

# Optimización de formulaciones de cementos de fosfato de magnesio para aplicaciones constructivas mediante impresión 3D

**Pilar Padilla Encinas (1\*), Jaime Cuevas (1), Ana Isabel Ruiz (1), Mercedes Regadío (1), Moisés Frías (2), Ana Guerrero (2), Cristina Marieta (3), Cynthia Guardia (4), Raúl Fernández (1)**

(1) Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049, Madrid, (España)

(2) Grupo de Reciclado de Materiales, Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC, 28033, Madrid, (España)

(3) Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, EIG, Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU, 20018, Donostia-San Sebastián, (España)

(4) Departamento de Arquitectura. Universidad de Alcalá de Henares, 28801, Alcalá de Henares, (España)

(\*) Corresponding autor: [maria.padilla@uam.es](mailto:maria.padilla@uam.es)

**Palabras Clave:** Cementos de fosfato de magnesio, MKPC, Estruvita-K, Ceniza Volcánica, Impresión 3D

## INTRODUCCIÓN

La tecnología de impresión 3D en el sector de la construcción está actualmente en una etapa temprana de desarrollo, pero de interés y crecimiento acelerado. Como nueva tecnología sufre aún limitaciones en cuanto a regulación y aceptación por la industria tradicional, resistente a los cambios. Sin embargo, permite la creación de estructuras complejas, reduciendo los tiempos de construcción y los costes. Adicionalmente, se busca también implementar formulaciones de cemento sostenibles medioambientalmente y compatibles con la tecnología de impresión 3D.

Los cementos tipo Portland requieren del uso de aditivos para acelerar el fraguado. La aproximación en el presente trabajo consiste en utilizar un cemento de fraguado rápido basado en formulaciones de fosfato de magnesio, con adición de un retardante para ajustar el tiempo de fraguado.

Los cementos de fosfato de magnesio y potasio (MKPC) se forman a partir de una reacción ácido-base entre el óxido de magnesio y el fosfato monopotásico en presencia de agua, generando un mineral de muy baja solubilidad denominado estruvita potásica ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Existen distintos retardantes químicos que pueden emplearse en bajas proporciones, normalmente 1-2 % en peso, tales como tiosulfato sódico, alginato sódico, borax o ácido bórico, siendo este último el de mayor aceptación y uso. Además, en la formulación de MKPC suele adicionarse un material de relleno o filler que ayuda a reducir la temperatura inicial que se genera en la reacción exotérmica ácido-base. El filler contribuye también a aumentar la resistencia mecánica del cemento y reduce costes materiales, ya que se emplean materiales naturales de bajo coste o residuos industriales.

Con el objetivo de optimizar una formulación de MKPC con aplicación en impresión 3D se han evaluado distintos materiales que permitan reducir los costes de producción y medioambientales. Entre los materiales estudiados, se han combinado 2 óxidos de magnesio de distinta calidad, se ha seleccionado la ceniza volcánica como filler de referencia con buenas prestaciones y se están introduciendo sustituciones parciales tanto de filler como de MgO por residuos industriales. Las propiedades de los materiales se evalúan mediante la determinación de la trabajabilidad, el tiempo de fraguado, la evolución de la resistencia mecánica y el estudio mineralógico de los productos de hidratación obtenidos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se han empleado dos óxidos de magnesio, fosfato monopotásico, ceniza volcánica, diferentes residuos industriales y ácido bórico. Los óxidos de magnesio presentan distinta pureza y contenido en minerales accesorios en función de la temperatura de calcinación empleada. El MgO de mayor pureza (89%) es calcinado a

1750°C y tiene un área superficial de 0.5 m<sup>2</sup>/g, mientras que el MgO reactivo (<60%) es calcinado a 1100°C y presenta un área superficial de 11 m<sup>2</sup>/g. La ceniza volcánica procede de la erupción en 2021 del volcán de La Palma, presenta un área superficial de 0.6 m<sup>2</sup>/g. Esta ceniza volcánica es sustituida por distintos residuos industriales, cuyas áreas superficiales se encuentran en un rango amplio, entre 0.9-22 m<sup>2</sup>/g.

La trabajabilidad o fluidez de la pasta de cemento se estudia mediante el método del mini-slump, dejando caer la pasta retenida en un cono y midiendo el área que genera. El tiempo de fraguado consiste en medir el tiempo que tarda en endurecer la pasta, para ello, se emplea una aguja de Vicat y se mide la longitud de penetración de la aguja en la pasta, de acuerdo a la norma ASTM-C191. Adicionalmente, se preparan probetas cúbicas de 3×3×3 cm<sup>3</sup>, las cuales permanecen a una temperatura constante de 20°C durante 1, 3, 7 y 28 días. Cumplidos estos tiempos y, de acuerdo a la norma europea EN 196-1:2016, se determinan las resistencias mecánicas por rotura a compresión. Para la caracterización mineralógica, las pastas fueron sumergidas en isopropanol para detener el proceso de hidratación. A continuación, se realizaron análisis por difracción de rayos x (DRX) a 1, 3, 7 y 28 días. Los difractogramas fueron analizados empleando el programa X'PERT Highscore Plus.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos buscan una convergencia de las propiedades que se determinan, que son particulares para la aplicación de impresión 3D mediante el método de extrusión. Se busca un material fluido, con tiempos rápidos de fraguado y endurecimiento y que ofrezca altas resistencias mecánicas, a corto y largo plazo. Además, las matrices cementantes deben proporcionar alta estabilidad química y resistencia a la alteración.

El estudio combinado de estas propiedades ha permitido establecer una formulación de referencia combinando 2/3 de MgO de alta calidad con 1/3 de MgO reactivo. Las pastas mantienen una relación molar MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> igual a 4, muy por encima de la relación estequiométrica, permitiendo generar un material de mayor estabilidad química y mecánica. Tras una secuenciación en la evaluación del comportamiento de distintos materiales naturales, incluyendo pumita, metacaolín y wollastonita se seleccionó la ceniza volcánica como filler de referencia debida a su mayor fluidez y mejor resistencia, tanto química como mecánica. El contenido en agua se ha estudiado en un rango relativamente estrecho y se han observado mejores resultados con valores ligeramente inferiores o iguales a la relación estequiométrica con el fosfato (5:1). Por último, aunque el contenido en retardante se fija un 1-2% (contenidos mayores generan tiempos de fraguado excesivamente cortos), el tipo de agente utilizado impacta significativamente también en la estabilidad química de los productos y sus propiedades mecánicas. Actualmente consideramos ácido bórico como retardante de referencia.

La formulación de MKPC referencia permitió hacer una prueba de impresión a pequeña escala con resultados iniciales favorables. A partir de este hito se está trabajando en sustituir parcial o totalmente la ceniza volcánica por escorias maduradas procedentes de una planta de valorización energética y varios vidrios reciclados procedentes de plantas de tratamiento de residuos de construcción y demolición (RCDs). Los tiempos de fraguado disminuyen, principalmente el tiempo inicial, a medida que se aumenta el porcentaje de escorias o RCDs presente en la muestra. Las pastas presentan una fluidez ligeramente menor que la obtenida en la referencia. En cuanto a los resultados de las resistencias mecánicas a compresión, las resistencias varían en función del tipo de material, pero mejoran ligeramente los rangos presentados con ceniza volcánica (10-15 MPa en 1 día, y valores de hasta 35 MPa tras 28 días). En cualquier caso, los productos de hidratación presentan mayoritariamente estruvita potásica como fase principal que se forma en la reacción, aunque algunas formulaciones presentan también eflorescencia provocadas por la precipitación de sales de fosfato que deben analizarse con mayor detalle.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados obtenidos hasta la fecha han sido favorables, aunque se sigue trabajando en optimizar la formulación considerando factores económicos. No obstante, se requiere de una confirmación mediante la realización de pruebas de impresión 3D, previstas en los próximos meses.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por MICIN/AEI mediante la ayuda TED2021-130142B-I00.