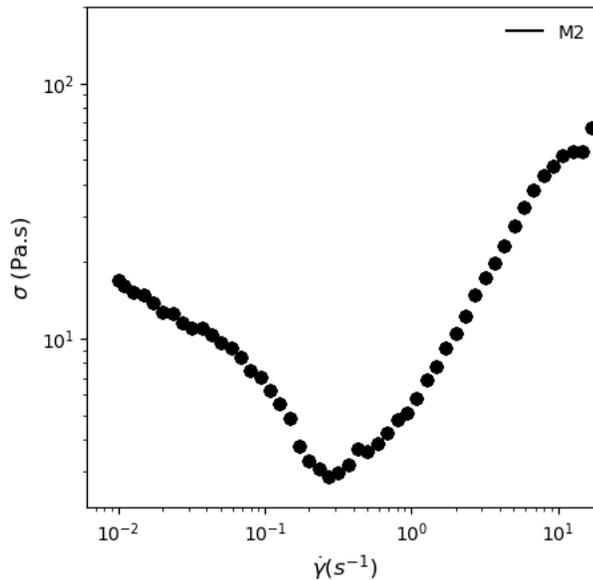


Figura 33. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la mezcla M2.

A un nivel micrométrico, el comportamiento dilatante puede estar asociado con la reorganización o el entrelazamiento de partículas o estructuras en la pasta cuando se somete a una fuerza de corte. A medida que aumenta la velocidad de corte, las partículas o estructuras se separan y crean una resistencia adicional al flujo, lo que resulta en un aumento del esfuerzo de corte [146]. Cabe mencionar que la pasta M2 presentó un esfuerzo de fluencia de 17.5 Pa.s, lo cual nos indica el esfuerzo mínimo que se requirió para iniciar el flujo de la mezcla [144].

La Figura 34 muestra la curva de viscosidad vs velocidad de cizallamiento de M2. Se puede observar que el comportamiento del material no es newtoniano, siendo viscoso a velocidades bajas; de hecho, conforme aumenta la velocidad de corte, su viscosidad disminuye hasta aproximadamente 4 Pa.s, esto es a partir de la velocidad de corte de 0.3 s⁻¹. Tal comportamiento reológico es típico de un material Pseudoplástico, lo cual significa que la mezcla M2 se vuelve menos viscosa y fluye más fácilmente bajo una mayor fuerza de corte [145]. Es decir,

una vez que se alcanza un punto crítico, la viscosidad del material se estabiliza y se mantiene relativamente constante, aunque la velocidad de corte continúe creciendo. Esto se debe a que las estructuras internas del material ya se han desintegrado y la mezcla alcanzó su fluidez máxima [146].

Estos análisis son importantes para asociar las características de las mezclas de CAA-MCPC con el proceso de impresión 3D y facilitarlo en consecuencia al conocer los parámetros de operación que se requieren. Por lo tanto, para realizar una impresión en 3D de la mezcla M2, la velocidad de corte más apropiada se corresponde con el valor máxima que reduce su viscosidad al mínimo, es decir 10 s^{-1} . Esto puede significar una fuerza de corte significativa dependiendo del sistema de impresión en 3D a utilizar, por ejemplo un sistema de extrusión mediante un tornillo sin fin [144,226,227].

Por otro lado, la Figura 35 presenta (a) las curvas del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') vs tiempo, así como (b) un acercamiento del punto de transición de las curvas. Por lo tanto, se muestra que M2 sufre cambios significativos a través del tiempo ya que el cambio de pendiente abrupto sugiere que la rigidez de la mezcla aumenta rápidamente [146]. Asimismo, el punto de transición localizado en el cruce de las curvas indicó un cambio en el comportamiento del material, lo cual está asociado con el inicio de la gelificación o fraguado de la mezcla [145]. Por otro lado, se determinó que el punto de transición está en $3 \times 10^2 \text{ s}$ con un valor de 70 Pa, indicando el requerimiento mínimo para manipular fácilmente la pasta M2 antes de ese tiempo.

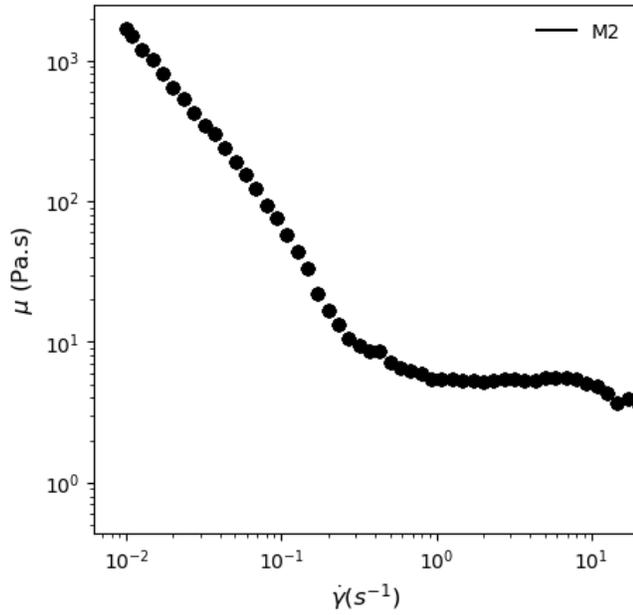


Figura 34. Viscosidad vs velocidad de corte de M2.

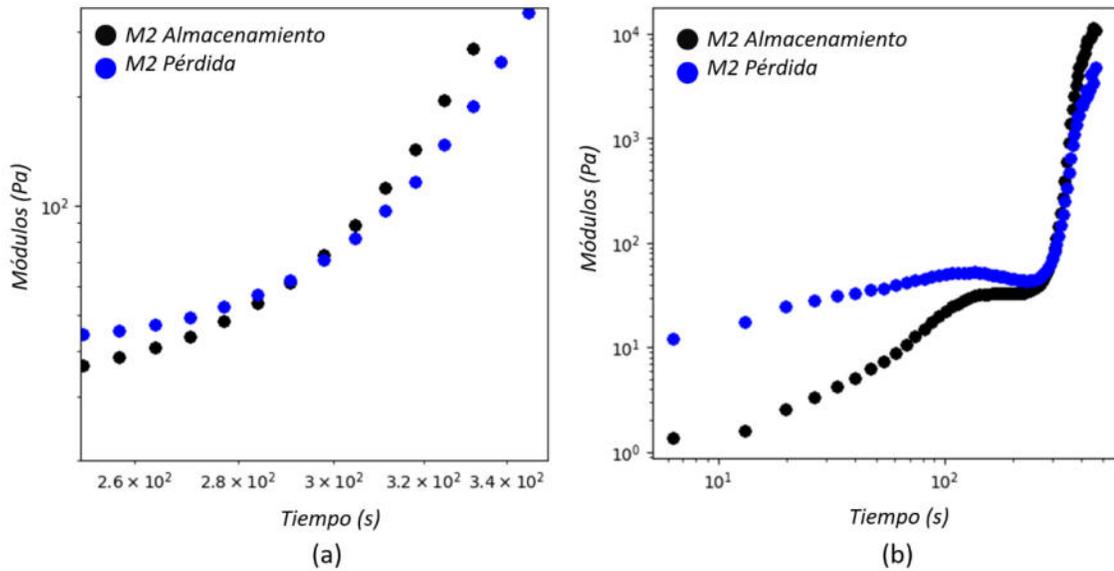


Figura 35. Curvas del (a) módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') vs tiempo. (b) Punto de transición de las curvas.

5.3. Tercera fase: Modelación, optimización y corroboración experimental para los CAA-MCPC impresos en 3D optimizados.

En esta sección se presentan la modelación de las propiedades y su optimización, así como la corroboración experimental para las tintas de impresión 3D de los CAA-MCPC optimizadas. El modelamiento por el Método de Superficie de Respuesta (MRS) utilizó la resistencia de compresión, la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de flujo como variables de respuesta y las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como factores. Con esto se espera contribuir al diseño eficiente de las tintas de impresión 3D de CAA-MCPC con una confiabilidad estadística adecuada.

5.3.1. Modelamiento de las propiedades de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D mediante el MSR.

La Tabla 15 presentan los modelos y el coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para la resistencia de compresión (Ec. 8), la fluidez (Ec. 9), la extrudabilidad (Ec. 10), la edificabilidad (Ec. 11) y el tiempo de flujo (Ec. 12) mediante el MSR. Resaltó que los modelos obtuvieron un valor de $71.4\% < R^2 < 91.4\%$, indicando una buena correlación entre los valores experimentales y el modelo [4,93,102], excepto para la edificabilidad ($R^2=44.5\%$). Lo anterior sugiere que otros factores adicionales a las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y

Na₂O/Al₂O₃ podrían ser necesarios para justificar la tendencia de los resultados de edificabilidad [93]; no obstante, es adecuado como una primera aproximación para describir esta correlación.

En todos los modelos, las variables de respuesta son descritas en función de las relaciones molares de SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/Al₂O₃, así como los coeficientes del modelo; pero en cada caso tenemos un modelo integrado por los términos que representan los efectos principales de las relaciones molares (términos lineales; p.ej., $+38.4 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right)$ en la Ec. 8), los efectos cuadráticos de las relaciones molares (términos cuadráticos; p.ej., $-102.2 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right)^2$ en la Ec. 9) y el efecto de las interacciones de las relaciones molares (p.ej., $+50.11 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right)$ en la Ec. 12) [4,93].

Tabla 15. Modelos de regresión obtenidos mediante el MSR para las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Variable de respuesta	Unidades	Modelo de regresión	R ² (%)
Resistencia de compresión (MPa)	MPa	$RC = 9.6 + 38.4 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right) - 189.6 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right) - 8.27 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right)^2 + 50.19 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right)^2 + 28.30 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right) \quad Ec. 8$	81.9%
Fluidez (F)	%	$F = -505.5 + 295.7 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right) - 42.3 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right) - 48.8 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right)^2 - 102.2 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right)^2 + 84.59 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3}\right) \quad Ec. 9$	91.4%

Extrudabilidad (Ex)	Adim.	$Ex = -8.11 + 4.13 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) + 1.15 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) - 0.643 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)^2 - 1.622 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right)^2 + 0.817 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \quad Ec. 10$	71.4%
Edificabilidad (Ed)	Número de capas	$Ed = -69.0 + 29.75 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) + 26.66 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) - 3.86 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)^2 - 11.89 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right)^2 + 0.44 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \quad Ec. 11$	44.5%
Tiempo de flujo (TF)	Minutos	$TF = -47.5 + 59.0 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) - 173.7 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) - 12.86 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)^2 + 10.8 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right)^2 + 50.11 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \quad Ec. 12$	85.9%

La jerarquía o el impacto de cada efecto puede ser evaluado mediante las gráficas de Pareto (Figura 36-40), lo cual resume el ANOVA obtenido para los modelos. Cabe mencionar que todos los análisis de Pareto se realizaron para un intervalo de confianza del 95% alcanzando un $p\text{-value} < 0.05$. La Figura 36 muestra la gráfica de Pareto de la resistencia de compresión y considerando los efectos estadísticamente significativos, indicó que el factor con la mayor jerarquía fue el efecto lineal de Na_2O/Al_2O_3 , seguido por la interacción de las relaciones de $SiO_2/Al_2O_3 * Na_2O/Al_2O_3$, el efecto cuadrático de Na_2O/Al_2O_3 , el efecto lineal de SiO_2/Al_2O_3 y el efecto cuadrático de SiO_2/Al_2O_3 (al límite de la significancia estadística). Esto significa que el desarrollo de la resistencia de compresión de los CAA-MCPC para impresión 3D está predominantemente afectado por el valor de la relación molar de Na_2O/Al_2O_3 , siendo aproximadamente el doble del efecto estandarizado de la relación de SiO_2/Al_2O_3 y de la interacción, lo cual es similar a lo anteriormente reportado por [4,5,93,102] y fue principalmente atribuido a que

los álcalis de Na en cantidades óptimas promueven la disolución del MC y la reacción de polimerización de las cadenas de aluminosilicatos, resultando en una microestructura densa.

La Figura 37 muestra la gráfica de Pareto de la fluidez y considerando los efectos estadísticamente significativos, indicó que el factor con la mayor jerarquía fue el efecto lineal de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguido por la interacción de las relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el efecto lineal de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el efecto cuadrático de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esto significa que la variación de la fluidez de los CAA-MCPC para impresión 3D está fuertemente afectado por el valor de la relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pero los efectos de la interacción y el efecto lineal de la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ representan más del 60% del primero. No obstante, este análisis estadístico sugirió que la variación de la fluidez es similar para ambas relaciones molares ya que la interacción es significativa [93].

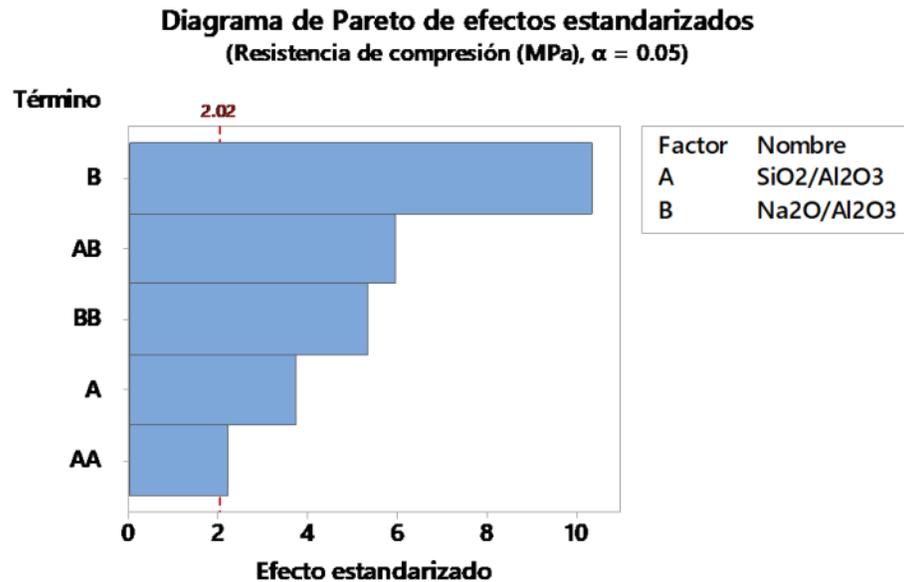


Figura 36. Gráfica de Pareto para la resistencia de compresión de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

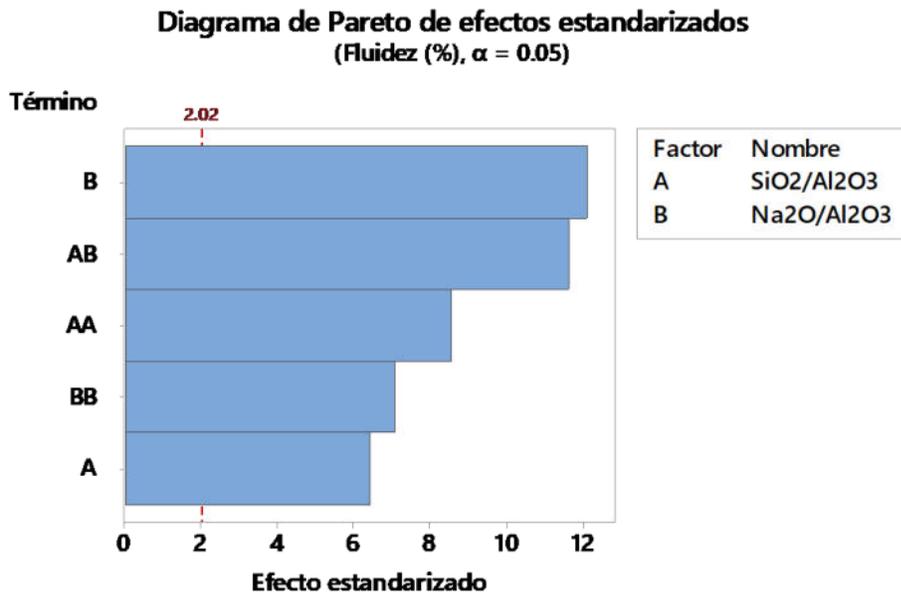


Figura 37. Gráfica de Pareto para la fluidez de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Esto sugiere que la interacción entre las especies de silicato y los iones de Na podrían estar afectando la viscosidad y consistencia de la mezcla en estado fresco, promoviendo el movimiento entre las partículas en suspensión probablemente por la disminución de la fricción conforme aumentan las relaciones molares [93,121].

La Figura 38 muestra la gráfica de Pareto de la extrudabilidad y considerando los efectos estadísticamente significativos, indicó que el factor con la mayor jerarquía fue el efecto lineal de Na₂O/Al₂O₃, seguido por tres de los efectos: (i) el efecto cuadrático de SiO₂/Al₂O₃, (ii) la interacción de las relaciones de SiO₂/Al₂O₃*Na₂O/Al₂O₃ y (iii) el efecto cuadrático de Na₂O/Al₂O₃, mientras que el efecto lineal de SiO₂/Al₂O₃ quedó al límite de la significancia estadística. Esto significa que la variación de la extrudabilidad de los CAA-MCPC para impresión 3D está mayormente afectado por el valor de la relación molar de Na₂O/Al₂O₃,

pero los efectos (i), (ii) y (iii) representan más del 80% del primero. La equivalencia en los efectos cuadráticos de ambas relaciones molares sugiere un punto de saturación muy marcado que afectan de manera similar a la extrudabilidad, especialmente para valores altos de las relaciones molares [93]. Esto sugiere que las mezclas presentan extrudabilidad para combinaciones específicas de las relaciones molares, lo cual probablemente modifica la viscosidad y consistencia adecuada para que el material sea extruible [121].

La Figura 39 muestra la gráfica de Pareto de la edificabilidad y considerando los efectos estadísticamente significativos, indicó que el factor con la mayor jerarquía fue el efecto cuadrático de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguido del efecto cuadrático de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual es muy similar, mientras que el efecto lineal de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está al límite de la significancia estadística.

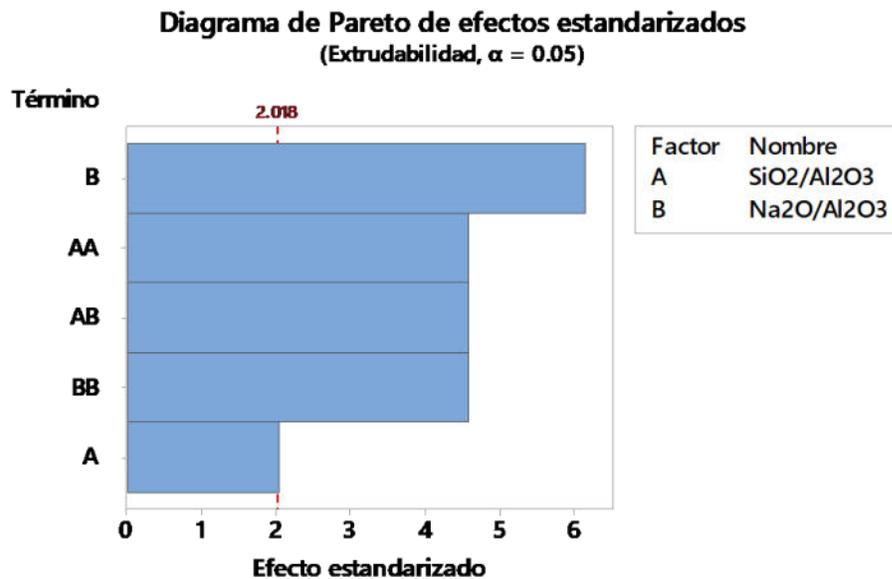


Figura 38. Gráfica de Pareto para la extrudabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

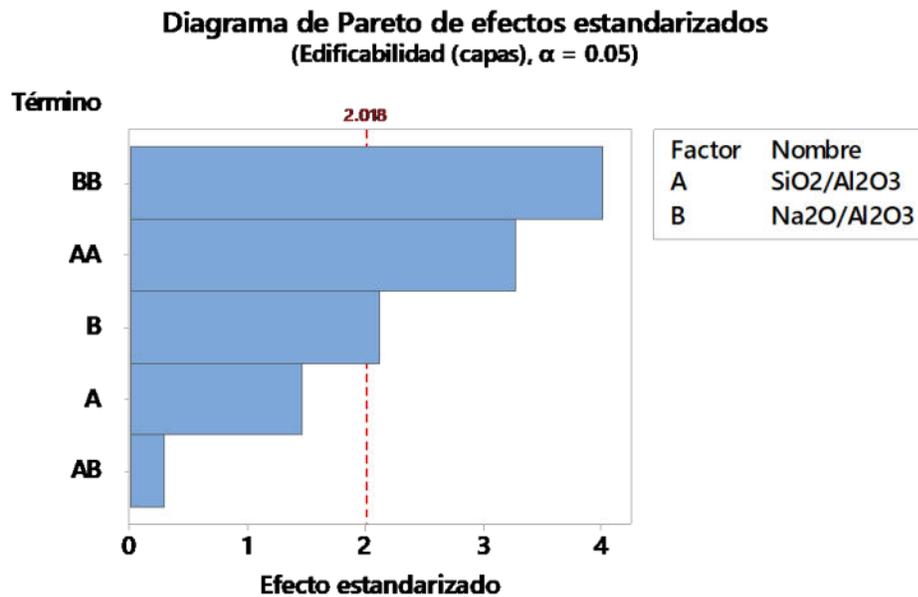


Figura 39. Gráfica de Pareto para la edificabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Esto significa que la variación de la edificabilidad de los CAA-MCPC para impresión 3D está mayormente afectado por ambas relaciones molares, cuyo comportamiento está gobernado por un punto de saturación [93]. Así, la edificabilidad aumenta para combinaciones específicas de las relaciones molares, lo cual probablemente modifica el esfuerzo de cedencia para que el material sea edificable [121].

La Figura 40 muestra la gráfica de Pareto del tiempo de flujo y considerando los efectos estadísticamente significativos, indicó que el factor con la mayor jerarquía fue el efecto lineal de Na₂O/Al₂O₃, seguido por la interacción de las relaciones de SiO₂/Al₂O₃*Na₂O/Al₂O₃, el efecto lineal de SiO₂/Al₂O₃ y el efecto cuadrático de SiO₂/Al₂O₃.

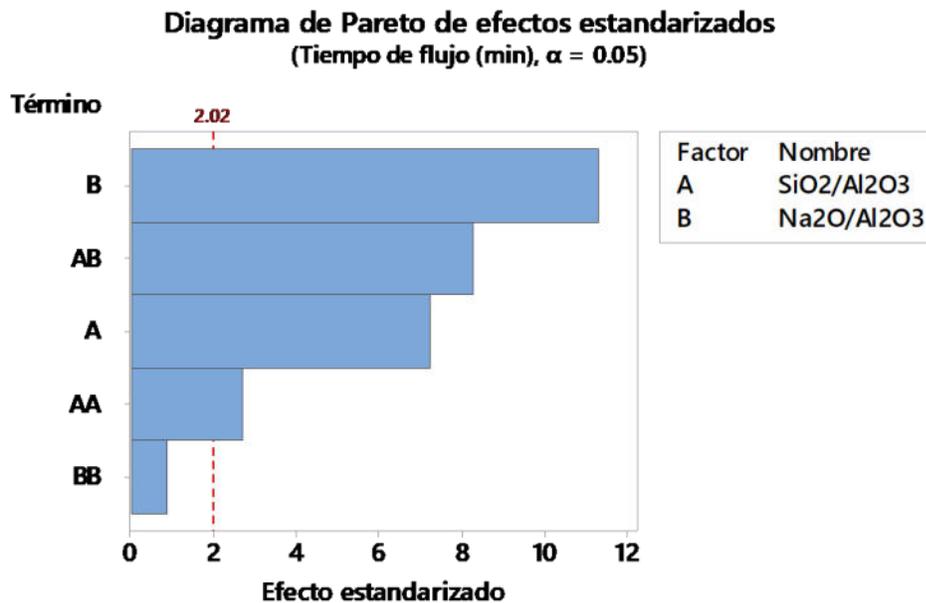


Figura 40. Gráfica de Pareto para el tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Esto significa que la variación del tiempo de flujo de los CAA-MCPC para impresión 3D está fuertemente afectado por el valor de la relación molar de Na₂O/Al₂O₃, aunque efecto estandarizado de la relación de SiO₂/Al₂O₃ y de la interacción pueden ser significativos conforme el primero es más alto [93]. El tiempo de flujo podría estar relacionado tanto con el tiempo de fraguado como con la consistencia y viscosidad de la mezcla [92,121], los cuales dependen de las relaciones molares con una función predominantemente lineal.

5.3.2. Superficies de respuesta de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D mediante el MSR.

Con base en los modelos obtenidos por el MSR, se obtuvieron las superficies de respuesta y gráficas de contorno para la resistencia de compresión (Figura 41), la fluidez (Figura 42), la extrudabilidad (Figura 43), la edificabilidad (Figura 44) y el tiempo de flujo (Figura 45). Así, la Figura 41(a) muestra la resistencia de compresión (RC) como una función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D. El análisis de Pareto determinó que el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el más significativo, mientras que el modelo (Ec. 8) mostró coeficiente con un signo negativo, indicando que el aumento de esta relación tiende a disminuir la resistencia, lo cual fue más evidente para una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.85$.

No obstante, este comportamiento también depende de la interacción de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; la Ec. 8 mostró un coeficiente positivo para esta interacción, por lo que aumentar la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorece la resistencia, compensando el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, el efecto lineal es mayor que el cuadrático de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con coeficiente positivo) y que el efecto lineal de la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con coeficiente positivo), los cuales son similarmente importantes según el análisis de Pareto. Por esta razón, el efecto de la cuadratura se apreció principalmente para las relaciones más bajas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por todo lo anterior, la superficie de respuesta tuvo su punto mínimo de la RC para las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.62$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.6$, aumentando con una tendencia predominantemente lineal hacia el máximo en las relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.62$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.62$ para alcanzar una $\text{RC} = 51.01$ MPa. La tendencia indicó que el desarrollo de la RC más significativo inició cerca de la relación de $1.5 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.62$ y $3.4 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.62$ como se apreció en la gráfica de contorno (Figura 41(b)). En general, la RC fue

significativamente sensible a las relaciones molares, siendo condicionada por la concentración de los activadores alcalinos [120]. El NaOH actuó como un agente alcalinizante mientras que el SS proporcionó las especies de silicato que participaron en la formación de geles y productos de hidratación, lo cual influyó en la formación y estabilidad de los productos, así como en su capacidad al endurecerse [122].

La Figura 42(a) muestra la fluidez como una función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El análisis de Pareto mostró que el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el más significativo, seguido de la interacción de las relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; mientras que el modelo (Ec. 9) mostró un signo negativo y positivo para sus coeficientes, respectivamente, indicando que el aumento de esta relación tiende a disminuir la fluidez, pero su efecto tiende a ser compensado por la interacción. Lo anterior condiciona el crecimiento de la superficie de respuesta de una forma lineal conforme las relaciones crecen simultáneamente.

No obstante, este comportamiento también depende de manera importante los efectos cuadráticos de las relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para este caso, lo cual se observó en la tendencia no-lineal. La fluidez aumenta conforme $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor, pero la tendencia se revierte conforme $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor (Figura 42(b)). Por lo tanto, la superficie de respuesta tiene tres puntos mínimos de la fluidez para las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$ que aumentaron hacia el máximo en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$, alcanzando una fluidez >100 .

La tendencia indica el desarrollo de la fluidez más significativo inició cerca de la relación de $0.94 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.62$ y $3.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.62$ como se apreció en la gráfica de contorno (Figura 42(b)). En general se observó que las mezclas

de CAA-MCPC para impresión 3D aumentan su fluidez conforme las relaciones molares son mayores, disminuyendo su viscosidad probablemente porque aumentó su fase líquida, lo cual favorece una mayor formación de los productos de reacción [122].

La Figura 43(a) muestra la extrudabilidad como una función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El análisis de Pareto mostró que el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue más significativo que el efecto cuadrático de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la interacción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el cuadrático de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo iguales los efectos de los últimos tres. Así, la extrudabilidad aumentó significativamente conforme la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue mayor entre 0.77 y 1.11 aproximadamente; aunque el efecto cuadrático indicó que el efecto se diluyó para una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ más grande.

Lo anterior condiciona el crecimiento de la superficie de respuesta de una forma no-lineal conforme las relaciones crecen simultáneamente. La extrudabilidad aumentó conforme $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor, pero la tendencia se revierte más dramáticamente conforme $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor (Figura 43(b)). Por lo tanto, la superficie de respuesta tuvo tres puntos mínimos de la extrudabilidad para las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ que aumentaron hacia el máximo en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.1$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$, alcanzando una extrudabilidad adecuada.

En general la extrudabilidad presentó una superficie de respuesta similar a la obtenida para la fluidez, es decir, conforme mayores son las relaciones molares, la mezcla de CAA-MCPC tuvo una fluidez más alta, una menor viscosidad y, por lo tanto, una mayor facilidad de ser extruida [123].

La Figura 44(a) muestra la edificabilidad como una función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El análisis de Pareto mostró que el efecto cuadrático de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue más significativo que el efecto lineal de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Así, la edificabilidad aumentó significativamente para la región delimitada por la relación de $3.0 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.9$ con $0.6 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.15$, ya que el efecto cuadrático indicó que el efecto se diluyó para un valor mayor de las relaciones molares (Figura 44b)).

Lo anterior condiciona el crecimiento de la superficie de respuesta de una forma no-lineal conforme las relaciones varían simultáneamente. Por lo tanto, la superficie de respuesta tuvo tres puntos mínimos de la edificabilidad para las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.6$, y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.62$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.62$ que aumentaron hacia el máximo en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.9$ con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.15$, alcanzando una extrudabilidad adecuada.

En general se observó que la edificabilidad de los CAA-MCPC no es muy alta, por lo que se deben buscar alternativas para aumentarla. A diferencia de las otras propiedades de printabilidad, la edificabilidad no se favorece de relaciones molares altas, debido a que vuelve las mezclas muy fluidas y poco viscosas, haciéndolas propensas a colapsar a causa de su baja tixotropía y, por lo tanto, como no es estable ni edificable, no es printable [126]. Por lo tanto, una mezcla necesita una fluidez suficiente para ser extruída, pero también una viscosidad adecuada para que sea capaz de mantener su forma y estructura durante la impresión 3D [127].

La Figura 45(a) muestra el tiempo de flujo como una función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El análisis de Pareto mostró que el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el más significativo, mientras que el modelo (Ec. 12) mostró un signo negativo, indicando que el aumento de esta

relación tiende a disminuir el tiempo de flujo, lo cual fue más evidente para una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.85$. No obstante, este comportamiento también depende de la interacción de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el efecto lineal de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; la Ec. 12 mostró un coeficiente positivo para la interacción y el efecto lineal, por lo tanto, conforme mayor es la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, más se favorece el tiempo de flujo.

Asimismo, el efecto lineal de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que el efecto cuadrático de la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con coeficiente negativo). Consecuentemente, la superficie de respuesta tiene una tendencia predominantemente lineal con un punto mínimo de la RC para la relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.6$ (sin importar la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), la cual aumentó hacia el máximo en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.62$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.62$, alcanzando un tiempo de flujo de 80 min. La tendencia indica el desarrollo de la RC más significativo inició cerca de la relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.94$ y $3.4 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.3$ como se apreció en la gráfica de contorno (Figura 45(b)).

En general la superficie de respuesta del tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC son cortos con respecto del CP [53,58,65]. Es deseable que este tiempo sea suficientemente largo (p.ej., 30 min), por lo que se requiere una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tan alta que promueva la formación de geles y productos de hidratación estables, resultando en una viscosidad adecuada [126], pero usando una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente baja. Esto es porque una alta relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contiene una mayor cantidad de iones de Na, lo que puede acelerar las reacciones de gelación y acortar el tiempo de flujo [127].

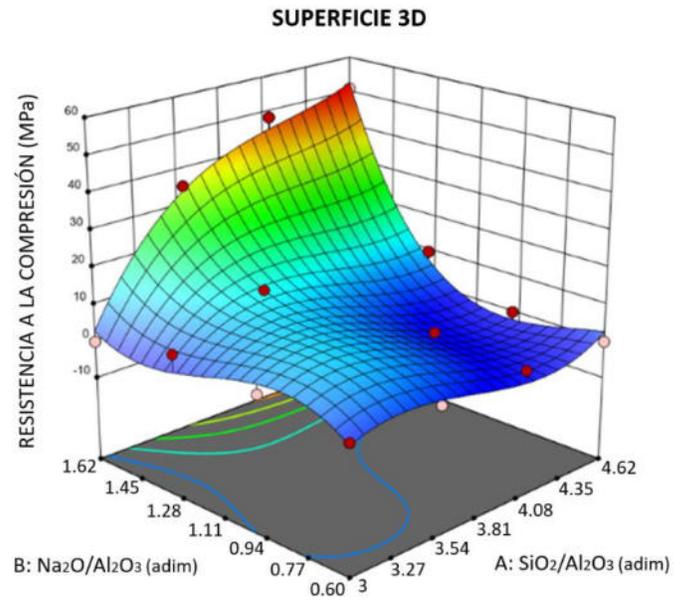
Respuesta: RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (Mpa)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

○ Debajo de la superficie

0 51.0133



(a)

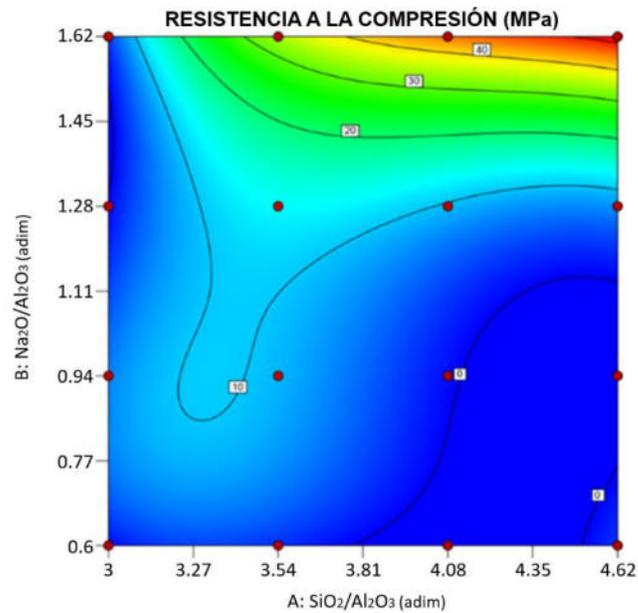
Respuesta: RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (MPa)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

○ Debajo de la superficie

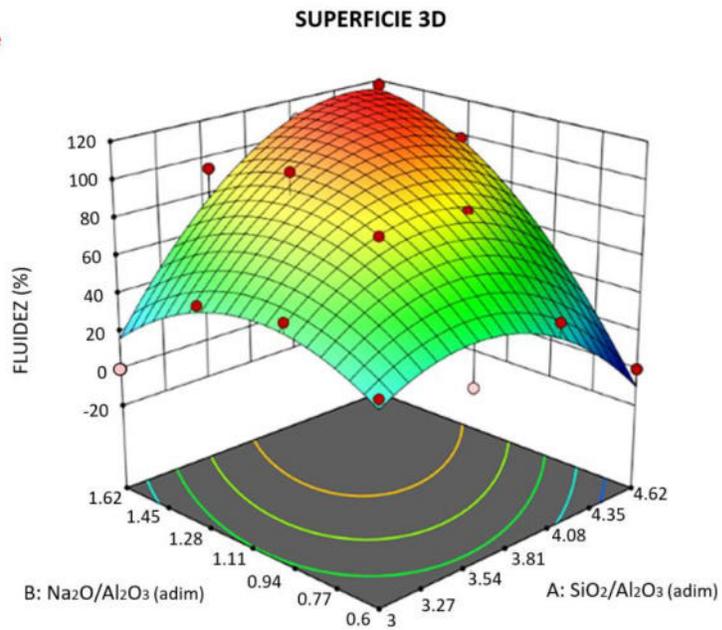
0 51.0133



(b)

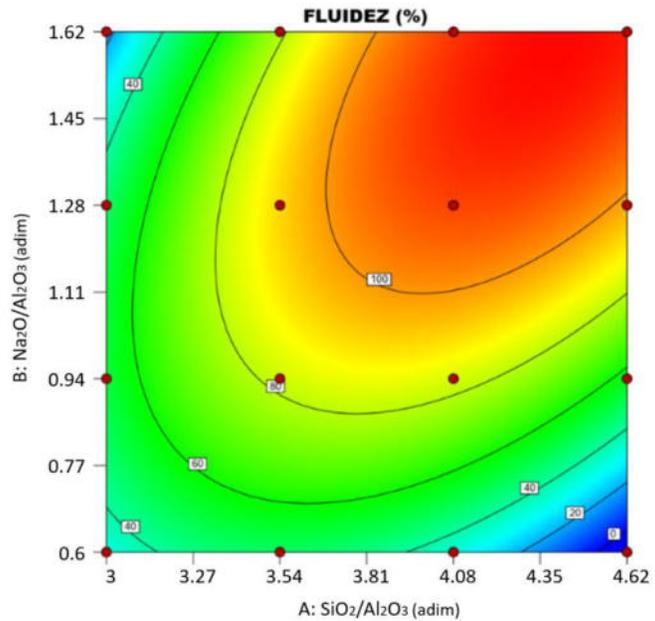
Figura 41. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la resistencia a la compresión para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Respuesta: FLUIDEZ (%)
 Puntos del diseño:
 ● Sobre la superficie
 ○ Debajo de la superficie
 0 117.5



(a)

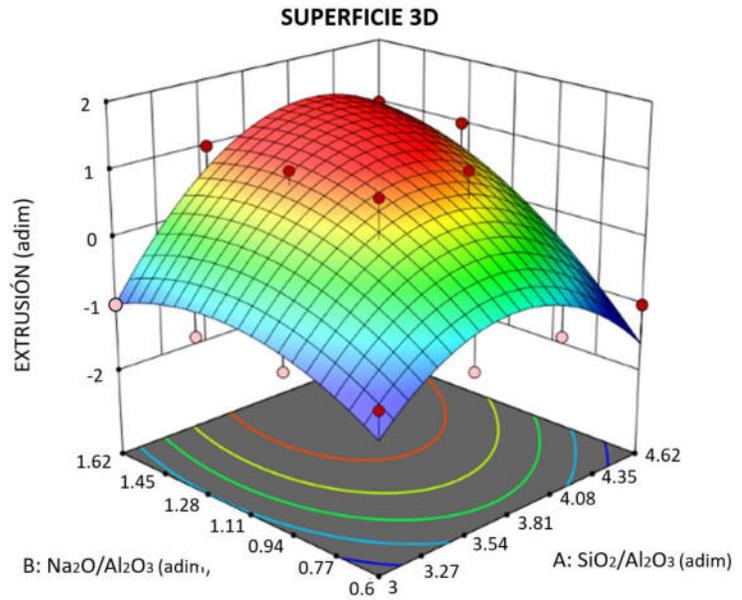
Respuesta: FLUIDEZ (%)
 Puntos del diseño:
 ● Sobre la superficie
 0 117.5



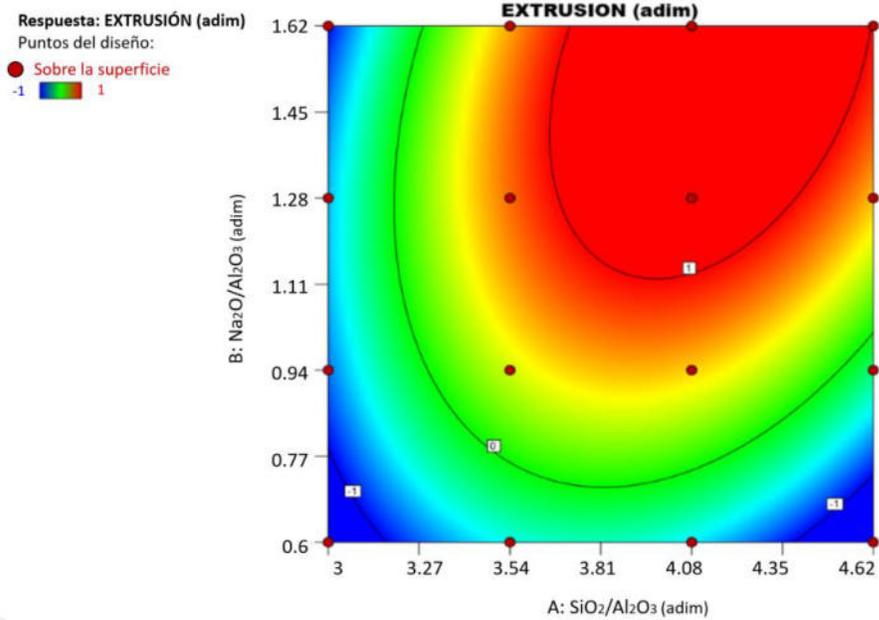
(b)

Figura 42. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la fluidez para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

Respuesta: EXTRUSIÓN (adim)
 Puntos del diseño:
 ● Sobre la superficie
 ○ Debajo de la superficie
 -1 1



(a)



(b)

Figura 43. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de la extrudabilidad para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

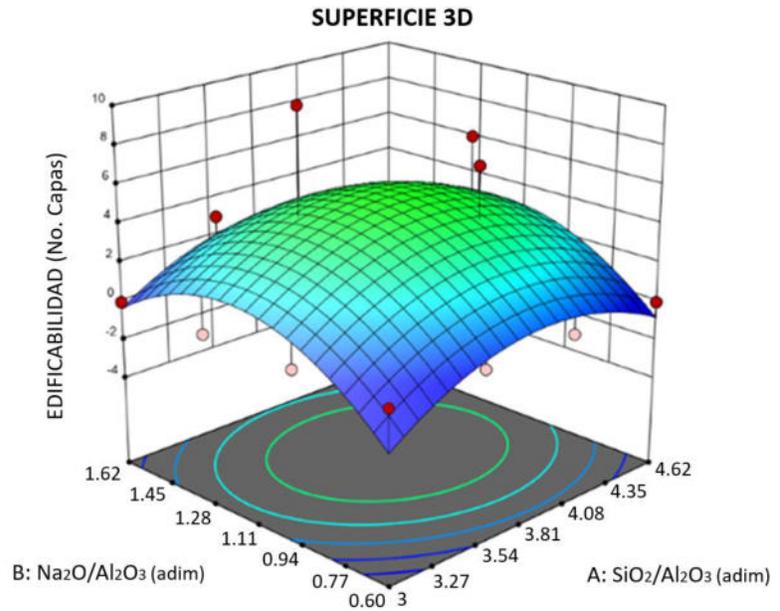
Respuesta: EDIFICABILIDAD (No. Capas)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

○ Debajo de la superficie

0 10



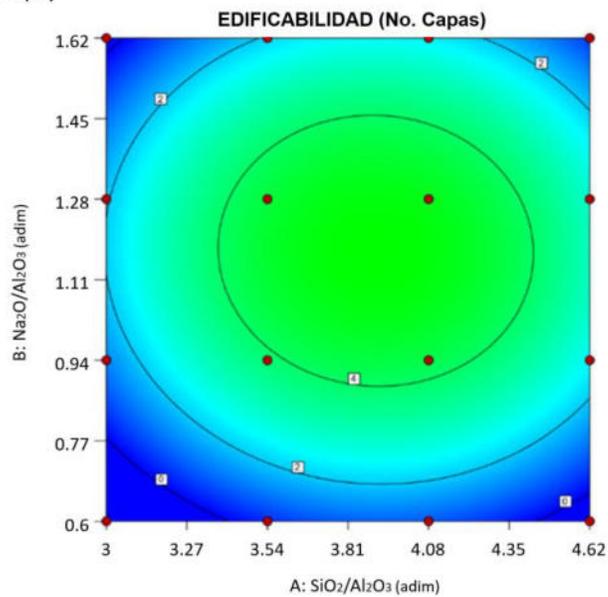
(a)

Respuesta: EDIFICABILIDAD (No. Capas)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

0 10



(b)

Figura 44. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de edificabilidad para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

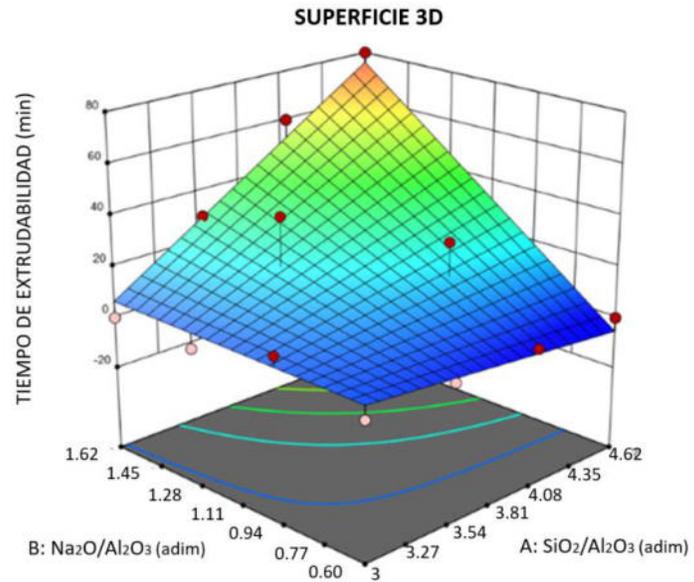
Respuesta: TIEMPO DE EXTRUDABILIDAD (min)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

○ Debajo de la superficie

0 80



(a)

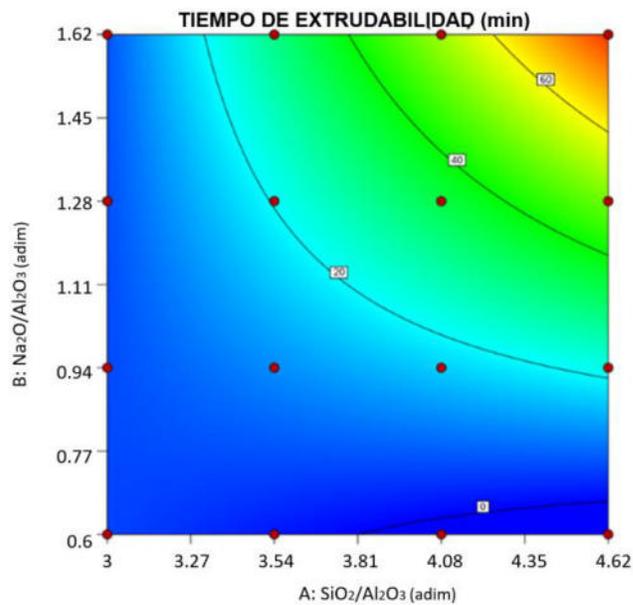
Respuesta: TIEMPO DE EXTRUDABILIDAD (min)

Puntos del diseño:

● Sobre la superficie

○ Debajo de la superficie

0 80



(b)

Figura 45. (a) Superficie de respuesta y (b) gráfica de contorno de tiempo de flujo para mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D.

5.3.3. Optimización de las propiedades de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D mediante el MSR.

El modelo de regresión de la superficie de respuesta de las mezclas de CAA-MCPC, permitió realizar la optimización multivariable de las propiedades de la resistencia de compresión, la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de flujo en función de los niveles de los factores ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), determinando condiciones específicas para el análisis. Con base en los resultados de la matriz experimental de esta investigación, la optimización multivariable realizada consideró:

- (a) Maximizar la resistencia de compresión, siempre y cuando sea por encima de 10 MPa.
- (b) Fluidez objetivo de 100%.
- (c) Extrudabilidad de 1, es decir, que la mezcla pueda ser **extrudible**.
- (d) Maximizar la edificabilidad.
- (e) Maximizar el tiempo de flujo, siempre y cuando no sea menor que 25 min.

La Tabla 16 resume los parámetros de optimización, la dosificación de la mezcla optimizada, los valores predichos por el modelo para las propiedades evaluadas y los resultados obtenidos mediante la corroboración experimental. La optimización determinó que los valores óptimos para las relaciones molares fueron $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.95$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.19$, alcanzando una resistencia de compresión de 12.71 MPa, una fluidez de 104.6%, una extrudabilidad adecuada, una edificabilidad de 9 capas y un tiempo de flujo de 33 min. La deseabilidad general de la mezcla optimizada fue de 0.15 debido a la diferencia que existe entre los valores predichos y los máximos que se pueden alcanzar según el

modelo; no obstante, los resultados experimentales fueron muy cercanos a los predichos por el modelo excepto para la edificabilidad, el cual es esperado conforme al R^2 determinado para este modelo tal como se discutió previamente [93]. Lo anterior confirma una consistencia adecuada del proceso de modelamiento y optimización multivariable usando el MSR y el trabajo experimental, aunque un ajuste en el modelo de edificabilidad sería necesario en caso de buscar una mayor precisión.

Tabla 16. Resultados de la optimización multivariable para la mezcla de CAA-MCPC para impresión 3D.

	Mezcla optimizada		
Factores de diseño*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Otros
		3.95	1.19
Diseño de mezcla (g/kg-mezcla)	Material	Cantidad (g)	Proporcionamiento (%)
	MC	151.12	15.11
	PC	604.48	60.45
	SS	144.89	14.49
	NAOH	18.16	1.82
	H ₂ O	81.36	8.14
	Total	1000.00	100.00
Propiedad	Unidades	Valores predichos	Valores experimentales
Resistencia de compresión	MPa	10.62±4.35	12.71±2.95
Fluidez	%	103.65±6.67	104.60±3.01
Extrudabilidad	adim.	Mezcla extrudible (1.09±0.16)	Mezcla extrudible (1.00±0.00)
Edificabilidad	núm. de capas	5.25±1.37	9.00±0.00
Tiempo de flujo	min	29.15±5.55	33.00±0.00

La Figura 46 muestra los elementos impresos usando la tinta optimizada de CAA-MCPC para el modelo cúbico y en zigzag, los cuales fueron impresos

satisfactoriamente. Con respecto de la precisión dimensional, el modelo en zigzag alcanzó en promedio una longitud de 3.95 cm de ancho, 7.35 cm de largo y 0.9 cm de altura, mientras que el modelo cúbico alcanzó en promedio una longitud de 1.45 cm de ancho, 1.5 cm de largo y 0.95 cm de altura. Por lo tanto, se logró el objetivo de imprimir ambos prototipos con una precisión dimensional relativamente adecuada, mostrando que la mezcla de CAA-MCPC optimizada es útil para utilizarse como tinta de impresión 3D. Los resultados presentados sugieren que este tipo de mezclas podrían tener el potencial para utilizarse en la impresión 3D de elementos con un mayor tamaño, en consecuencia, se sugiere realizar un estudio de escalabilidad.



(a)



(b)

Figura 46. Elementos impresos en 3D usando la tinta optimizada de CAA-MCPC para un modelo con patrón de impresión prismático y en zigzag.

CONCLUSIONES.

Esta investigación presentó un estudio de pastas de cementos activados alcalinamente con base en piedra caliza y metacaolín (CAA-PCMC), con el fin de contribuir a la comprensión del diseño, modelamiento y optimización de mezclas para impresión 3D. Lo anterior se realizó considerando un diseño eficiente de las tintas conforme a la economía circular, tales como reducir el uso de clinker por medio del desarrollo de cementantes alternativos con el potencial de sustituirlo parcial o totalmente. Esto incluyó el estudio de las propiedades en estado fresco y endurecido de las tintas de CAA-MCPC, tales como la resistencia de compresión, la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad, el tiempo de fluidez, así como las propiedades reológicas.

En general, las aportaciones de este trabajo abarcan:

- (1) La propuesta detallada de una metodología detallada para el diseño de mezclas para las tintas de CAA-MCPC.
- (2) La evaluación de las propiedades de la resistencia de compresión, la fluidez, la extrudabilidad, la edificabilidad y el tiempo de fluidez, pero también aportando la caracterización reológica para relacionarla con las propiedades de printabilidad de las tintas de CAA-MCPC.
- (3) El modelamiento y optimización mediante el Método de Superficie de Respuesta (MSR) de las propiedades en función de las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Algunas aportaciones específicas de la presente investigación son las siguientes:

- El diseño de la mezcla de los CAA-MCPC para tintas de impresión 3D se basó en la caracterización de la composición química y mineralógica de los precursores, especialmente de la pureza del metacaolín debido a que la dosificación de la solución alcalina se basa en la fracción reactiva de SiO_2 y Al_2O_3 la cual se puede obtener adecuadamente mediante la combinación de Fluorescencia de Rayos X y el análisis por refinamiento de Rietveld de los patrones de Difracción de Rayos X para relacionarlo con la fórmula estequiométrica del MC. En la presente investigación, el MC presentó una pureza de 54.27%, de la cual el 24.91% y 29.36% se correspondieron con la fracción reactiva de Al_2O_3 y SiO_2 . Posteriormente, se presentaron los criterios para seleccionar los niveles adecuados para evaluar las propiedades de las tintas y la rutina de cálculo para la dosificación de las mezclas se obtuvo con base en el método de compensación molar.
- La variación de la cantidad de agua en las mezclas de CAA-MCPC es un factor que influye significativamente en las propiedades de printabilidad. Un cambio de 0.23 a 0.26 puede impedir una adecuada extrudabilidad y edificabilidad, por lo que se recomienda realizar una mayor investigación considerando el factor de la relación a/cm.
- Respecto de la resistencia a la compresión, ésta aumentó conforme las relaciones molares fueron más altas, especialmente para una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3.54$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.94$.
- Con respecto de las propiedades de printabilidad de las mezclas de CAA-MCPC para impresión 3D, se observó que las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificaron significativamente la fluidez desde el 0% al 118%, aumentándola conforme las relaciones son más altas. Se encontró que la mejor calidad de impresión se correlacionó con una fluidez de 95-105% para las relaciones de $3.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.08$ y $0.94 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.28$.

Asimismo, las mezclas de CAA-MCPC con las relaciones molares de $3.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.08$ y $0.94 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.28$ también una adecuada extrudabilidad y una buena estabilidad durante la deposición; mientras que una adecuada edificabilidad entre 6 y 10 capas se observó para las relaciones de $3.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.62$ y $0.94 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.28$. Así, mezclas de CAA-MCPC con una fluidez mayor a 80% permiten la extrusión con dificultad, mientras que a partir de 90% se facilita, pero a partir del 105% no son edificables debido a que no son capaces de mantener su forma y la estructura colapsa. Respecto de los tiempos de preparación de las mezclas de CAA-MCPC, así como el tiempo de flujo estuvo relacionado con el inicio del fraguado de las mezclas, por lo que son factores muy importantes para lograr una impresión 3D exitosa. Un tiempo de flujo adecuado para el tamaño de los elementos impresos se obtuvo para las relaciones molares de $3.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.08$ y $0.94 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.28$, el cual fue entre 30 y 40 min.

- La evaluación de las propiedades reológicas del esfuerzo de corte, la viscosidad, el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento sirvió para relacionarlas con una adecuada fluidez, extrudabilidad, edificabilidad y tiempo de flujo de las mezclas de CAA-MCPC para que le permita una correcta impresión. Además, brindan los fundamentos para asociar las propiedades reológicas con los parámetros de operación de otros sistemas de impresión en futuras investigaciones. En general, la mezcla M2 de la matriz experimental presentó el mejor comportamiento de printabilidad (fluidez, extrudabilidad, edificabilidad y tiempo de flujo), presentando un esfuerzo límite de fluencia de 17.5 Pa.s, así como un mínimo para la viscosidad de 4 Pa.s para una velocidad de corte de 10 s^{-1} , mientras que el punto de transición de las curvas del módulo de almacenamiento y módulo de pérdida vs tiempo se presentó en $3 \times 10^2 \text{ s}$ para 70 Pa. Por permitir que fluya fácilmente bajo esfuerzo de corte durante la extrusión y recuperar su rigidez rápidamente una vez depositado, manteniendo su forma, se considera una mezcla con comportamiento tixotrópico, lo cual favorece la printabilidad.

- El modelamiento mediante el MSR presentó un buen ajuste para la resistencia de compresión, la fluidez, la extrudabilidad y el tiempo de flujo conforme el coeficiente de determinación de $71.4\% < R^2 < 91.4\%$, pero el modelo de la edificabilidad indicó que es necesario considerar otros factores para mejorar el ajuste ($R^2=44.5\%$). Asimismo, se analizó detalladamente el impacto de los términos lineales, cuadráticos y de interacción de factores para todos los casos, lo cual proporcionó los fundamentos para comprender la tendencia de la superficie de respuesta de las propiedades en función de las relaciones molares. Asimismo, la optimización multivariable de las propiedades mostró que la mezcla óptima de CAA-MCPC para impresión 3D tuvo unas relaciones molares de relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.95$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.19$, alcanzando una resistencia de compresión de 12.71 MPa, una fluidez de 104.6%, una extrudabilidad adecuada, una edificabilidad de 9 capas y un tiempo de flujo de 33 min, lo cual se correspondió adecuadamente con los valores predichos por los modelos de regresión. Además, la impresión 3D de los modelos con el patrón en prisma y zigzag presentó una precisión dimensional de ± 0.5 cm como máximo.

Con esta investigación se espera contribuir al campo del conocimiento de los cementantes sostenibles para impresión 3D, acercándolos más a la escala industrial como una alternativa viable en términos de propiedades, beneficios económicos y sobre todo que aporten una mejora en la calidad de vida de la sociedad en general mediante un menor impacto ambiental.

Recomendaciones y trabajos futuros

En futuros trabajos se sugiere:

- Variar la fuerza de extrusión, el tamaño de boquilla de la impresora 3D y la velocidad de impresión con el objetivo de optimizar el proceso de impresión 3D de los CAA-MCPC.
- Investigar la reología de todas las mezclas de CAA-MCPC para continuar correlacionando las propiedades de printabilidad con las propiedades reológicas y los parámetros de operación en el proceso de impresión 3D.
- Investigar posibles alternativas para modificar la viscosidad de las mezclas de CAA-MCPC, para así aumentar el tiempo de flujo en impresión 3D. Esto podría realizarse mediante estudios de aditivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] J.M. Mendoza-Rangel, J.R. Zapata-Padilla, F.D. Anguiano-Pérez, M.I. Velásquez-Hernández, S. Mares-Chávez, E.E. Espino-Robles, J.I. Alvarado-López, M.A. López-Serna, J.A. Mendoza-Jiménez, J.H. Díaz-Aguilera, “Circular economy in the 3D printing construction industry: a design, durability, materials, and processes solution to achieve decent, affordable, and sustainable housing in Nuevo León and Mexico”, *R. ALCONPAT*, vol. 14, no. 2, pp. 115-140, 2024, doi: 10.21041/ra.v14i2.735.
- [2] J. M. Mendoza-Rangel, J. H. Díaz-Aguilera, “Circular economy in the Latin American cement and concrete industry: a sustainable solution of design, durability, materials, and processes”, *R. ALCONPAT*, vol. 13, no. 3, pp. 328-248, 2023, doi: 10.21041/ra.v13i3.697.
- [3] Y. Villagrán-Zaccardi, R. Pareja, L. Rojas, E.F. Irassar, A. Torres-Acosta, J. Tobón, V.M. John, “Overview of cement and concrete production in Latin America and the Caribbean with a focus on the goals of reaching carbon neutrality”, *RILEM Tech. Lets.*, vol. 7, pp. 30-46, 2022, doi: 10.21809/rilemtechlett.2022.155.
- [4] J.H. Díaz-Aguilera, “Estudio del diseño eficiente, optimización, durabilidad y sostenibilidad de una pasta de cemento activado alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza”, Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2024, <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/27180>
- [5] P. Pérez-Cortés, “Sustainable alkali activated cements of limestone and metakaolin – Design, optimization, characterization and durability”, Tesis, Centro

de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo, 2021.

[6] G.H. Ahmed, "A review of "3D concrete printing": Materials and process characterization, economic considerations and environmental sustainability", *J. Build. Eng.*, vol. 66, p. 105863, 2023, doi: 10.1016/j.jobbe.2023.105863.

[7] Gobierno de México, "¿Qué es la agenda 2030 para el desarrollo sostenible?", 2024. Accedido el 10 de mayo de 2023 en <https://www.gob.mx/agenda2030>.

[8] CONAHCYT, "Programas Nacionales Estratégicos", 2012. Accedido el 14 de diciembre de 2023 en <https://conahcyt.mx/pronaces/>.

[9] PNUMA, "Emisiones del sector de los edificios alcanzaron nivel récord en 2019: informe de la ONU", 2020. Accedido el 28 de septiembre de 2023 en <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/comunicado-de-prensa/emisiones-del-sector-de-los-edificios-alcanzaron-nivel#:~:text=Eficiencia%20de%20recursos-,Emisiones%20del%20sector%20de%20los%20edificios%20alcanzaron%20nivel,2019%3A%20informe%20de%20la%20ONU&text=La%20operaci%C3%B3n%20y%20construcci%C3%B3n%20de,2%20relacionadas%20con%20la%20energ%C3%ADa>.

[10] A. Adesina, *Handbook of Solid Waste Management*, Springer, 2021, doi: 10.1007/978-981-15-7525-9_64-1.

[11] Statista, "Global cement production", 2024. Accedido el 10 de julio de 2024 en <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/#:~:text=The%20total%20volume%20of%20cement,industry%20has%20grown%20since%20then>.

[12] Merchant Research & Consulting Ltd, "Cement: 2024 World Market Review and Forecast to 2033", 2024. Accedido el 14 de julio de 2024 en <https://mcgroup.co.uk/researches/cement>.

[13] World Cement Association, "Global Cement Industry Outlook: Trends and Forecasts", 2024. Accedido el 14 de julio de 2024 en

<https://www.worldcementassociation.org/blog/news/global-cement-industry-outlook-trends-and-forecasts>.

[14] A. Motalebi, M.A.H. Khondoker, G. Kabir, "A Systematic Review of Life Cycle Assessments of 3D Concrete Printing", *Sust. Operat. & Computs.* Vol. 5, pp. 41-50, 2024, doi: 10.1016/j.susoc.2023.08.003.

[15] F.R. Vázquez-Leal, "Evaluación de la durabilidad de mortero a base de cemento de metacaolín-caliza activado por álcalis expuesto a CO₂ y cloruros", Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021, <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/22889>.

[16] Naciones Unidas, "Cambios demográficos", 2020. Accedido el 15 de julio de 2024 en <https://www.un.org/es/un75/shifting-demographics>.

[17] Senado de la República, "El 50 por ciento de las emisiones contaminantes pertenecen al sector de la construcción", 2021. Accedido el 26 de septiembre de 2023 en <http://comunicacion.senado.gob.mx/index.php/informacion/boletines/50135-el-50-por-ciento-de-las-emisiones-contaminantes-pertenecen-al-sector-de-la-construccion.html>.

[18] Universidad Autónoma de Nuevo León, "Programa de apoyo a la ciencia, tecnología e innovación ProACTI 2023", 2023. Accedido el 14 de julio de 2024 en <https://investigacion.uanl.mx/proacti/>.

[19] Gobierno de Nuevo León, "Firman convenio entre la Secretaría de Medio Ambiente y Embajada Francesa para compartir saberes", 2024. Accedido el 11 de abril de 2024 en <https://www.nl.gob.mx/boletines-comunicados-y-avisos/buscara-estado-crear-ley-de-economia-circular-en-medio-ambiente>.

[20] Gobierno de Nuevo León, "Norma Ambiental Estatal NAE-SMA-008-2022", 2022. Accedido el 14 de diciembre de 2023, en <https://www.nl.gob.mx/convocatorias/consulta-publica-norma-ambiental-estatal-nae-sma-008-2022-que-tiene-como-finalidad>.

[21] Milenio, "Francia y Nuevo León proyectan plan de economía circular para el cuidado ambiental", 2024. Accedido el 7 de junio de 2024 en

<https://www.milenio.com/politica/francia-nuevo-leon-proyectan-programa-economia-circular>.

[22] Vida Universitaria, “Firma UANL convenio de colaboración con SIMEPRODE”, 2024. Accedido el 11 de abril de 2024 en <https://vidauniversitaria.uanl.mx/campus-uanl/firma-uanl-convenio-de-colaboracion-con-simeprode/>.

[23] Holcim México, “HOLCIM MÉXICO, SIMEPRODE Y CMIC UNEN FUERZAS PARA IMPULSAR LA ECONOMÍA CIRCULAR EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN EN NUEVO LEÓN”, 2024. Accedido el 2 de julio de 2024 en <https://www.holcim.com.mx/holcim-mexico-simeprode-y-cmic-unen-fuerzas-para-impulsar-la-economia-circular-en-la-industria-de>.

[24] Centro Avanzado de Reciclaje Eficiente, “Centro Avanzado de Reciclaje Eficiente”, 2024. Accedido el 15 de julio de 2024 en <https://www.reciclajeavanzadocare.com/>.

[25] Vida Universitaria, “Replantean ciclos de vida de la construcción con economía circular”, 2023. Accedido el 15 de diciembre de 2023 en <https://vidauniversitaria.uanl.mx/campus-uanl/replantean-ciclos-de-vida-de-la-construccion-con-economia-circular/>.

[26] Facultad de Ingeniería Civil UANL, “1er Simposio del Cuerpo Académico Consolidado de Tecnología del Concreto: La Industria de la Construcción y la Economía Circular: Estrategias y Avances en Sostenibilidad”, 2023. Accedido el 15 de julio de 2024 en <https://fic.uanl.mx/1er-simposio-cactc2023/>.

[27] M. NoParast, M. Hematian, A. Ashrafiyan, M.J.T. Amiri, H.A. Jafari, “Development of a non-dominated sorting genetic algorithm for implementing circular economy strategies in the concrete industry”, *Sust. Prod. & Cons.*, vol. 27, pp. 933-946, 2021, doi: 10.1016/j.spc.2021.02.009.

[28] M.U. Hossain, S.T. Ng, P. Antwi-Afari, Ben Amor, “Circular economy and the construction industry: Existing trends, challenges and prospective framework for sustainable construction”, *Ren. Sust. Ener. Rev.*, vol. 130, p. 109948, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109948.

- [29] J.S. Sudarsan, H. Gavali, "Application of BIM in conjunction with circular economy principles for sustainable construction", *Environ. Dev. Sustain.*, vol. 26, pp. 7455-7468, 2024, doi: 10.1007/s10668-023-03015-4.
- [30] P. Chakartnarodom, S. Wanpen, W. Prakaypan, E.A. Laitila, N. Kongkajun, "Development of High-Performance Fiber Cement: A Case Study in the Integration of Circular Economy in Product Design", *Sustainability*, vol. 14, no. 19, p. 12263, 2022, doi: 10.3390/su141912263.
- [31] R. Minunno, T. O'Grady, G.M. Morrison, R.L. Gruner, M. Colling, "Strategies for Applying the Circular Economy to Prefabricated Buildings", *Buildings*, vol. 8, no. 9, p. 125, 2018, doi: 10.3390/buildings8090125.
- [32] M. Yang, L. Chen, J. Wang, G. Msigwa, A.I. Osman, S. Fawzy, D.W. Rooney, Y. Pow-Seng, "Circular economy strategies for combating climate change and other environmental issues", *Env. Chem. Let.*, vol. 21, pp. 55-80, 2022, doi: 10.1007/s10311-022-01499-6.
- [33] C. Mostert, H. Sameer, D. Glanz, S. Bringezu, "Climate and resource footprint assessment and visualization of recycled concrete for circular economy", *Resour. Cons. Recy.*, vol. 174, p. 105767, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105767
- [34] H. Wang, Y. Liu, J. Zhang, H. Zhang, L. Huang, D. Xu, C. Zhang, "Sustainability Investigation in the Building Cement Production System Based on the LCA-Emergy Method", *Sustainability*, vol. 14, no. 24, p. 16380, 2022, doi: 10.3390/su142416380.
- [35] A.T.M. Marsh, A.P.M. Velenturf, S.A. Bernal, "Circular Economy strategies for concrete: implementation and integration", *J. Clean. Produc.*, vol. 362, p.132486, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132486.
- [36] J. Fořt, R. Černý, "Transition to circular economy in the construction industry: Environmental aspects of waste brick recycling scenarios", *Waste Manag.*, vol. 118, pp. 510-520, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.09.004.
- [37] R. Rada, D.L. Manea, R. Chelcea, S. Rada, "Nanocomposites as Substituent of Cement: Structure and Mechanical Properties", *Materials*, vol. 16, no. 6, p. 2398, 2023, doi: 10.3390/ma16062398.

- [38] J. Neves, A.C. Freire, "Special Issue: The Use of Recycled Materials to Promote Pavement Sustainability Performance", *Recycling*, vol. 7, no. 2, p. 12, 2022, doi: 10.3390/recycling7020012.
- [39] E.S. Barreto, K.V. Stafanato, M.T Marvila, A.R. Garcez de Azevedo, M. Ali, R.M.L. Pereira, S.N. Monteiro, "Clay Ceramic Waste as Pozzolan Constituent in Cement for Structural Concrete", *Materials*, vol. 14, no. 11, p. 2917, 2021, doi: 10.3390/ma14112917.
- [40] M. Linek, M. Bacharz, P. Piotrowska, "Surface Cement Concrete with Reclaimed Asphalt", *Materials*, vol. 1, no. 7, p. 2791, 2023, doi: 10.3390/ma16072791.
- [41] V.M. Taghvaei, M. Nodehi, "Applying Circular Economy to Construction Industry through Use of Waste Materials: A Review of Supplementary Cementitious Materials, Plastics, and Ceramics", *Cir. Eco. Sust.*, vol. 2, pp. 987-1020, 2022, doi: 10.1007/s43615-022-00149-x
- [42] M.A. Al-Sinan, A.A. Bubshait, "Using Plastic Sand as a Construction Material toward a Circular Economy: A Review", *Sustainability*, vol. 14, no. 11, p. 6446, 2022, doi: 10.3390/su14116446.
- [43] J.H. Díaz-Aguilera, S.L. Rodríguez-Reyna, L.M. Flores-Véles, O. Dominguez, "Improvement of Mechanical Behavior of Rubber–Cement Mortars by Catalytic Hydration", *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 33, no. 10, p. 04021282, 2021, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003897.
- [44] F. Althoey, O. Zaid, J. de-Prado-Gil, C. Palencia, E. Ali, I. Hakeem, R. Martínez-García, "Impact of sulfate activation of rice husk ash on the performance of high strength steel fiber reinforced recycled aggregate concrete", *J. Build. Eng.*, vol. 54, p. 104610, 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104610.
- [45] H.A. Ariza-Figueroa, J. Bosch, M.A. Baltazar-Zamora, R. Croche, G. Santiago-Hurtado, L. Landa-Ruiz, J.M. Mendoza-Rangel, J. M. Bastidas, F. Almeraya-Calderón, D.M. Bastidas, "Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel Reinforcements in SCBA-SF Ternary Ecological Concrete Exposed to MgSO₄", *Materials*, vol. 13, no. 10, p. 2412, 2020, doi: 10.3390/ma13102412.

- [46] M. Nodehi, V.M. Taghvaei, “Sustainable concrete for circular economy: a review on use of waste glass”, *G. Struc. & Eng.*, vol. 7, pp. 3-22, 2022, doi: 10.1007/s40940-021-00155-9.
- [47] S.K. Ghosh V., Kumar, *Circular Economy and Fly Ash Management*, Springer, 2020.
- [48] T.C. Phiri, P. Singh, A.N. Nikoloski, “The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II” *Min. Eng.*, vol. 172, p. 107150, 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2021.107150.
- [49] A. Al-Hamrani, M. Kucukvar, W. Alnahhal, E. Mahdi, N.C. Onat, “Green Concrete for a Circular Economy: A Review on Sustainability, Durability, and Structural Properties”, *Materials*, vol. 14, no. 2, p. 351, 2021, doi: 10.3390/ma14020351.
- [50] K. Anastasiades, J. Blom, M. Buyle, A. Audenaert, “Translating the circular economy to bridge construction: Lessons learnt from a critical literature review” *Ren. Sust. Ene. Rev.*, vol. 117, p. 109522, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109522.
- [51] K. Bourke, B. Kyle, “Service life planning and durability in the context of circular economy assessments — initial aspects for review”, *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 46, no. 11, pp. 1074-1079, 2019, doi: 10.1139/cjce-2018-0596.
- [52] L. Contrafatto, “Recycled Etna volcanic ash for cement, mortar and concrete manufacturing”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 151, pp. 704-713, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.125.
- [53] A.S. Guimarães, J.M.P.Q. Delgado, S.S. Lucas, “Additive Manufacturing on Building Construction”, *Def. Dif. For.*, vol. 412, pp. 207–216, 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.412.207.
- [54] S.K. Kaliyavaradhan, L. Tung-Chai, K.H. Mo, “CO₂ sequestration of fresh concrete slurry waste: Optimization of CO₂ uptake and feasible use as a potential cement binder”, *J. CO₂ Util.*, vol. 42, p. 101330, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101330.
- [55] M. Hanif, R. Agarwal, U. Sharma, P.C. Thapliyal, L.P. Singh, “A review on CO₂ capture and sequestration in the construction industry: Emerging

- approaches and commercialised technologies”, *J CO₂ Util.*, vol. 67, p. 102292, 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102292.
- [56] J.A. Mathews, H., Tan, “Progress Toward a Circular Economy in China: The Drivers (and Inhibitors) of Eco-industrial Initiative”, *J. Ind. Eco.*, vol. 15, no. 3, pp. 435-457, 2011, doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00332.x.
- [57] S. Geisendorf, F., Pietrulla, “The circular economy and circular economic concepts—a literature analysis and redefinition”, *Thund. Inter. Buiss. Rev.*, vol. 60, no. 5, pp. 771-782, 2018, doi: 10.1002/tie.21924.
- [58] P.C. Hewlett, *LEA’S Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Ed. Elsevier, 2006.
- [59] Cement Industry Federation, “Cement Industry & Emissions”, 2023. Accedido el 18 de julio de 2024 en <https://cement.org.au/sustainability/climate-change/>.
- [60] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd Ed. Thomas Telford Services Ltd, 1997.
- [61] A. Aboulayt, M. Riahi, M. Ouazzani Touhami, H. Hannache, M. Gomina, R. Moussa, “Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate”, *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, p. 2393e2401, 2017, doi: 10.1016/j.appt.2017.06.022.
- [62] N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov, V.P. Morozov, A.R. Gaifullin, L.I. Potapova, A.M. Gubaidullina, Y.N. Osin, “Marl-based geopolymers incorporated with limestone: a feasibility study”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 492, p. 1e10, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.015.
- [63] C.K. Yip, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, “Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, p. 979e985, 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004.
- [64] OSHA, “Commonly Used Statistics | Occupational Safety and Health Administration”, 2022. Accedido el 31 de agosto de 2023 en <https://www.osha.gov/data/commonstats>.
- [65] R. Robayo-Salazar, R. Mejía de Gutiérrez, M.A. Villaquirán-Caicedo, S.D. Arjona, “3D printing with cementitious materials: Challenges and opportunities for

the construction sector”, *Autom. Constr.*, vol. 146, p. 104693, doi: 10.1016/j.autcon.2022.104693.

[66] WINSUN, “Winsun Company News”, 2014. Accedido el 1 de septiembre de 2023 en <http://www.winsun3d.com/En/News/index/p1/2>.

[67] ArchDaily, “Oficina china imprime 10 Casas en 24 Horas”, 2014. Accedido el 30 de septiembre de 2023 en <https://www.archdaily.mx/mx/02-355382/oficina-china-imprime-10-casas-en-24-horas>.

[68] ArchDaily, “Dubai planifica imprimir en 3D el 25% de sus nuevos edificios en 2025”, 2018. Accedido el 30 de septiembre de 2023 en <https://www.archdaily.mx/mx/901205/dubai-planifica-imprimir-en-3d-el-25-percent-de-sus-nuevos-edificios-en-2025>.

[69] ArchDaily, “El futuro es ahora: Casas impresas en 3D comienzan a ser habitadas en los Países Bajos”, 2021. Accedido el 30 de septiembre de 2023 en <https://www.archdaily.mx/mx/961093/el-futuro-es-ahora-casas-impresas-en-3d-comienzan-a-ser-habitadas-en-los-paises-bajos#:~:text=los%20Pa%C3%ADses%20Bajos-,El%20futuro%20es%20ahora%3A%20Casas%20impresas%20en%203D%20comienzan%20a,habitadas%20en%20los%20Pa%C3%ADses%20Bajos&text=Si%20hace%20algunos%20a%C3%B1os%20la,que%20ha%20llegado%20para%20quedarse>.

[70] R. García-Alvarado, A. Martínez, L. González, F. Auat, “Projections of 3D-printed construction in Chile”, *Rev. Ing. Constr.*, vol. 25, pp. 60-72, 2020, doi: 10.4067/S0718-50732020000100060

[71] ArchDaily, “La estética de la automatización: análisis de una vivienda asequible impresa en 3D”, 2021. Accedido el 30 de septiembre de 2023 en <https://www.archdaily.mx/mx/964468/la-estetica-de-la-automatizacion-analisis-de-una-vivienda-asequible-impresa-en-3d>.

[72] A. Motalebi, M.A.H. Khondoker, G. Kabir, “A Systematic Review of Life Cycle Assessments of 3D Concrete Printing”, *Sust. Operat. Computs.*, vol. 5, pp. 41-50, 2023, doi: 10.1016/j.susoc.2023.08.003.

[73] COBOD, “Líder mundial en impresión 3D”, 2023. Accedido el 9 de octubre de 2023 en <https://cobod.com/es/>.

[74] CEMEX, “CEMEX es la primera compañía que introduce impresión 3D con concreto en México”, 2022. Recuperado el 1 de septiembre de 2023, de <https://www.cemexmexico.com/-/cemex-es-primera-compa%C3%B1a%ADa-que-introduce-impresi%C3%B3n-3d-con-concreto-en-m%C3%A9xico#:~:text=CEMEX%20es%20Primera%20Compa%C3%B1a%ADa%20que%20Introduce%20Impresi%C3%B3n%203D%20con%20Concreto%20en%20M%C3%A9xico,->

Monterrey%2C%20M%C3%A9xico%2004&text=CEMEX%2C%20S.A.B.%20de%20C.V.%20(%E2%80%9C,y%20de%20grado%20de%20construcci%C3%B3n

[75] G. Ma, Z. Li, L. Wang, F. Wang, J. Sanjayan, “Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 202, pp. 770-783 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.008.

[76] D.H. Murcia, M. Genedy, M.M.R. Taha., “Examining the significance of infill printing pattern on the anisotropy of 3D printed concrete”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 262, p. 120559, 2020, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.120559](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120559).

[77] A.U. Rehman, J.H. Kim, “3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics”, *Materials*, vol. 14, p. 3800, 2021, doi: 10.3390/ma14143800.

[78] J. Xiao, H. Liu, T Ding, “Finite element analysis on the anisotropic behavior of 3D printed concrete under compression and flexure”, *Addit. Manufact.*, vol. 39, p. 101712, 2021, doi: 10.1016/j.addma.2020.101712.

[79] J. Ye, C. Cui, J. Yu, K. Yu, F. Dong, “Effect of polyethylene fiber content on workability and mechanical-anisotropic properties of 3D printed ultra-high ductile concrete”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 281, p. 122586, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122586.

- [80] T. Ding, J. Xiao, S. Zou, X. Zhou, "Anisotropic behavior in bending of 3D printed concrete reinforced with fibers", *Compos. Struct.*, Vol. 254, p. 112808, 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112808.
- [81] F.E. Inaty, B., Baz, G. Aouad, "Long-term durability assessment of 3D printed concrete", *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 1921-1936, 2023, doi: 10.1080/01694243.2022.2102717.
- [82] H. Song, X. Li, "An Overview on the Rheology, Mechanical Properties, Durability, 3D Printing, and Microstructural Performance of Nanomaterials in Cementitious Composites", *Materials*, vol. 14, p. 2950, 2021, doi: 10.3390/ma14112950.
- [83] Y. Zhang, Y. Zhang, L. Yang, G. Liu, Y. Chen, S. Yu, H. Du, "Hardened properties and durability of large-scale 3D printed cement-based materials", *Maters. Struct.*, vol. 54, pp. 1-14, 2021, doi: 10.1617/s11527-021-01632-x.
- [84] S.A. Khan, M. Jassim, H. Ilcan, O. Sahin, İ.R. Bayer, M. Sahmaran, M. Koc, "3D printing of circular materials: Comparative environmental analysis of materials and construction techniques", *C. Stud. Constr. Mater.*, vol. 18, p. e02059, 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02059.
- [85] X. Dai, Y. Tao, K.V. Tittelboom, G. De-Schutter, "Rheological and mechanical properties of 3D printable alkali-activated slag mixtures with addition of nano clay", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 139, p. 104995, 2023, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2023.104995.
- [86] A. Al-Fahim, N. Admassu, G. Dailey, M.K. Moradllo, "Application of cellulose nanocrystals in 3D printed alkali-activated cementitious composites", *J. Build. Eng.*, vol. 82, p. 108380, 2024, doi: 10.1016/j.job.2023.108380.
- [87] M.D.M. Paiva, L.D.F. Rocha, L.I.C. Fernández, R.D.T. Hijo, E.C.C.M. Silva, R. Neumann, O.A.M. Reales, "Rheological Properties of Metakaolin-Based Geopolymers for Three-Dimensional Printing of Structures", *ACI Mater. J.*, vol. 118, p. 177, doi: 10.14359/51733122.
- [88] D. Chaiyotha, W. Kantawong, P. Payakaniti, S. Pinitsoontorn, P. Chindaprasirt, "Finding optimized conditions for 3D printed high calcium fly ash

based alkali-activated mortar”, *C. Stud. Constr. Mater.*, vol. 18, p. e01976, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e01976.

[89] Y. Chen, K. Xia, Z. Jia, Y. Gao, Z. Zhang, Y. Zhang, “Extending applicability of 3D-printable geopolymer to large-scale printing scenario via combination of sodium carbonate and nano-silica”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 145, p. 105322, 2024, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105322.

[90] F.A. Shilar, S.V. Ganachari, V.B. Patil, B.E. Bhojaraja, T.M.Y. Khan, N. Almakayeel, “A review of 3D printing of geopolymer composites for structural and functional applications”, vol. 400, p. 132869, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132869.

[91] K. Chen, Q. Liu, B. Chen, S. Zhang, L. Ferrara, W. Li, “Effect of raw materials on the performance of 3D printing geopolymer: A review”, *J. Build. Eng.*, vol. 84, p. 108501, doi: 10.1016/j.jobbe.2024.108501.

[92] H. Alghamdi, S.A. Nair, N. Neithalath, “Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders”, *Maters. Design*, vol. 167, p. 107634, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107634.

[93] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 8th Ed., John Wiley & Sons Inc, 2013.

[94] S.A. Khan, H. Ilcan, R. Imran, E. Aminipour, O. Şahin, A. Al-Rashid, M. Şahmaran, M. Koç, “The impact of nozzle diameter and printing speed on geopolymer-based 3D-Printed concrete structures: Numerical modeling and experimental validation”, *Results Eng.*, vol. 21, p. 101864, 2024, doi: 10.1016/j.rineng.2024.101864.

[95] J. Marczyk, C. Ziejewska, K. Pławecka, A. Bąk, M. Łach, K. Korniejenko, I. Hager, J. Mikuła, W.T. Lin, M. Hebda, “Optimizing the L/S Ratio in Geopolymers for the Production of Large-Size Elements with 3D Printing Technology”, *Materials*, vol. 15, p. 3362, 2022, doi: 10.3390/ma15093362.

[96] C. Roux, J. Archez, C.L. Gall, M. Saadé, A. Féraille, J.F. Caron, “Towards Sustainable Material: Optimizing Geopolymer Mortar Formulations for 3D

Printing: A Life Cycle Assessment Approach”, *Sustainability*, vol. 16, p. 3328, 2024, doi: 10.3390/su16083328.

[97] A. Kashania, T.D. Ngo, “Optimisation of mixture properties for 3D printing of geopolymer concrete”, 35th International Symposium on Automation and Robotics in Construction, ISARC, 2018.

[98] C. Sun, J. Xiang, M. Xu, Y. He, Z. Tong, X. Cui, “3D extrusion free forming of geopolymer composites: Materials modification and processing optimization”, *J. Cleaner Prod.*, vol. 258, p. 120986, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120986.

[99] V. Kleshchevnikova, S. Belyaeva, A. Baranov, “Optimization of Mix Designs and Experimental Study of the Properties of Concrete Mix for 3D Printing”, Proceedings of EECE 2020, Springer, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-72404-7_16.

[13 100] J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, “Alkali Activated Materials,” 2014.

[15 101] J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, Eds., *Alkali Activated Materials*, vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2.

[102] P. Pérez-Cortés, “Sustainable alkali activated cements of limestone and metakaolin – Design, optimization, characterization and durability”. Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo, 2021.

[103] A. V. Rahul, M. Santhanam, H. Meena, Z. Ghani, “3D printable concrete: Mixture design and test methods,” *Cem Concr Compos*, vol. 97, pp. 13–23, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.12.014.

[104] M. Campillo, “PREFABRICACIÓN EN LA ARQUITECTURA: IMPRESIÓN 3D EN HORMIGÓN,” Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2017.

[105] B. Lu *et al.*, “A systematical review of 3D printable cementitious materials,” *Constr Build Mater*, vol. 207, pp. 477–490, May 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144.

[106] P. Perez-Cortes, J. I. Escalante-Garcia, “Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and

- cost analyses,” *Cem Concr Compos*, vol. 106, p. 103450, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103450.
- [107] P. Perez-Cortes, J. I. Escalante-Garcia, “Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements,” *Cem Concr Res*, vol. 137, p. 106211, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106211.
- [108] I. H. Shah, S. A. Miller, D. Jiang, R. J. Myers, “Cement substitution with secondary materials can reduce annual global CO₂ emissions by up to 1.3 gigatons,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, p. 5758, Sep. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-33289-7.
- [109] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, *Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cement or geopolymers*, vol. 32. España: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 2017.
- [110] C. R.-P. M. del M. A. F. P. M. Torres-Carrasco, “Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators,” *Rheological behavior, Boletín de la sociedad española de Ceramicay Vidrio*, vol. 54, pp. 45–57, 2015.
- [111] Y. Chen, S. He, Y. Zhang, Z. Wan, O. Çopuroğlu, E. Schlangen, “3D printing of calcined clay-limestone-based cementitious materials,” *Cem Concr Res*, vol. 149, p. 106553, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106553.
- [112] M. C. G. Juenger, R. Snellings, S. A. Bernal, “Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights,” *Cem Concr Res*, vol. 122, pp. 257–273, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.05.008.
- [113] M. Ahmaruzzaman, “A review on the utilization of fly ash,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 36, no. 3, pp. 327–363, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.003.
- [114] E. G. G. W. A. Hasnaoui, “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars,” *Construct. Build. Mater.*, vol. 198, pp. 10–26, 2019.

- [115] M. I. Khan, R. Siddique, "Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties," *Resour Conserv Recycl*, vol. 57, pp. 30–35, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.016.
- [116] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, T. Opravil, "Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite," *Powder Technol*, vol. 264, pp. 439–445, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.05.047.
- [117] J. Provis, J. Van Deventer, *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications*. 2009.
- [118] F. Avet, X. Li, K. Scrivener, "Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends," *Cem Concr Res*, vol. 106, pp. 40–48, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.01.009.
- [119] R. Arellano-Aguilar, O. Burciaga-Díaz, A. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-García, "Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio," *Constr Build Mater*, vol. 50, pp. 642–648, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023.
- [120] J. Provis, J. Van Deventer, *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications*. 2009.
- [121] J. Y. S. Y. Z. Wen, "Rheological characteristics of sodium silicate solution and its effects on the performance of geopolymer slurry," *J. Build. Mater.*, vol. 14, pp. 723–729, 2011.
- [122] B. S. S. D. S. K. B. I. G, "Effect of sodium carbonate/ sodium silicate activator on the rheology, geopolymerization and strength of fly ash/slag geopolymer pastes," *Cement Concr. Compos.*, vol. 97, pp. 226–238, 2019.
- [123] Y. Chen, S. He, Y. Zhang, Z. Wan, O. Çopuroğlu, E. Schlangen, "3D printing of calcined clay-limestone-based cementitious materials," *Cem Concr Res*, vol. 149, p. 106553, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106553.
- [124] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," 1995, [Online]. Available: <http://materconstrucc.revistas.csic.es>

- [125] S.H. Kosmatka, *Diseño y control de mezclas de concreto*, Portland Cement Association, 2004.
- [126] A. Ur Rehman, V. M. Sglavo, “3D printing of geopolymer-based concrete for building applications,” *Rapid Prototyp J*, vol. 26, no. 10, pp. 1783–1788, Sep. 2020, doi: 10.1108/RPJ-09-2019-0244.
- [127] S., D. Z. , X. J. , Y. J. Hou, “A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design. ,” *Constr Build Mater*, vol. 273, pp. 121–745, 2020.
- [128] J. Marczyk *et al.*, “Hybrid Materials Based on Fly Ash, Metakaolin, and Cement for 3D Printing,” *Materials*, vol. 14, no. 22, p. 6874, Nov. 2021, doi: 10.3390/ma14226874.
- [129] D.W. Zhang, D. Wang, X.-Q. Lin, T. Zhang, “The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymer pastes,” *Constr Build Mater*, vol. 184, pp. 575–580, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.233.
- [130] X. Guo, J. Yang, G. Xiong, “Influence of supplementary cementitious materials on rheological properties of 3D printed fly ash based geopolymer,” *Cem Concr Compos*, vol. 114, p. 103820, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103820.
- [131] J. Mewis, N. J. Wagner, “Thixotropy,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 147–148, pp. 214–227, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [132] Y.A. Al-Noaimat *et al.*, “3D printing of limestone-calcined clay cement: A review of its potential implementation in the construction industry,” *Results in Engineering*, vol. 18, p. 101115, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101115.
- [133] N.A. Tregger, M. E. Pakula, S. P. Shah, “Influence of clays on the rheology of cement pastes,” *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 3, pp. 384–391, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.11.001.
- [134] T.R. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, T. Sui, and X. Cheng, “The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3,” *Cem Concr Compos*, vol. 107, p. 103516, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103516.

- [135] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, "Calcined clay limestone cements (LC3)," *Cem Concr Res*, vol. 114, pp. 49–56, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
- [136] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, "Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone," *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.006.
- [137] F. Avet, R. Snellings, A. Alujas Diaz, M. Ben Haha, K. Scrivener, "Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays," *Cem Concr Res*, vol. 85, pp. 1–11, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.02.015
- [138] N. Roussel, "Rheological requirements for printable concretes," *Cem Concr Res*, vol. 112, pp. 76–85, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.005.
- [139] A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, and B. Khoshnevis, "Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture," *Constr. Build. Mater.*, vol. 145, pp. 639–647, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015.
- [140] M. Papachristoforou, V. Mitsopoulos, M. Stefanidou, "Evaluation of workability parameters in 3D printing concrete," *Procedia Structural Integrity*, vol. 10, pp. 155–162, 2018, doi: 10.1016/j.prostr.2018.09.023.
- [141] Y. Zhang, Y. Zhang, G. Liu, Y. Yang, M. Wu, B. Pang, "Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink," *Constr Build Mater*, vol. 174, pp. 263–271, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115.
- [142] M.A. Moeini, M. Hosseinpour, A. Yahia, "3D printing of cement-based materials with adapted buildability," *Constr Build Mater*, vol. 337, p. 127614, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127614.
- [143] T.T. Le, S. A. Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibb, T. Thorpe, "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete," *Mater Struct*, vol. 45, no. 8, pp. 1221–1232, Aug. 2012, doi: 10.1617/s11527-012-9828-z.
- [144] H. A., H. J. F. & W. K. Barnes, *An introduction to rheology*, vol. 3. Elsevier., 1989.

- [145] N., O. G. , G. S. , B. C. Roussel, "The origins of thixotropy of fresh cement pastes. ," *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 1, pp. 148–157, 2012.
- [146] O. Ojeda, "THIXOTROPY OF REACTIVE SUSPENSIONS: APPLICATION TO WHITE PORTLAND CEMENT SUSPENSIONS ," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2019.
- [147] Y. Zhang, Y. Zhang, W. She, L. Yang, G. Liu, Y. Yang, "Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete," *Constr Build Mater*, vol. 201, pp. 278–285, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.061.
- [148] T. Wangler *et al.*, "Digital Concrete: Opportunities and Challenges," *RILEM Technical Letters*, vol. 1, pp. 67–75, Oct. 2016, doi: 10.21809/rilemtechlett.2016.16.
- [149] C. V. M. M. A. F. Puertas, "Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution," *Cement Concrete Composites*, vol. 53, pp. 279–288, 2014.
- [150] O. H., F. D. , W. J. E. , K. K. H. Wallevik, "Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement – based materials.," *Cement and Concrete Research* , vol. 78, pp. 100–109, 2015.
- [151] D.-W. Zhang, D. Wang, X.-Q. Lin, T. Zhang, "The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymers pastes," *Constr Build Mater*, vol. 184, pp. 575–580, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.233.
- [152] C.F. Ferraris, "Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report," *J Res Natl Inst Stand Technol*, vol. 104, no. 5, p. 461, Sep. 1999, doi: 10.6028/jres.104.028.
- [153] M. Sonebi, M. Lachemi, K. M. A. Hossain, "Optimisation of rheological parameters and mechanical properties of superplasticised cement grouts containing metakaolin and viscosity modifying admixture," *Constr Build Mater*, vol. 38, pp. 126–138, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.102.
- [154] E. N. K. H. Mehdizadeh, "Rheology and apparent activation energy of alkali activated phosphorous slag," *Construction Building Materials*, vol. 171, pp. 197–204, 2018.

- [155] F. Puertas, M. M. Alonso, S. Gismera, M. Lanzón, M. T. Blanco-Varela, "Rheology of Cementitious Materials: Alkali-Activated Materials or Geopolymers," *MATEC Web of Conferences*, vol. 149, p. 01002, Feb. 2018, doi: 10.1051/matecconf/201814901002.
- [156] O.H. Wallevik, J. E. Wallevik, "Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes," *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 12, pp. 1279–1288, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.01.009.
- [157] K. Vance, G. Sant, N. Neithalath, "The rheology of cementitious suspensions: A closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models," *Cem Concr Compos*, vol. 59, pp. 38–48, May 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.03.001.
- [158] ACI Committee 238-08, "Report on Measurements of Workability and Rheology of Fresh Concrete," in *ACI Manual of Concrete Practice*, Detroit, MI, USA., 2008.
- [159] V.A. Hackley, C. F. Ferraris, "The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology," *Science and Technology*, 2001.
- [160] E.P. Koehler, D. W. Fowler, "Development of portable rheometer for fresh portland cement concrete," MS Thesis, University of Texas at Austin, 2004.
- [161] N. Roussel, "Understanding the Rheology of Concrete," *Woodhead Publishing*, 2011.
- [162] N. Roussel, Ed., *Understanding the rheology of concrete*, 1st ed. Elsevier, 2011.
- [163] M. Chen *et al.*, "Yield stress and thixotropy control of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites with metakaolin related to structural build-up," *Constr Build Mater*, vol. 252, p. 119090, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119090.
- [164] K. Z. F. X. H. L. D. W. D. Zhang, "Effect of water-binding ability of amorphous gel on the rheology of geopolymer fresh pastes with the different NaOH content at the early age," *Construct. Build. Mater.*, vol. 261, pp. 120–529, 2020.

- [165] I. F. X. X. J.F. Stebbins, "The structure and dynamics of alkali silicate liquids: a view from NMR spectroscopy," *Chem. Geol.*, vol. 96, pp. 371–385, 1992.
- [166] G. Ovarlez, X. Chateau, "Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions," *Phys Rev E*, vol. 77, no. 6, p. 061403, Jun. 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.77.061403.
- [167] C. S. D. J. X. A. Y. Liu, "Rheological properties, models and measurements for fresh cementitious materials – a short review," *J. Chin. Ceram. Soc.*, vol. 45, pp. 708–716, 2017.
- [168] L. Ferrara, M. Cremonesi, N. Tregger, A. Frangi, S. P. Shah, "On the identification of rheological properties of cement suspensions: Rheometry, Computational Fluid Dynamics modeling and field test measurements," *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 8, pp. 1134–1146, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.05.007.
- [169] R. V. G. D. S. D. Feys, "Evaluation of time independent rheological models applicable to fresh self-compacting concrete," *Appl. Rheol.*, pp. 56241–56244, 2007.
- [170] C. L. E. K. M. L. G. M. Romagnoli, "Rheology of geopolymer by DOE approach," *Construction Building Materials*, vol. 36, pp. 251–258, 2012.
- [171] R. B. A.I. Laskar, "Rheology of fly-ash-based geopolymer concrete," *ACI Mater.*, vol. 108, pp. 536–542, 2011.
- [172] A. P. A. F.-J. P. F. G. B. M. Criado, "Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology," vol. 48, pp. 447–455, 2009.
- [173] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, E.-H. Kadri, "Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration," *Constr Build Mater*, vol. 223, pp. 583–594, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028.
- [174] C. Lu, Z. Zhang, C. Shi, N. Li, D. Jiao, Q. Yuan, "Rheology of alkali-activated materials: A review," *Cem Concr Compos*, vol. 121, p. 104061, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104061.

- [175] K. Vance, A. Kumar, G. Sant, N. Neithalath, "The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash," *Cem Concr Res*, vol. 52, pp. 196–207, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.07.007.
- [176] F. Nazário Santos, S. Raquel Gomes de Sousa, A. José Faria Bombard, S. Lopes Vieira, "Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments," *Constr Build Mater*, vol. 143, pp. 92–103, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.001.
- [177] J. X. L. B. Z. C. S. P. L. Li, "Rheology behavior of one-part alkali activated slag/glass powder (AASG) pastes," *Construct. Build. Mater.*, vol. 258, pp. 120–381, 2020.
- [178] P. Coussot, "Rhéophysique: La matière dans tous ses états.," *EDP Sciences*, vol. 17, pp. 97–118, 2012.
- [179] H. Güllü, A. Ali Agha, "The rheological, fresh and strength effects of cold-bonded geopolymer made with metakaolin and slag for grouting," *Constr Build Mater*, vol. 274, p. 122091, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122091.
- [180] D. R. Dinger, *RHEOLOGY FOR CERAMISTS*. Dinger Ceramic Consulting Services., 2002.
- [181] M. M. Alonso, S. Gissera, M. T. Blanco, M. Lanzón, F. Puertas, "Alkali-activated mortars: Workability and rheological behaviour," *Constr Build Mater*, vol. 145, pp. 576–587, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.020.
- [182] A. Olivas, C. F. Ferraris, N. S. Martys, W. L. George, E. J. Garboczi, B. Toman, "Certification of SRM 2493: standard reference mortar for rheological measurements," Gaithersburg, MD, Oct. 2017. doi: 10.6028/NIST.SP.260-187.
- [183] J. E. Wallevik, "Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown," *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 1, pp. 14–29, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.10.001.
- [184] M. Sonebi, M. Lachemi, K. M. A. Hossain, "Optimisation of rheological parameters and mechanical properties of superplasticised cement grouts

- containing metakaolin and viscosity modifying admixture,” *Constr Build Mater*, vol. 38, pp. 126–138, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.102.
- [185] A. D. G. S. N. N. K. Vance, “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration,” *Rheol.*, vol. 53, pp. 843–855, 2014.
- [186] H. G. J. H. H. H. Q. Y. S. Yin, “Rheology and fluidity of alkali activated fly ash-slag grouting materials,” *J. South China Univ. Technol. (Nat. Sci.)*, vol. 47, pp. 120–128, 2019.
- [187] H. Z. Z. Z. X. G. C. Z. Q. W. T. Yang, “Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali-activated fly ash/slag pastes,” *Cement Concrete Research*, pp. 198–207, 2018.
- [188] F., F. C. F., S. T. De Larrad, “Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material,” *Mater Struct*, vol. 31, no. 7, pp. 494–498, 1998.
- [189] L. L. X. C. Y. H. G. Z. C. S. J. Xiang, “Effect of Fuller-fine sand on rheological, drying shrinkage, and microstructural properties of metakaolin based geopolymer grouting materials,” *Cement Concrete Composites*, vol. 104, pp. 103–381, 2019.
- [190] P. R. M. V. S. G. E. J. P. Rovnaník, “Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/ metakaolin geopolymer,” *Construct. Build. Mater.*, vol. 188, pp. 924–933, 2018.
- [191] D., D. F. Han, “Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste,” *Construction and Building Materials*, vol. 93, pp. 278–288, 2015.
- [192] D. A. Koleva, J. Hu, A. L. A. Fraaij, P. Stroeven, N. Boshkov, J. H. W. de Wit, “Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 12, pp. 4001–4019, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.03.003.
- [193] V.D. Glukhovskiy, *Ancient, modern and future concretes*, vol. 1. In: First international conference on Alkaline cements and concretes, 1994.
- [194] V.D. Glukhovskiy, *Soil silicate articles and structures*. Ukrainian: Budivelnik Publisher, 1967.

- [195] S. A. M. Y. Y. K. L. G. D. S. X. Dai, "Effects of activator properties and GGBFS/FA ratio on the structural build-up and rheology of AAC," *Cement Concr. Res.*, vol. 138, pp. 106–253, 2020.
- [196] S. G. M. M. A. J. B. d’Espinose de L. B. L. A. F. C. B. F. P. M. Palacios, "Early reactivity of sodium silicate-activated slag pastes and its impact on rheological properties," *Cement Concr. Res.*, vol. 140, pp. 106–302, 2021.
- [197] M. Liard, L. Oblak, M. Hachim, M. Vachon, D. Lootens, "Impact of Viscosity on Hydration Kinetics and Setting Properties of Cementitious Materials," *Adv Civ Eng Mater*, vol. 3, no. 2, p. 20130096, Jan. 2015, doi: 10.1520/ACEM20130096.
- [198] S.H. Bong, B. Nematollahi, A. Nazari, M. Xia, J. Sanjayan, "Method of Optimisation for Ambient Temperature Cured Sustainable Geopolymers for 3D Printing Construction Applications", *Maters.*, vol. 12, p. 902, 2019, doi: 10.3390/ma12060902
- [199] V. Kleshchevnikova, S. Belyaeva, A. Baranov, "Optimization of Mix Designs and Experimental Study of the Properties of Concrete Mix for 3D Printing", *Proced. ECECE 2020*, vol. 150, pp. 151-160, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-72404-7_16
- [200] L.L. Zhu, J. Yao, Y. Zhao, W. Ruan, Y. Ge, X.M. Guan, "Printability and early mechanical properties of material composition modified 3D printing engineered cementitious composites based on the response surface methodology", *J. Build. Eng.*, vol. 79, p. 107837, 2023, doi: 10.1016/j.jobbe.2023.107837
- [201] J. Xu, M. Chen, Z. Zhao, L. Li, S. Wang, Y. Huang, P. Zhao, C. Gong, L. Lu, X. Cheng, "Printability and efflorescence control of admixtures modified 3D printed white Portland cement-based materials based on the response surface methodology", *J. Build. Eng.*, vol. 38, p. 102208, 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.102208
- [202] B. Panda, N. A. Noor Mohamed, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, "Bond Strength in 3D Printed Geopolymer Mortar," 2019, pp. 200–206. doi: 10.1007/978-3-319-99519-9_18.

- [203] Z. Duan, L. Li, Q. Yao, S. Zou, A. Singh, H. Yang, “Fresh and Hardened Properties of 3d Printed Cement Composite Incorporated with Metakaolin,” *SSRN Electronic Journal*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4044417.
- [204] S. Hou, Z. Duan, J. Xiao, J. Ye, “A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design,” *Constr Build Mater*, vol. 273, p. 121745, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121745.
- [205] J. P. F. Lehne, “Making Concrete Change, Innovation in Low-carbon” in *Cement and Concrete*, J. P. F. Lehne, Ed., Chatham House-The Royal Institute of International Affairs, 2018, pp. 5–10.
- [206] O., B. I., A. J. Rojas, *FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA*. Universidad de los Andes3, 2012.
- [207] M. Alyami, M. Khan, M.F. Javed, M. Ali, H. Alabduljabbar, T. Najeh, Y. Gamil, “Application of metaheuristic optimization algorithms in predicting the compressive strength of 3D-printed fiber-reinforced concrete”, *Develop. Built. Environ.*, vol. 17, p. 100307, 2024, doi: 10.1016/j.dibe.2023.100307
- [208] ASTM C128-07A “Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate” 2007.
- [209] P. C., F. R. Aitcin, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 1st ed. Woodhead Publishing, 2016.
- [210] Q. Yuan, D. Zhou, B. Li, H. Huang, C. Shi, “Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste,” *Constr Build Mater*, vol. 160, pp. 117–126, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.050.
- [211] ASTM C 114 – 00 Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement”, West Conshohocken, PA.: ASTM International.
- [212] ASTM C1437 – 15. “Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar”, West Conshohocken, PA.: ASTM International.
- [213] ASTM C230/C230M – 14. “Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement”, West Conshohocken, PA.: ASTM International.
- [214] ASTM C191 – 13. “Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle”, West Conshohocken, PA.: ASTM International.

- [215] ASTM C39/C39M-16 “Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens”, West Conshohocken, PA.: ASTM International.
- [216] C., D. L. F., M. N. Ferraris, “Fresh concrete rheology: recent developments.,” in *Materials Science of Concrete*, vol. VI, Amer. Cer. Soc. Ed. S., 2001, pp. 215–241.
- [217] J. H. G. H. N. R. J. D. D. L. A. Favier, “Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,” *Soft Matter*, vol. 10, pp. 1134–1141, 2014.
- [218] T.G. Mezger, *The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*, 4th ed. Hanover, Germany., 2014.
- [219] Ph. Coussot, “Rheophysics: Matter in All Its States.,” *Springer International Publishing Switzerland.*, 2014.
- [220] N. Roussel, Ed., *Understanding the rheology of concrete*. Elsevier., 2011.
- [221] J.E. Wallevik, “Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown,” *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 1, pp. 14–29, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.10.001.
- [222] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M.M. Al-Bakri, K. Hussin, “Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review”, *Progress Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 595-629, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.08.002
- [223] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, “The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite”, *Cem. Conc. Res.*, vol. 41, pp. 113-122, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013
- [224] Q. Wan, F. Rao, S. Song, “Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization”, *J. Non-Crystal. Sol.*, vol. 460, pp. 74-80, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024
- [225] R. Chang, K.A. Goldsby, *Chemistry*, 12th Ed. McGraw-Hill Education., 2016.
- [226] J.A. Shey, *Introduction to manufacturing processes*. McGraw-Hill Companies Inc., 2002.

[227] J.H. Jo, B.W. Jo, W. Cho, J.H. Kim, "Development of a 3D Printer for Concrete Structures: Laboratory Testing of Cementitious Materials", *Inter. J. Concr. Struc. Mater.*, vol. 14, pp. 1-11, 2020, doi: 10.1186/s40069-019-0388-2

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Marisel Estefanía Perales Santillán

**Candidata para el Grado de
Maestra en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**

Tesis: DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, DE IMPRIMIBILIDAD Y REOLÓGICAS DE UN CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE DE METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN IMPRESIÓN 3D.

Campo de estudio: Ciencia e Ingeniería de Materiales de Construcción

Biografía: Nacida en Linares, Nuevo León el 4 de enero de 1998, hija de Pilar Perales Rubio y Gabriela Margarita Santillán Gutiérrez.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, con el grado de Licenciada en Ingeniería Civil, en el año 2021.

Experiencia Profesional: Asistente de Investigación en el laboratorio de Materiales de Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León en 2019. Ha asistido al curso “Diseño de Experimentos” impartido por el Dr. Pedro Cortes en modalidad en línea en el año 2022. Realizó una capacitación de Holcim México a través de la Escuela Mexicana de la Construcción en el Seminario de Costos en la Construcción en modalidad en línea en mayo 2022.

Idiomas: Español e inglés.

