



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Desenvolvemento de materiais a partir de cáscaras de moluscos
para un proxecto de Arte&Ciencia**

**Desarrollo de materiales a partir de cáscaras de moluscos para
un proyecto de Arte&Ciencia**

**Development of materials from shells of shellfish for an
Art&Science project**

Rebeca Rodríguez Caamaño

Curso 2019-2020

Convocatoria: Setembro

Directores: Socorro Castro García e Belén González Fonteboa

Agradecementos:

Agradecer en especial a miña titora Suqui, que a pesar dos cambios que se produciron pola situación da pandemia do COVID-19 axudoume en todo, dándome todas as facilidades en todo o proceso, adaptando todo o contido de forma moi rápida e motivándome cando cría que estaba moi perdida. Tamén teño que nomear a Belén, que a pesar que o final non puiden realizar o traballo experimental na facultade de camiños, adentroume no mundo da construción e aportoume todos os coñecementos necesarios para o desenvolvemento deste TFG.

Nacho e o grupo QUIMOLMAT foron o inicio deste TFG, que prometía unha gran parte experimental na que seríamos un gran equipo neste novo proxecto. Aínda que ao final non se puido realizar, outros compañeiros serán os encargados de levar a cabo este innovador proxecto e contar coa axuda destes grandes profesionais e aos que lle desexo o mellor.

Finalmente dar as grazias a toda a miña familia que me motivou e me deu ánimo, ata nos momentos de maior decadencia. Ademais debo facer especial mención as miñas amigas Carla, Andrea e Perla que me motivaron e me deron ánimos en todo momento.

Este TFG foi posible grazas o que cada un de vos me aportou.

“Nada en este mundo debe ser temido, solo debe ser entendido. Ahora es el momento de comprender más, para que podamos temer menos”

Marie Curie

ÍNDICE

1. Resumo/Resumen/Abstract.....	1
1.1. Resumo.....	1
1.2. Resumen.....	2
1.3. Abstract.....	3
2. Introducción: motivación do traballo	4
<i>Situación da produción e xestión do residuo da cuncha de mexillón en Galicia</i>	4
3. Obxectivos.....	6
4. Características da cuncha de mexillón	7
Caracterización da morfoloxía, microestrutura, estrutura cristalina e composición da cuncha de mexillón (<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>)	7
5. Preparación e tratamento da cuncha de mexillón.....	12
5.1. Preparación da cuncha de mexillón para o seu uso en bruto.....	12
5.2. Obtención de carbonato cálcico	13
5.2.1. Obtención de carbonato cálcico mediante tratamento térmico	13
5.2.2. Obtención de carbonato cálcico mediante dixestión encimática.....	13
5.3. Obtención de quitina e quitosano.....	13
5.3.1. Obtención de quitina.....	14
5.3.2. Obtención de quitosano.....	15
6. Materiais de construción e uso da cuncha de mexillón.....	16
6.1. Cemento.....	16
6.1.1. Composición do cemento.....	17
6.1.2. Hidratación do cemento Portland.....	19
6.1.3. Clasificación dos cementos	21
6.2. Morteiros e formigón con áridos de cuncha de mexillón	22
6.2.1. Morteiros con áridos de cuncha de mexillón.....	22
6.2.2. Formigón con áridos de cuncha de mexillón	24
6.3. Quitosano como aditivo	24
7. Impresión 3D e uso da cuncha de mexillón	26
7.1. Importancia da impresión 3D.....	26
7.2. Clasificación das técnicas de impresión 3D.....	27
7.3. Impresión 3D de materiais de construción e uso da cuncha de mexillón.....	28
8. Futuras liñas de investigación	32

8.1. Obxectivo	32
8.2. Procedemento experimental	32
8.2.1. Caracterización do cuncha de mexillón.....	32
8.2.2. Obtención de quitosano como aditivo.....	32
8.2.3. Preparación de mesturas para analizar propiedades mecánicas en estado endurecido	32
8.2.4. Preparación das mesturas para a súa aplicación en impresión 3D por extrusión	33
8.2.5. Impresión 3D por extrusión do formigón.....	34
8.2.6. Posibles problemas na impresión 3D por extrusión do formigón.....	36
9. Conclusións/Conclusiones/Conclusions	37
9.1. Conclusións	37
9.2. Conclusiones.....	39
9.3. Conclusions	41
10. Cronograma.....	42
11. Bibliografía	43

1. Resumo/Resumen/Abstract

1.1. Resumo

Neste traballo lévase a cabo un estudo para o desenvolvemento de novos materiais compostos (*composites*) a base de materiais para a construción (cemento, morteiro e formigón) e residuos derivados de moluscos, facendo especial fincapé na potencialidade da impresión 3D de materiais de construción con aplicacións construtivas e/ou artísticas.

O molusco obxecto de estudo é o mexillón, debido á elevada cantidade de residuos de cuncha de mexillón que se xeran en Galicia, e que supón un problema de xestión e tratamento.

O traballo contén unha revisión bibliográfica da morfoloxía, microestrutura, estrutura cristalina e composición da cuncha de mexillón, da preparación e tratamento da cuncha de mexillón, tanto para o seu uso en bruto en materiais de construción, como para a separación das súas compoñentes orgánica e inorgánica e o uso de cada unha delas por separado, dos materiais de construción e os usos dados hasta o momento actual á cuncha de mexillón en compostos con cementos e formigóns, e da impresión 3D, centrada na problemática da impresión 3D de cerámicas, cementos e formigóns, e as posibilidades de uso de compoñentes da cuncha de mexillón nestes materiais.

Contén ademais unha proposta dun plan de traballo a desenvolver tendo en conta todos os estudos bibliográficos previos e as conclusións extraídas dos mesmos. Desta proposta fíxose xa a determinación experimental da morfoloxía, microestrutura, estrutura cristalina e composición da cuncha de mexillón, cuxos resultados están incluídos no presente TFG.

Palabras chave:

Mexillón	Qitosano	Formigón	Impresión 3D
----------	----------	----------	--------------

1.2. Resumen

En este trabajo se realiza un estudio para el desarrollo de nuevos materiales compuestos (*composites*) basados en materiales de construcción (cemento, mortero y hormigón) y residuos derivados de moluscos, con especial énfasis en el potencial de la impresión 3D de materiales de construcción con aplicaciones constructivas y/o artísticas.

El molusco objeto de estudio es el mejillón, debido a la elevada cantidad de residuos de concha de mejillón que se genera en Galicia, y que supone un problema de gestión y tratamiento.

El trabajo contiene una revisión bibliográfica de la morfología, microestructura, estructura cristalina y composición de la concha de mejillón, la preparación y tratamiento de la concha de mejillón, tanto para su uso crudo en materiales de construcción como para la separación de sus componentes orgánicos e inorgánicos y el uso de cada uno de ellos por separado, de los materiales de construcción y los usos dados hasta el momento a la concha de mejillón en compuestos con cementos y hormigones, y de la impresión 3D, centrada en la problemática de la impresión 3D de cerámicas, cementos y hormigones y las posibilidades de utilizar componentes de concha de mejillón en estos materiales.

También contiene una propuesta de plan de trabajo a desarrollar teniendo en cuenta todos los estudios bibliográficos previos y las conclusiones extraídas de los mismos. A partir de esta propuesta ya se ha realizado la determinación experimental de la morfología, microestructura, estructura cristalina y composición de la concha del mejillón, cuyos resultados se recogen en el presente TFG.

Palabras clave:

Mejillón	Quitosano	Hormigón	Impresión 3D
----------	-----------	----------	--------------

1.3. Abstract

In this work, a study is carried out for the development of new composite materials based on construction materials (cement, mortar and concrete) and waste derived from molluscs, with special emphasis on the potential of 3D printing of construction materials with constructive and/or artistic applications.

The mollusc under study is the mussel, due to the high amount of mussel shell waste generated in Galicia, which generates a problem of management and treatment.

The work contains a bibliographic review of the morphology, microstructure, crystalline structure and composition of the mussel shell, the preparation and treatment of the mussel shell, both for its raw use in construction materials and for the separation of its organic and inorganic components and the use of each of them separately, of the construction materials and uses given so far to the mussel shell in compounds with cements and concretes, and of the 3D printing, focusing on the problems of 3D printing of ceramics, cements and concretes and the possibilities of using mussel shell components in these materials.

The TFG also contains a proposal for a work plan to be developed taking into account all the previous bibliographic studies and the conclusions drawn from them. From this proposal, the experimental determination of the morphology, microstructure, crystalline structure and composition of the mussel shell has already been carried out, whose results are collected in this TFG.

Keywords:

Mussel	Chitosan	Concrete	3D printing
--------	----------	----------	-------------

2. Introducción: motivación do traballo

Situación da produción e xestión do residuo da cuncha de mexillón en Galicia

En Galicia o sector da acuicultura engloba unhas 2700 empresas. No ano 2014 a produción acuícola superou as 246.000 toneladas, dentro das cales cabe destacar a gran porcentaxe da produción de mexillón, un 95,48%, como se mostra na táboa da Figura 1. Isto fai que Galicia sexa a líder da acuicultura en España, e incluso un gran referente da produción do mexillón a nivel mundial. ⁽¹⁾

■ Datos xerais de acuicultura mariña no 2014 ■

	kg	%	Euros	%	Euros/kg
Algas	1.600	0,00%	16.000	0,01%	10,00
Argazo real	1.600	0,00%	16.000	0,01%	10,00
Bivalvos	238.161.794	96,57%	116.544.683	67,83%	0,49
Ameixa babosa	134.316	0,05%	1.831.074	1,07%	13,63
Ameixa fina	193.675	0,08%	3.587.225	2,09%	18,52
Ameixa xaponesa	1.346.674	0,55%	8.772.464	5,11%	6,51
Berberecho	269.744	0,11%	945.829	0,55%	3,51
Mexillón	235.459.090	95,48%	98.671.714	57,43%	0,42
Mexillón (parques de cultivo)	2.966	0,00%	5.098	0,00%	1,72
Ostra plana	447.208	0,18%	2.058.025	1,20%	4,60
Ostra rizada	301.236	0,12%	647.069	0,38%	2,15
Volandeira	6.886	0,00%	26.186	0,02%	3,80
Cefalópodos	881	0,00%	5.625	0,00%	6,38
Polbo	881	0,00%	5.625	0,00%	6,38
Peixes	8.453.768	3,43%	55.246.502	32,16%	6,54
Linguado	485.469	0,20%	4.059.601	2,36%	8,36
Ollomol	184.188	0,07%	1.622.100	0,94%	8,81
Rodaballo	7.784.111	3,16%	49.564.800	28,85%	6,37
TOTAL	246.618.044	100,00%	171.812.810	100,00%	0,70

Figura 1: Datos de produción acuícola en Galicia durante o ano 2014 ⁽¹⁾

Como consecuencia da alta produción de mexillón, tamén existe unha gran industria conserveira, que ademais de xerar un gran aporte socioeconómico, produce grandes cantidades de residuos, as cunchas, maioritariamente destinadas a vertedoiros, supondo un gran impacto ambiental.

As cunchas conteñen materia orgánica como residuo que, tanto na terra como no medio mariño, se descompón causando malos olores e a proliferación de microorganismos, así como a lixiviación na superficie terrestre provocando a contaminación das augas.

Abonomar S.L. é a única empresa galega que na actualidade se encarga do tratamento de cunchas mariñas previo á súa reciclaxe, para seren usadas principalmente como abono e como alimento para as aves. A problemática xurde debido a que a cuncha de mexillón, a de maior peso en Galicia, non é apta para a alimentación de aves, xa que a súa morfoloxía, con bordes afiados, resulta prexudicial para as mesmas. ⁽²⁾

Polo tanto, faise interesante un proceso de investigación para darlle unha segunda vida a este residuo. O Grupo de Construción ([gCONS](#)) da Escola Técnica Superior de Camiños Canais e Portos da UDC xa iniciou hai uns anos unha investigación baseada na "Valorización das cunchas de bivalvos galegos no ámbito da construción" (Proxecto BIOVALVO), co uso de cuncha de mexillón como árido groso e fino. ⁽³⁾ Tomando isto de base, pensouse en realizar un estudo, mediante a colaboración de químicos ([grupo QUIMOLMAT](#) da Facultade de Ciencias da UDC) e de enxeñeiros da construción ([grupo gCONS](#) da Escola Técnica Superior de Camiños Canais e Portos da UDC), para a creación de novos materiais compostos (ou "composites") a partires da cuncha de mexillón combinada, ben con materiais cerámicos derivados da arxila, ben con cementos. A idea xurdiu ademais da colaboración con artistas da École nationale supérieure des Arts Décoratifs (EnsAD) de París ([grupo Reflective Interaction da EnsadLab](#)), en busca de materiais optimizados para a creación mediante impresión 3D.

3. Obxectivos

De acordo co exposto anteriormente, o **obxectivo principal** deste Traballo de Fin de Grao é darlle unha segunda vida aos residuos das cunchas de mexillón, orientándonos fundamentalmente á creación de novos materiais compostos (ou *composites*) a partires da cuncha de mexillón combinada, ben con materiais cerámicos derivados da arxila, ben con cementos.

Para ilo abordaremos os seguintes aspectos, ou **obxectivos específicos**:

- Revisión bibliográfica e determinación experimental da morfoloxía, microestrutura, estrutura cristalina e composición da cuncha de mexillón.
- Revisión bibliográfica sobre a preparación e tratamento da cuncha de mexillón, tanto para o seu uso en bruto en materiais de construción, como para a separación das súas compoñentes orgánica e inorgánica e o uso de cada unha delas por separado.
- Revisión bibliográfica sobre os materiais de construción e os usos dados hasta o momento actual ás cuncha de mexillón en compostos con cementos e formigóns
- Revisión bibliográfica sobre a impresión 3D, centrada na problemática da impresión 3D de cerámicas, cementos e formigóns, e as posibilidades de uso de compoñentes da cuncha de mexillón nestes materiais.
- Proposta dun plan de traballo a desenvolver tendo en conta todos os estudos bibliográficos previos e as conclusións extraídas dos mesmos.

4. Características da cuncha de mexillón

Os moluscos son animais invertebrados mariños, que se clasifican en función das súas características morfolóxicas. (4) Existen tres grandes grupos de moluscos:

- *Gasterópodos*: Teñen unha única cuncha. Poden ser terrestres (respiran por pulmóns), como o caracol, ou mariños (respiran por branquias), como o bígaro.
- *Bivalvos*: Teñen dúas cunchas ou valvas. Son mariños (respiran por branquias), e atópanse enterrados na area ou adheridos ás pedras. A este grupo pertencen os mexillóns, ameixas, berberechos, navallas...
- *Cefalópodos*: Non presentan cuncha externa. Son mariños e respiran por branquias, por exemplo o calamar. (5)

Este traballo céntrase no estudo dos bivalvos, en concreto do mexillón, debido a alta produción en Galicia, como se comentou na introdución inicial.

No transcurso deste TFG puido ser realizada unha primeira parte experimental, consistente na verificación do aspecto externo, a microestrutura interna, a estrutura cristalina e a composición das cunchas de mexillón utilizadas polo equipo de investigación no que se integra o TFG, e que foron proporcionadas pola empresa [Abonomar S.L.](#), cuxos resultados presento a continuación.

Caracterización da morfoloxía, microestrutura, estrutura cristalina e composición da cuncha de mexillón (PARTE EXPERIMENTAL)

O mexillón cultivado nas bateas das costas galegas pertence a especie *Mytilus galloprovincialis*. Está formado por dúas valvas, con forma curva na parte inferior e angulosa na superior. O manto exterior é de cor negro azulado con liñas concéntricas e o interior de cor cru alaranxado. A súa morfoloxía visualízase na Figura 2, onde a figura da esquerda pertence á parte externa e a da dereita á parte interna. (6)



Figura 2: Cuncha de mexillón da especie *Mytilus galloprovincialis*. (7)

De acordo coa bibliografía ⁽⁸⁾, sabemos que a cuncha de mexillón está formada por tres partes diferenciadas na súa estrutura microscópica: a capa exterior ou periostraco, a capa media ou prismática, e a capa interna ou nácar.

O **periostraco** está formado por conquiolina (parte orgánica), un conxunto de proteínas estruturais que protexen á cuncha de ataques doutros organismos.

O **ostraco** é a capa inorgánica interna, que a súa vez presenta dúas rexións: por un lado a capa prismática (capa media) formada por prismas compactados de **calcita** e **aragonita** (dous polimorfos, ou formas cristalinas distintas, do **carbonato de calcio**, **CaCO₃**), e por outro lado a capa máis interna ou **nácar** (capa nacarada), composta por unha fina capa de plaquetas hexagonais de aragonita, estruturadas en continuas láminas paralelas. Estas estruturas inorgánicas están á súa vez compactadas e separadas por unha matriz orgánica.⁽⁸⁾

Mediante a técnica de **microscopía electrónica de varrido** (MEV, comunmente nomeada como SEM, polas siglas do inglés Scanning Electron Microscopy), puido verificarse a microestrutura da cuncha de mexillón, tal e como se observa na Figura 3.⁽⁹⁾

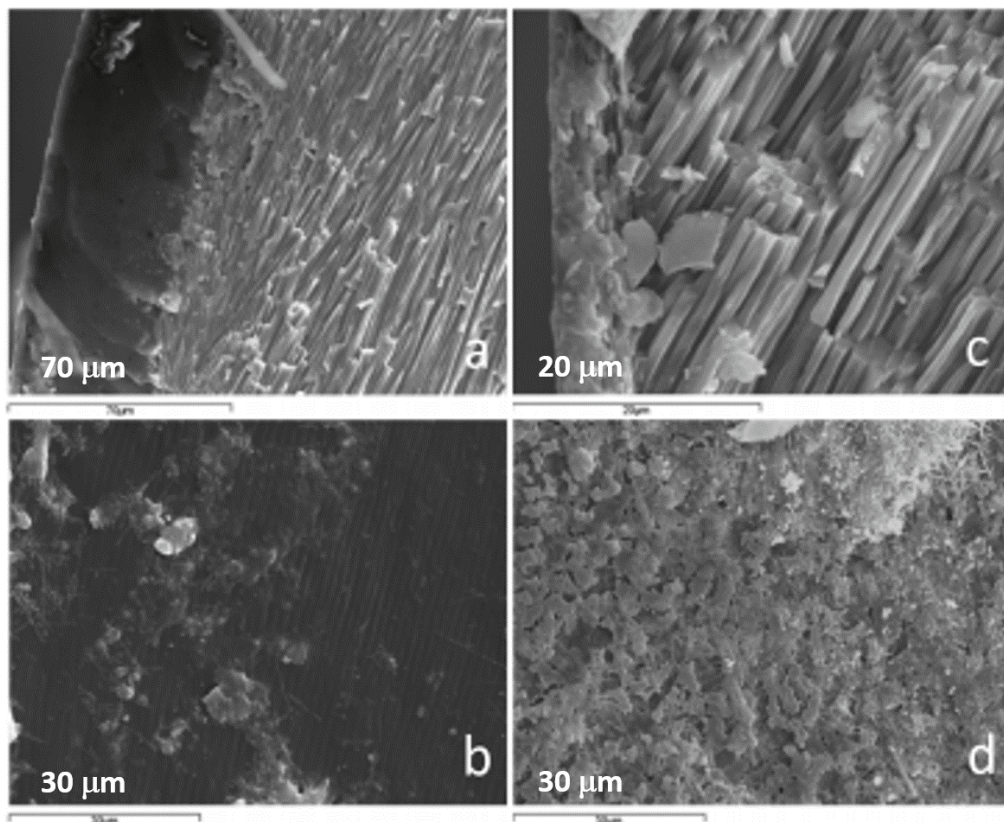


Figura 3: Resultado da observación mediante microscopía electrónica de varrido da cuncha de mexillón: a) periostraco (esquerda da imaxe) e capa prismática (dereita da imaxe); b) vista superficial do periostraco; c) capa prismática (dereita da imaxe) e capa nacarada (esquerda da imaxe); d) vista superficial da capa nacarada ⁽⁹⁾

Para coñecer a composición da cuncha de mexillón utilizada neste TFG utilizouse a difracción de raios X de po e a análise termogravimétrica.

A **difracción de raios X (DRX)** permite coñecer en xeral a composición mineralóxica dun material cristalino (as fases cristalinas que o constitúen) mediante a comparación cun patrón de referencia. Non existen dous compostos co mesmo difractograma. É unha das técnicas de análise estrutural máis empregadas na caracterización de materiais tanto no ámbito da investigación como na industria e control de calidade. Para a técnica de difracción de raios X en po, a mostra debe ser un po composto de grans finos de material monocristalino ou policristalino. ⁽¹⁰⁾

Neste traballo, unha mostra de po de cuncha de mexillón foi analizada no difractómetro Siemens D-5000 do Servizo de Apoio á Investigación (SAI) da UDC. Obtívose o difractograma mostrado na Figura 4. Mediante comparación cos patróns experimentais almacenados na base de datos JCPDS-PDF 2, púidose comprobar que se trata dunha mestura das fases cristalinas aragonita (vermello) e calcita (azul) do carbonato cálcico, tal e como era de esperar.⁽²⁾⁽⁸⁾ Estas fases están ben cristalizadas, como se deduce da forma dos máximos de difracción, estreitos e intensos. Pode observarse ademais unha especie de "banda ancha" a ángulos menores de 20 °(2-theta), debida á presenza de materia amorfa, que pode deberse á materia orgánica e/ou a outras fases inorgánicas mal cristalizadas.

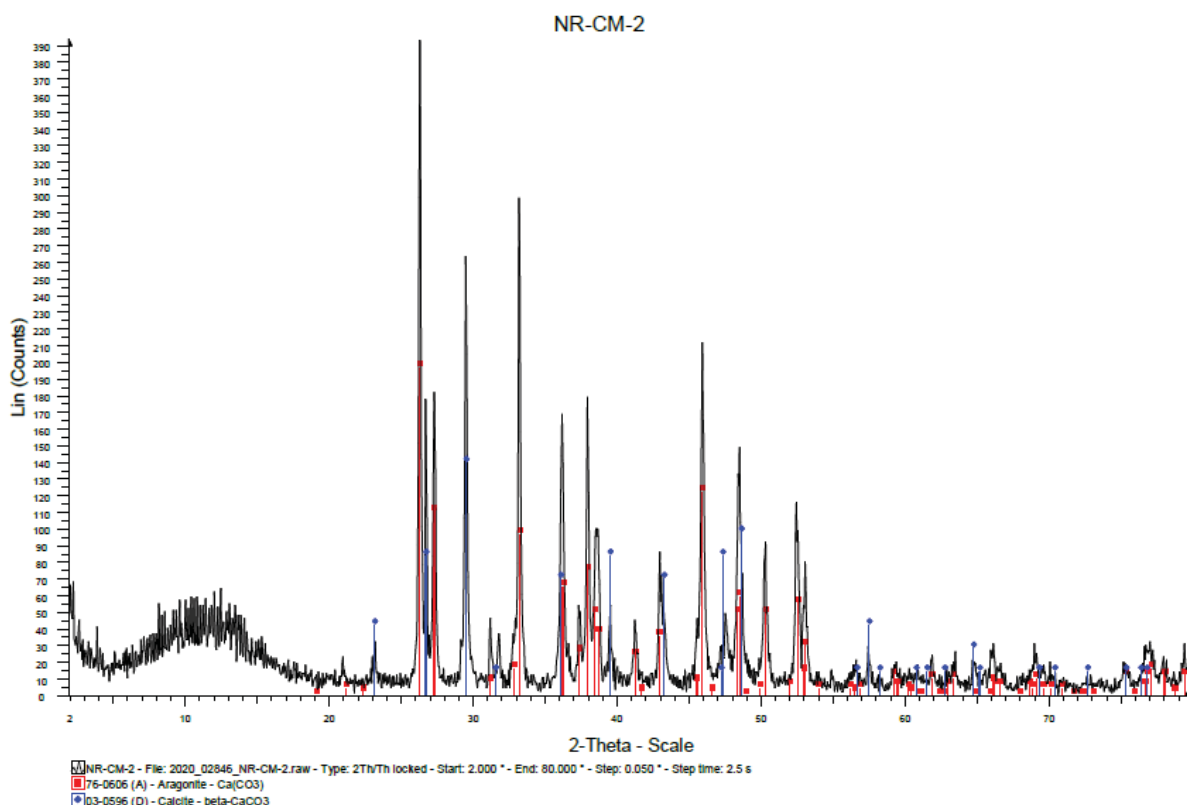


Figura 4: Resultado da difracción de raios X en po da cuncha de mexillón.

A **análise termogravimétrica (ATG)** é unha técnica que consiste en someter uns miligramos de mostra en forma de po a un programa de temperaturas en atmosfera controlada, e observar a variación da masa de dita mostra en función da temperatura. Esa variación de masa pode ser debida á perda de auga ou de elementos volátiles, ben presentes na mostra inicial, ou ben formados por reaccións producidas durante o quentamento. ⁽¹¹⁾

A análise realizouse no analizador simultáneo ATG-ATD modelo TA Instruments SDT 2960, obténdose o diagrama ATG e a súa derivada mostrados na Figura 5. Pódese observar como entre os 25 e os 200 °C hai unha perda de aproximadamente un 1% en peso da mostra. Esta perda é debida á eliminación de auga adsorbida e/ou de hidratación, que se calcula que ven sendo 0,05 moles de H₂O por mol de CaCO₃. Entre 200 e 600 °C prodúcese a calcinación da materia orgánica, que supón unha perda total dun 3% en peso da mostra. Entre 600 e 850 °C prodúcese un descenso abrupto da porcentaxe en peso, que supón case un 40% da masa inicial, e unha nova perda de peso de aproximadamente 1,4% hasta 1000°C, debidas á descomposición do CaCO₃, na que se desprende CO₂ e queda como residuo CaO (supón unha perda total de masa comparable coa valor teórico de 43,96%). En conxunto, os resultados obtidos experimentalmente concordan coa información bibliográfica, presentando a cáscara de mexillón utilizada unha porcentaxe de materia orgánica inferior ao 4%. ⁽²⁾⁽⁸⁾

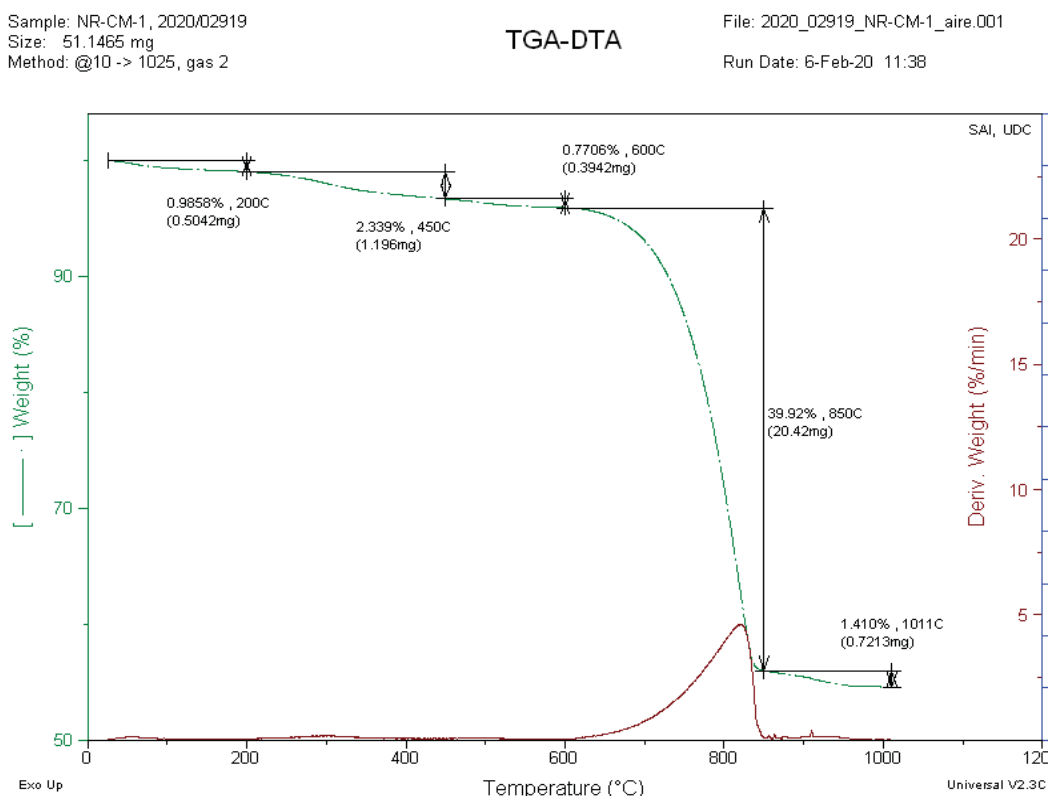


Figura 5: Resultados de ATG (curva verde) e a súa derivada (curva marrón) da cuncha de mexillón.

Por motivos relacionados coas circunstancias sobrevidas a consecuencia da crise do COVID-19, non foi posible realizar a caracterización da parte orgánica das cunchas de maneira experimental. De acordo coa bibliografía, é de esperar que a parte orgánica da cuncha de mexillón se atope no periostraco e na capa mais interna do ostraco, e que o periostraco estea formado principalmente por polisacáridos, a quitina e o seu derivado o quitosano, de interese para o seu uso para a formación de "composites" incluídos nos obxectivos deste TFG. ⁽¹²⁾

5. Preparación e tratamento da cuncha de mexillón

Existen numerosos estudos de diferentes usos das cunchas de moluscos, en xeral, e da cuncha de mexillón, en particular. O primeiro paso de todos estes sempre é a limpeza dos restos de carne do molusco que poden quedar adheridos na cuncha e logo, dependendo da finalidade, o tratamento do residuo será distinto.

Cabe destacar o seu uso na fabricación de materiais ligados á construción, como fertilizante, na retención de minerais pesados en minas de cobre, para a obtención de hidroxiapatita para fabricación de implantes de óso, na fabricación de polipropileno ou na fabricación de baldosas. ⁽²⁾⁽⁸⁾

O tratamento da cuncha do bivalvo en cuestión será diferente, segundo interese o seu uso en bruto, a súa matriz orgánica, a parte inorgánica, a parte proteica...

5.1. Preparación da cuncha de mexillón para o seu uso en bruto

Como se indicou anteriormente sempre se parte da cuncha lavada, que provén de cocedoiros (industria conserveira); é dicir, a cuncha está limpa, libre de restos de carne dos moluscos. A cuncha enteira do mexillón provinte dos cocedoiros aplícase un tratamento térmico a 135 °C durante 32 minutos. Dependendo do uso da cuncha, esta estará en diferentes fraccións e granulometrías. Mediante trituración obtense a grava (MG), realizando unha moenda da anterior, xérase a grava miúda (CMS), e por moenda desta, obtense area (FMS). As diferentes fraccións da cuncha de mexillón móstranse na Figura 6, coas correspondentes denominacións en inglés. ⁽¹³⁾



Figura 6: Diferentes fraccións da cuncha de mexillón para o seu uso en bruto ⁽¹⁴⁾

5.2. Obtención de carbonato cálcico

A maior parte do CaCO_3 que se usa a nivel industrial provén de extraccións mineiras de pedra calcaria. Este presenta numerosas aplicacións: en materiais de construción, alimentación animal, curtido de peles, alimentación, automoción, tintas de impresión...

Estas extraccións mineiras xeran un gran impacto ambiental, polo que sería innovador o estudo doutras fontes de carbonato cálcico, máis respectuosas co medio ambiente, e que permitan á súa vez o uso de residuos xerados por outras actividades.

Dado que o carbonato cálcico é o principal compoñente das cunchas de mexillón representando entre un 95-99% do seu peso, estas constitúen unha interesante fonte de materia prima.⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾

Hai dous métodos principais de obtención de carbonato cálcico a partires das cunchas de mexillón. Ambos implican a súa separación da materia orgánica: 1) mediante un tratamento térmico que calcine a parte orgánica; 2) mediante unha dixestión encimática que disolva a dita parte orgánica.

5.2.1. Obtención de carbonato cálcico mediante tratamento térmico

O tratamento térmico para obter carbonato cálcico como materia prima a partir de cuncha de mexillón é o máis común. Consiste en levar a cabo unha calcinación a uns 500 °C para destruír por completo a materia orgánica. Este método presenta diferentes inconvenientes: un gran gasto enerxético, xa que se traballa a temperaturas moi elevadas, e o desprendemento de malos olores. ⁽¹⁷⁾

5.2.2. Obtención de carbonato cálcico mediante dixestión encimática

A dixestión encimática é un método moito máis viable dende o punto de vista ambiental, respecto ao anterior. Un estudo recente emprega as encimas comerciais Multifect PR 6L e PR 7L para obter o carbonato cálcico e un hidrolizado proteico. Este método presenta o inconveniente económico do elevado prezo das encimas, pero ten certas vantaxes medioambientais. ⁽¹⁸⁾

5.3. Obtención de quitina e quitosano

A quitina é o segundo polisacárido máis abundante na natureza despois da celulosa. ⁽¹⁹⁾ Este biopolímero, xunto co seu derivado o quitosano, son recursos renovables que se atopan en fungos, algas, protozoos, moluscos, artrópodos...⁽²⁰⁾ Aínda que en moitos destes a porcentaxe de polímero é pequena, as grandes cantidades de residuos da industria marisqueira, como no caso da cuncha de mexillón, fai que a porcentaxe total sexa moi elevada. As porcentaxes de quitina dos residuos dalgunhas especies mariñas móstranse na Táboa 1. A cuncha de mexillón é a que presenta unha menor porcentaxe de quitina, 35.03%, pero as elevadas cantidades de residuo da industria marisqueira fai que teña unha gran importancia. ⁽¹²⁾

Fonte de residuo	% Proteína	% Quitina
Cuncha de ostra	98.85	69.95
Cuncha de mexillón	86.42	35.03
Cangrexo	63.73	60.00
Cáscara de gambas	58.80	40.89
Escamas de panga	44.36	35.07
Salmón	40.22	31.11

Táboa 1: Porcentaxes de quitina e proteína dos diferentes residuos de especies mariñas ⁽¹²⁾

Merece a pena, polo tanto, deterse no estudio bibliográfico sobre a obtención de quitina e o seu derivado o quitosano a partir das cunchas, que resumo a continuación.

5.3.1. Obtención de quitina

A quitina é un polímero lineal hidrófobo que presenta pouca solubilidade en auga e na maioría de disolventes orgánicos (Figura 7). Isto é debido a rixidez que lle aportan as grandes forzas intermoleculares como resultado das pontes de hidróxeno. ⁽²¹⁾

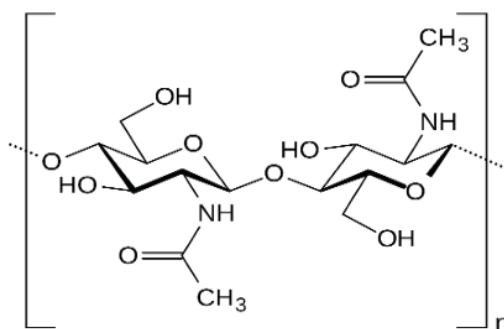


Figura 7: Monómero de quitina ⁽²¹⁾

Para a extracción da quitina da cuncha de mexillón emprégase un método químico moi sinxelo que se basea na desproteización e a posterior desmineralización.

Unha vez que a cuncha de mexillón está tratada como se indica no apartado 5.1, o po fino de cuncha de mexillón é tratado cunha disolución de NaOH 10% a temperatura ambiente para eliminar a proteína (desproteización) e posibles restos de materia orgánica presente. Finalmente realízase un lavado da suspensión e un secado do sólido en estufa a peso constante a uns 35-60 °C.

A continuación procédese á disolución en medio ácido da parte inorgánica, desmineralización, cunha disolución de HCl 10% a temperatura ambiente, co posterior lavado con auga destilada e secado en estufa a peso constante entre 35-60 °C.

A concentración das disolucións depende da especie a tratar, pero os estudos determinan que o rango entre o 1-10% é axeitado para os diferentes residuos de cunchas mariñas.⁽¹²⁾

5.3.2. Obtención de quitosano

O quitosano é un biopolímero derivado da quitina.

Mediante unha desacetilación sintetízase quitosano a partir da quitina, deixando libre o grupo amino (Figura 8).⁽²¹⁾ O proceso experimental baséase no tratamento da quitina cunha disolución ao 65% de NaOH. ⁽²²⁾

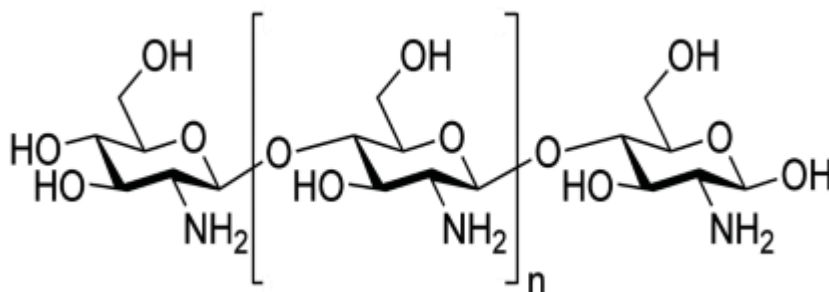


Figura 8: Polímero quitosano ⁽²¹⁾

A diferenza da quitina, o quitosano ten a gran vantaxe de que é un composto soluble en auga (depende do grao de desacetilación), polo que as súas aplicacións son moito máis amplas.

Unha das aplicacións, obxecto de estudo neste traballo, é como aditivo para a impresión 3D que se tratará nos apartados 6.3 e 7.3 , así como na industria biomédica, farmacéutica, alimentación... ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾

6. Materiais de construción e uso da cuncha de mexillón

O sector da construción produce un gran impacto ambiental, tanto polos residuos xerados como pola materia prima consumida. Nos últimos anos foron xurdindo numerosos estudos para intentar minimizar este gran impacto. Algúns móstranse na bibliografía recollida.⁽²⁾⁽⁸⁾ Entre eles destacamos o proxecto de investigación “Valorización das cunchas de bivalvos galegos no ámbito da construción” (BIOVALVO) que leva a cabo a Universidade da Coruña, e que se centra no estudo sobre o uso da cuncha de mexillón en morteiros e formigóns para cimentación, elementos prefabricados, recheos de muros, illamentos acústicos e térmicos... O módulo experimental, construído tras diversos estudos, entre eles ⁽²⁾⁽⁸⁾, móstrase na Figura 9.



Figura 9: Módulo experimental proxecto BIOVALVO UDC ⁽³⁾

Para comprender o papel que representa a cuncha de mexillón nos materiais de construción, como os usados no proxecto BIOVALVO, compre facer unha pequena introdución sobre a composición e o proceso de obtención destes materiais.

O **morteiro** está formado por **pasta de cemento** (cemento hidratado) e mais **árido fino**, e emprégase principalmente para favorecer a cohesión entre elementos de construción; mentres que o **formigón** está formado por **pasta de cemento** e mais **árido groso** formando unha base sólida e resistente. Ambos compostos poden levar a maiores algún tipo de **aditivo** para potenciar algunha propiedade de interese segundo a súa aplicación. A continuación dáse información máis detallada dos compoñentes citados anteriormente.

6.1. Cemento

O cemento é un po fino inorgánico de cor gris cun tamaño de partícula comprendido no rango de 1-50 μm . É un conglomerante hidráulico, é dicir, despois da súa mestura e posterior amasado con auga, forma unha pasta que fragua e endurece debido aos procesos de hidratación, que se detallan máis adiante.

Ademais, o cemento produce importantes emisións de CO_2 no proceso de combustión (Figura 10), polo que, ademais de darlle unha segunda vida as cunchas de mexillón,

tamén sería interesante o seu uso para tratar de reducir ditas emisións modificando a mestura do composto. ⁽²³⁾

6.1.1. Composición do cemento

Este material inorgánico está formado por **clínquer**, **xeso** e **adicións e aditivos**, seguindo os pasos mostrados na Figura 10 para a súa obtención.

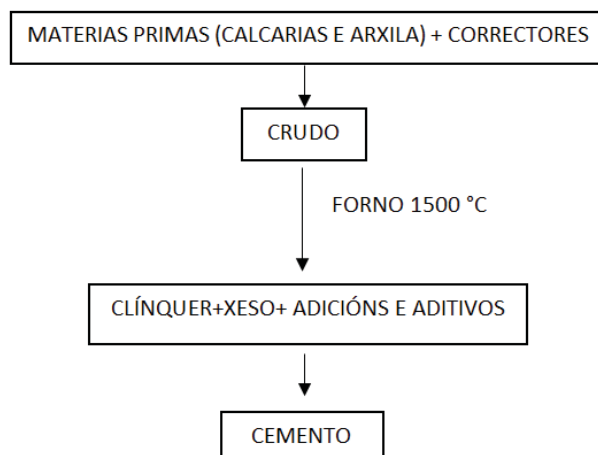


Figura 10: Proceso de obtención do cemento

A materia prima do cemento é unha mestura de compostos calcarios e arxilosos. Os compostos calcarios son ricos en carbonato cálcico procedente principalmente de canteiras de dito composto, ou de cunchas mariñas, como pode ser a cuncha de mexillón. Os compostos arxilosos están formados na súa maior proporción por óxidos de aluminio, silicio e ferro (arxila, lousa *-pizarra-*, escouras de alto forno). Tamén se lle poden engadir correctores para regular a temperatura de sinterización do clínquer.

A mestura forma o que se coñece como cru *-crudo-*, o tratamento deste en altos fornos a 1500 °C permite a obtención do **clínquer**. Este proceso denomínase sinterización, proceso de cocción a unha temperatura axeitada para crear un principio de fusión que permite a transformación do cru de silicato, aluminatos e ferrito aluminato de cal.

O clínquer empregado nos estudos bibliográficos de estudo ⁽²⁾⁽⁸⁾ é o clínquer de Portland, dando lugar ó cemento de Portland, sendo este o máis común.

O clínquer de cemento Portland está formado por catro óxidos (Táboa 2); deles, a cal é de carácter básico, mentres que os restantes apórtanlle carácter ácido. A alúmina e a ferrita actúan como fundentes e a cal e a sílice son compoñentes activos. ⁽²³⁾

Os responsables da resistencia mecánica son os silicatos, que representan entre un 60-80% da totalidade.

O mineral alita caracterízase por hidratarse moi rápido e ser o responsable maioritario da alta resistencia do cemento, como se mostra na Figura 11. A belita acada un aumento da resistencia co paso do tempo, aínda que inferior a alita. O aluminato e a ferrita non lle confiren practicamente resistencia ao cemento e presentan un fraguado moi rápido. Ademais o aluminato pode incluso actuar como catalizador das reaccións dos silicatos.

Nome	Fórmula Abreviada	Composición	Nome do mineral	Porcentaxe en masa
Silicato tricálcico	C ₃ S	3CaO-SiO ₂	Alita	35-70%
Silicato bicálcico	C ₂ S ₂	2CaO-SiO ₂	Belita	10-32%
Aluminato tricálcico	C ₃ A	3CaO-Al ₂ O ₃	-	0-15%
Ferrito aluminato tetracálcico	C ₄ AF	4CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Celita	5-20%

Táboa 2: Composición do Clínquer do cemento Portland ⁽²³⁾

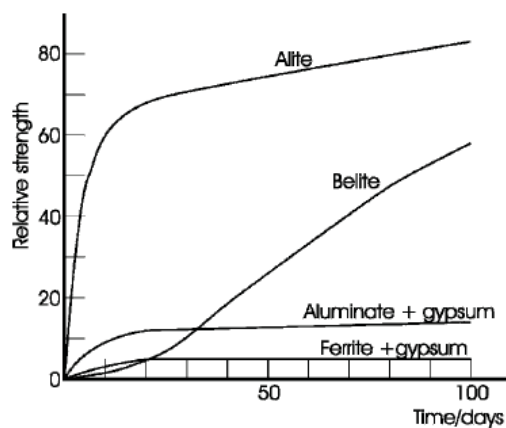


Figura 11: Resistencias dos diferentes compoñentes do clínquer de Portland en función do tempo ⁽²⁴⁾

Na Figura 12 móstrase unha imaxe microscópica do clínquer de Portland, na que se observan os diferentes minerais.

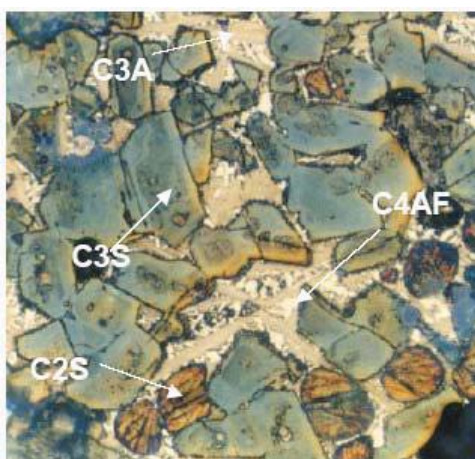


Figura 12: Imaxe microscópica do clínquer de Portland: (C₃S (silicato tricálcico): Alita gris claro angular/C₃A (aluminato tricálcico)/C₂S (silicato bicálcico): Belita escuro redondeado/C₄AF (ferrito aluminato tetracálcico))⁽²³⁾

O **xeso** é o material que se engade ao clínquer para a regulación do fraguado (retardador). Pode ser xeso natural como sulfato cálcico anhidro ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita natural (sulfato cálcico anhidro, CaSO_4) ou hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Incluso en ocasións se emprega unha mestura deles.

É importante para que sexan activos que teñan unha certa solubilidade en auga e presenten unha pureza elevada (80-90%). O xeso engádese ao cemento en pequenas cantidades, do orde do 10%. Esta cantidade depende da natureza e o contido do clínquer e das adicións e da finura dos cementos.

Os **aditivos** son sustancias que incorporadas no cemento nunha proporción máxima do 1% en masa, xeran modificacións no seu comportamento para facilitar os procesos de fabricación, e mellorar as súas propiedades ou o seu comportamento. É importante que non afecten desfavorablemente ao resto de propiedades.

Neste traballo planease o uso de quitosano procedente das cunchas de mexillón como aditivo para mellorar as propiedades de formigón, fundamentalmente pensando no seu uso na impresión 3D.

As **adicións** son materiais inorgánicos que poden engadirse ao cemento, morteiro ou formigón, coa finalidade de mellorar algunhas características físicas ou químicas destes ou atribuírlles algunha características especial para a súa finalidade.

As adicións presentan vantaxes económicas, como aforro enerxético na fabricación do cemento (aforro de materias primas) debido a menor cantidade de clínquer necesario. Por outro lado tamén presenta vantaxes ecolóxicas. Estas son, por exemplo, a menor explotación e extensión das canteiras (menos materia prima), o uso de escouras, que minimiza a acumulación en vertedoiros, e por último o menor consumo de combustible no forno, que reduce as emisións de dióxido de carbono e outros gases.⁽²³⁾

6.1.2. Hidratación do cemento Portland

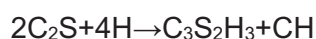
Ao entrar en contacto os diferentes compoñentes do clínquer con auga, xeran reaccións exotérmicas de hidratación. Nestas reaccións é cando se produce o endurecemento hidráulico debido á hidratación dos silicatos cálcicos, que dan lugar a unha masa ríxida.

Ao mesturar o clínquer de Portland coa auga, os silicatos hidrátanse formando unha pasta ríxida mediante unha reacción de hidrólise con formación de hidróxido cálcico.

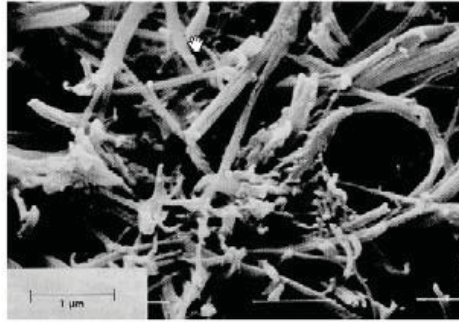
Cando os compoñentes principais están hidratados son quimicamente estables, de aí a insolubilidade do cemento endurecido en auga.

A continuación móstranse as diferentes reaccións de hidratación dos minerais:

- *Reacción hidratación da belita (C_2S)*



- $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ (CSH): tobermorita (xel de silicato de calcio hidratado): é o responsable da durabilidade (vida útil do material) (Figura 13). ⁽²³⁾



Tobermoritas fibrosas (C-S-H)

Figura 13: Tobermoritas fibrosas (C-S-H)⁽²³⁾

- CH (Hidróxido de calcio): A porlandita apórtalle alto nivel alcalino ao formigón (pH= 12,5) protexendo as armaduras fronte á corrosión. (Figura 14)⁽²³⁾

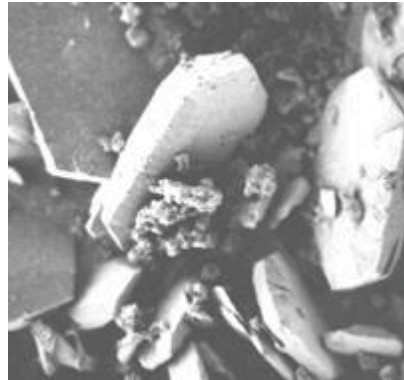
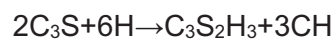


Figura 14: Porlandita ⁽²³⁾

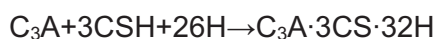
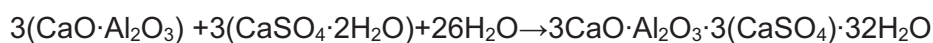
- *Reacción de hidratación da alita (C₃S)*

A alita atópase en pequenas cantidades reaccionando rapidamente coa auga. Esta reacción xera como produtos tobermorita e porlandita, igual que no caso da belita.



- *Reacción de hidratación do aluminato tricálcico (C₃A)*

Neste caso hai menor cantidade de silicatos, producíndose unha reacción moi rápida, coñecida como fraguado lóstrego *-relámpago-*. Para minimizar este feito, emprégase o xeso como retardador de fraguado, que diminúe a solubilidade.



- $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CS}\cdot 32\text{H}$ (Sal de Candlot ou ettringita): Obtéñense da hidratación de C_3A con xeso. Presenta unha gran propiedade expansiva, xa que aumenta de volume de forma considerable (Figura 15).⁽²³⁾

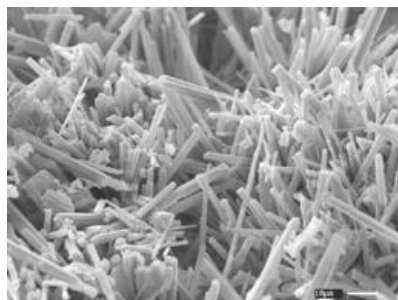
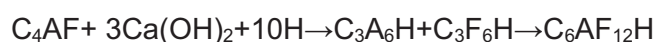
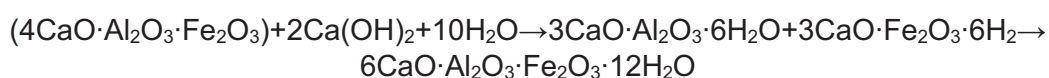


Figura 15: Cristais Ettringita⁽²³⁾

- *Reacción de hidratación da celita (C_4AF)*

É a responsable da coloración do cemento. Os aluminatos de calcio hidratados cristalizados e o ferrito de calcio hidratado amorfo dan lugar ao ferroaluminato cálcico hidratado segundo a reacción que se mostra a continuación. ⁽²³⁾



6.1.3. Clasificación dos cementos

A norma UNE 197-1 aplicada en tódolos países membros da Unión Europea, clasifica aos cementos comúns dos tipos I ao V, segundo o contido da adición ou a mestura de adicións presentes no cemento. Dita clasificación amósase na Táboa 3.

Tipo de cemento	Denominación	Designación
I	Cemento Portland	CEM I
II	Cemento Portland con adicións	CEM II
III	Cemento Portland con escouras de alto forno	CEM III
IV	Cemento puzolánico	CEM IV
V	Cemento composto	CEM V

Táboa 3: Clasificación do cemento ⁽²³⁾

O CEM I é o cemento Portland máis puro, xa que contén máis dun 95% de clínquer. O CEM II, ademais de clínquer de Portland, contén como máximo un 35% de adicións. Como excepción atópase o de fume de sílice que contén como máximo un 10% de adicións.

O cemento de Portland (CEM I) emprégase cando se trata de evitar a corrosión, así como para construción en climas fríos debido a gran cantidade de calor de hidratación que desprende.

O cemento de Portland con adicións presenta maior demanda que o CEM I (excepto no campo da corrosión) xa que teñen unha mellor durabilidade, menor calor de hidratación e menor retracción.

O cemento Portland con escouras de alto forno (CEM III) contén unha baixa proporción de clínquer, ausencia de C_3A , desprende pouca calor de hidratación (uso en formigonado para grandes masas e altas temperaturas) e non é atacado por sulfatos nin auga de mar. Ten o inconveniente de que adquire resistencia moi lentamente. O bo comportamento ante axentes agresivos permite empregalo en cimentacións e obras marítimas.

O cemento puzolánico ou CEM IV presenta as mesmas características e aplicacións que o CEM III.

Por último o cemento composto (CEM V), presenta características e aplicacións similares ao CEM III e CEM IV. ⁽²³⁾

6.2. Morteiros e formigón con áridos de cuncha de mexillón

Os áridos son materiais inorgánicos que, dependendo da súa granulometría, forman morteiro ou formigón ao unirse ao cemento hidratado. Os áridos finos (area) forman o morteiro, e os grosos (grava) forman o formigón. Tradicionalmente os áridos obtéñense a partir de rocas extraídas en canteiras, supoñendo un gran impacto ambiental, xa que os áridos é un dos recursos naturais máis empregados na construción xunto co aire e a auga. Xorden así os diversos estudos relacionados coa investigación de novos áridos secundarios, a maioría centrados na reciclaxe dos escombros de demolicións, pero tamén doutros campos industriais.

O morteiro e o formigón, ademais de diferenciarse no tipo de áridos polo cal están formados, tamén se diferencian na súa aplicación. O morteiro emprégase prioritariamente en revestimento ou como elemento de cohesión entre diferentes materiais de construción. Porén, o formigón xera unha estrutura sólida e resistente.

No caso de empregar como árido a cuncha de mexillón, a principal diferenza co árido convencional é a forma das partículas. Os áridos convencionais son partículas con forma redondeada, mentres que a cuncha de mexillón presenta partículas con disposición laminar, o que provoca un aumento da porosidade, e polo tanto as propiedades dos materiais finais serán diferentes. ⁽²⁾

6.2.1. Morteiros con áridos de cuncha de mexillón

No proxecto de investigación “Valorización das cunchas dos bivalvos galegos no ámbito da construción” (BIOVALVO), e máis en concreto no traballo “Morteiros para

revestimento con árido procedente de cuncha de mexillón" ⁽²⁾, temos un estudo que nos permite coñecer propiedades que adquire o morteiro cando se emprega cuncha de mexillón como árido. Neste caso, o morteiro está formado por ligantes (cemento), auga e áridos. Empregouse CEM II e, como árido, unha combinación de area natural e area de cuncha de mexillón en diferentes proporcións. Para o estudo da resistencia mecánica realizáronse probetas prismáticas de dimensións 4x4x16 cm, mediante os moldes que se observan na Figura 16 e a continuación estas, foron sometidas aos diferentes ensaios na presa que se mostra na Figura 17.



Figura 16: Molde para probetas 4x4x16 cm ⁽²⁾

Segundo os resultados obtidos en dito traballo, determinouse un descenso da densidade (tamén en estado fresco), e unha diminución da resistencia mecánica, ao aumentar a proporción da cuncha de mexillón en estado endurecido.



Figura 17: Prensa para ensaio de morteiro a resistencia mecánica ⁽²⁾

O descenso de densidade ao aumentar a proporción de cuncha de mexillón como árido é debido a maior porosidade que provocan estes nos morteiros. A porosidade aumenta debido á disposición laminar das partículas, que xeran unha rede de poros entre ditas láminas. Isto non sucede coa forma redondeada do árido convencional.

Porén, as propiedades mecánicas diminúen; isto é debido ao aumento da relación árido/ligante, diminución da densidade e aumento da porosidade.

Ademais, en relación co fraguado observouse que, a maior cantidade de árido de cuncha de mexillón, maior cantidade de materia orgánica, e polo tanto maior efecto retardador de fraguado e maior aumento de resistencia co paso do tempo. (2)

6.2.2. Formigón con áridos de cuncha de mexillón

Igual que no apartado anterior, realizouse un estudo bibliográfico do proxecto de investigación BIOVALVO, neste caso do “Estudo do comportamento da cuncha de mexillón como árido para a fabricación de formigóns en masa” (8), para coñecer as propiedades que adquire o formigón ao engadirle a cuncha. En dito traballo, o formigón está formado por ligantes (cemento), auga, áridos grosos (diferentes proporcións de árido natural e de mexillón), e algún tipo de aditivo para mellorar algunha propiedade. En concreto, engadiuse un aditivo para mellorar a traballabilidade do formigón, e así manter a consistencia. O aditivo empregado foi un superfluidificante, consistente en polímeros con cadeas longas e escasas ramificacións laterais. Realizáronse diferentes probetas cúbicas, prismáticas e cilíndricas de formigón de diferentes proporcións de árido natural e de cuncha de mexillón. Ademais, paralelamente, tamén se estudou como inflúe a granulometría da cuncha de mexillón, empregando area e grava fina de cuncha de mexillón.

Os resultados foron que a morfoloxía da partícula do mexillón, plana e en láminas, aumenta a porosidade e diminúe as propiedades mecánicas do formigón, igual que no caso do morteiro, e queda aire ocluído entre as capas.

Ademais, relacionado coa morfoloxía tamén se observou que as partículas planas adoptan unha disposición horizontal ao formigón, maioritariamente na grava fina de mexillón, reducindo a capacidade de absorción de auga do formigón e a súa permeabilidade a dito disolvente.

A diminución das propiedades mecánicas, o aumento da viscosidade e o proceso de hidratación tamén están influenciados pola presenza de materia orgánica. A presenza de materia orgánica provoca un retardo de fraguado (aumenta o tempo de traballabilidade) e un aumento de viscosidade, afectando negativamente á fluidez. Pero o efecto máis destacado, en relación coa presenza de materia orgánica, é a escasa adherencia pasta-árido ao redor da cuncha de mexillón. Isto intensifícase cando o árido de mexillón é de maior tamaño. Esta deficiencia é maior na parte interior das cunchas, na capa de nácar. Isto pode ser debido a maior presenza de quitina nesta capa, que diminúe a forza de tracción dos compostos inorgánicos. (8)

6.3. Quitosano como aditivo

Tal e como se explicou no apartado 6.1.1., os aditivos son uns dos compoñentes do cemento que teñen como finalidade mellorar o seu comportamento sen afectar

negativamente as propiedades. Dependendo da aplicación destinada do cemento buscarase o aditivo de interese a empregar.

Neste caso centrarémonos no estudo da influencia do quitosano obtido a partir da cuncha de mexillón, como aditivo nos derivados do cemento. No presente TFG fíxose un estudo detallado da bibliografía máis recente a este respecto, e recollemos a continuación a información máis relevante, co fin de que sirva de base para futuros desenvolvementos de traballos experimentais.

O grao de desacetilación, xunto co peso molecular, son os dous factores máis importantes que afectan ás propiedades do quitosano como aditivo. Este biopolímero aumenta a viscosidade provocando a diminución da fluidez da mestura en estado fresco. Este comportamento está influenciado polo peso molecular do quitosano. Isto é, cadeas de polímero longas aumentan o entrecruzamento das cadeas lineais e polo tanto maior viscosidade.⁽²⁵⁾ Ademais o medio alcalino do cemento (pH= 12,5), provoca a desprotonación dos grupos amino e hidroxilo, quedando a molécula cargada negativamente. Se aumenta o grao de desacetilación, aumenta a carga negativa e polo tanto as repulsións estéricas na molécula, impedindo os entrecruzamentos, e provocando unha menor viscosidade. ⁽²⁶⁾

Ademais hai que ter en conta que o quitosano, a diferenza da quitina, é soluble en auga e disolucións ácidas, porén é insoluble en disolucións alcalinas, o que limita as súas aplicacións no cemento. Con todo, algúns estudos recentes determinan que a esterificación do quitosano fai que os derivados sexan máis solubles, debido a ausencia de repulsións estéricas, xa que pasan a ser especies non iónicas. ⁽²⁷⁾

7. Impresión 3D e uso da cuncha de mexillón

7.1. Importancia da impresión 3D

A impresión 3D é unha técnica experimental mediante a cal se poden crear estruturas tridimensionais a partir dun modelo dixital creado por un software específico.

Os campos de aplicación forman un amplo abanico, xa que cada vez son máis os que se unen a esta nova tecnoloxía. Dende a enxeñería (permite realizar pezas a baixo custe), aos ámbitos doméstico (na actualidade adquirir unha impresora 3D é accesible e económico), sanitario (próteses adaptadas aos pacientes), alimentación (impresión 3D de formas específicas, comidas a medida ou “nutrición personalizada”), sector téxtil, a arquitectura (cada vez son máis os estudos de creación de casas mediante dita técnica) ou incluso a arte (posibilidade de crear pezas con formas, texturas ou cores complexos).⁽²⁸⁾ Algúns exemplos móstranse nas Figuras 18 e 19.



Figura 18: Casa deseñada pola empresa Winsun en China ⁽²⁹⁾

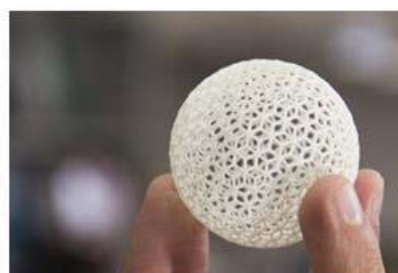


Figura 19: Prótese impresa en 3D (esquerda) estrutura complexa impresa en 3D (dereita) ⁽³⁰⁾

Ademais hai que facer especial fincapé da importancia desta técnica durante a pandemia da COVID-19. A impresión 3D permitiu xerar, por exemplo, cantidades incalculables de equipos de protección individual (Figura 20) a baixo custe, en pouco tempo e o alcance de todos os cidadáns. ⁽³¹⁾⁽³²⁾

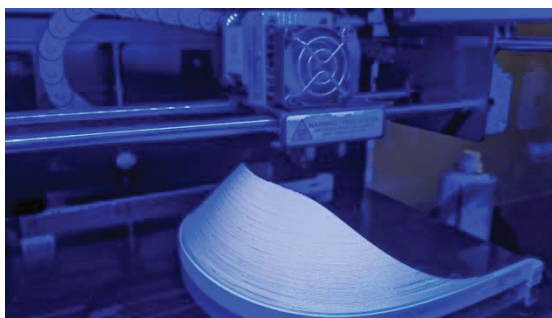


Figura 20: Máscara de protección facial impresa en 3D ⁽³²⁾

7.2. Clasificación das técnicas de impresión 3D

Son numerosas as aplicacións da impresión 3D, así como os distintos materiais que se empregan. En xeral, os materiais máis empregados son os polímeros termoplásticos, que presentan características moi diferentes a outros tipos de materiais, como os metais ou as cerámicas. Pero é posible imprimir cada vez materiais máis diversos, aínda que, iso si, utilizando técnicas moi diferentes segundo as características do material.

Hoxe en día hai gran diversidade de técnicas de impresión 3D, como se mostra na Táboa 4, aínda que as máis utilizadas son o modelado por deposición fundida (FDM), o sinterizado por láser selectivo (SLM) e a estereolitografía (SLA).

Técnica	Variante	Metais	Polímeros	Cerámica/Vidro
Solidificación do material	Po	SLM (Selective Laser Melting) DMLS (Digital Metal) EBM (Electro Beam Melting)	SLS (Selective Laser Sintering) 3DP (3D Printing) D-Shape (Big 3D Printing)	Cerajet (3D System)
	Líquido		SLA (Stereolithography) SOLIFORM SGC (Sold Ground Curing) DLP (Digital Light Projection)	LCM (Lithography Ceramic Manufacturing)
Deposición por inxectores	Po	EBF3 (Electron Beam Free Form Fabrication)		
	Líquido		Polyjet Printing	
Extrusión	En quente	FDM (Fused Deposition Modeling) DMD (Direct Metal Deposition)	FFF (Fused Filament Fabrication)	Printing transparent glass in 3D
	En frío		CC (Contour Crafting) Delta e Big Delta	LDM (Liquid Deposition Modeling)
Laminado			LOM (Laminated Object Manufacturing) PLT (Paper Lamination Technology)	

Táboa 4: Clasificación das técnicas de impresión 3D. A nomenclatura ven dada coas siglas correspondentes ao nome de cada proceso en inglés ⁽³³⁾

Os procesos de impresión das diferentes técnicas baséanse principalmente nas características que presenta o material a imprimir, e na súa adecuación ao contexto económico.

A primeira técnica utilizada, e a que se segue empregando de forma maioritaria a día de hoxe, é a extrusión. É unha técnica que se basea, como o seu nome indica, na extrusión dun fluído de alta viscosidade mediante presión, saíndo o material por un cabezal cun diámetro determinado e depositándose en capas. Polo tanto, nesta técnica as principais características a ter en conta son a viscosidade do fluído antes e despois da extrusión, e a presión exercida para provocar dita extrusión.

No caso dos polímeros, utilízanse en xeral polímeros sólidos a temperatura ambiente, pero con puntos de fusión baixos, polo que a técnica empregada é o modelado por deposición fundida, que consiste en quentar un filamento cerca do seu punto de fusión para ser depositado capa a capa, producíndose de maneira inmediata a solidificación da peza impresa a temperatura ambiente.

Os metais, ao teren na súa maioría puntos de fusión moito máis elevados que os polímeros, imprímense maioritariamente mediante sinterizado por fusión selectiva con láser. Faise xeralmente mediante a deposición por capas en po do metal, que logo será fundido de maneira selectiva cun láser, e solidificado ao arrefriar.

As cerámicas teñen en xeral puntos de fusión aínda máis elevados, polo que se pode empregar a técnica de esterolitografía. Esta basease na mestura dunha resina (polímero termoestable) con po cerámico. Mediante radiación láser (ou radiación ultravioleta) provócase o curado selectivo da resina por capas, quedando o po cerámico embebido na mesma, e resultando pezas finais co aspecto da cerámica.

Para a impresión de arxilas, porcelanas, cementos ou formigóns (que non son mais que tipos específicos de cerámicas), a técnica da estereolitografía pode resultar tecnicamente axeitada, pero ten, entre outros, o inconveniente de resultar pouco económica, sobre todo para a impresión de pezas de grandes dimensións. A gran vantaxe é que nestas cerámicas se pode usar a extrusión do material a temperatura ambiente, dado que tanto arxilas como porcelanas, cementos ou formigóns forman fluídos viscosos ao mesturalos con auga, que poden ser extruídos se se consegue traballar nas condicións axeitadas. ⁽²⁸⁾

7.3. Impresión 3D de materiais de construción e uso da cuncha de mexillón

A impresión 3D supuxo un gran avance no sector da construción, modificando as prácticas tradicionais por un novo modelaxe dixital. O inicio da impresión 3D de formigón tivo lugar con Khoshnevis en 1990 en California (EEUU), que se baseaba na disposición capa a capa do formigón a partir dun modelo dixital, técnica coñecida como *Contour Crafting* (CC).

A impresión 3D supón a automatización da construción tradicional, reducindo os residuos dos materiais (que pode supoñer un gran impacto ambiental) e o tempo. Pero a vantaxe máis importante é o deseño de estruturas arquitectónicas complexas, xa que non é necesario o deseño de reforzos metálicos para aumentar a resistencia fronte á tracción nin o encofrado (dos que se mostran como exemplos a escultura de formigón armado da Figura 21, ou a escultura de morteiro de cemento branco realizada por moldeado da Figura 22). ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾



Figura 21: Escultura de formigón armado ("Elogio del Horizonte" en Gijón)⁽³⁵⁾



Figura 22: Escultura en morteiro de cemento branco ("Homenaje al Campesino" en Sta.Cruz de Tenerife) ⁽³⁶⁾

A técnica de impresión 3D máis empregada nos materiais de construción é a extrusión ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾, que como se citaba no apartado anterior, precisa de facer especial fincapé no estudo da viscosidade do fluído antes, durante e despois da impresión. En concreto, a impresión 3D por extrusión do formigón implica algúns desafíos para a enxeñería e ciencia dos materiais, posto que a ausencia do encofrado e o reforzo metálico implica un control das propiedades do formigón aptas para a súa aplicación, así como da viscosidade idónea para a deposición capa a capa. ⁽⁴⁰⁾

Diversos estudos realizados hasta agora ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ inciden nas propiedades que os materiais de construción teñen que presentar para seleccionar o material e a técnica axeitados. O material ten que poder ser extruído mediante unha determinada presión exercida, pero unha vez depositado ten que endurecerse para manter a súa forma e amorear novas capas. Na Táboa 5 plásmase un esquema das características do material requiridas para cada unha das etapas deste proceso de impresión.

Etapa	Propiedades do formigón
Bombeo e extrusión	Fluidez elevada Mestura estable
Deposición	Rápida consolidación estrutural para manter a súa propia forma e peso
Resistencia en estado fresco	Tempo antes de ser extruído <i>-open time-</i> controlado
Rápido aumento da resistencia	Fraguado mediante reaccións de hidratación
Fraguado	Endurecemento do formigón

Táboa 5: Características do formigón nas diferentes etapas de impresión 3D por extrusión ⁽⁴⁰⁾

Así o formigón ten que cumprir todos os requisitos citados na Táboa 5. Unha das características máis importantes é a tixotropía.

A tixotropía é unha propiedade dos fluídos que se asocia a un proceso reversible, isotérmico e dependente do tempo. É a que provoca que algúns fluídos, como a xelatina por exemplo, tendan a licuarse cando se axitan e a solidificarse en estado de repouso. Cando o formigón en estado fresco se somete a unha deformación, a tixotropía describe a redución da viscosidade de maneira reversible e dependente do tempo, debido a reestruturación do material en repouso.⁽⁴¹⁾ Na Figura 23 esquematízase o fenómeno da tixotropía nun proceso reversible dunha transición isoterma xel-sol (disolución coloidal-disolución) ao aplicarlle unha tensión de cizalla (*shear stress*) e ao liberar dita tensión (*resting*).

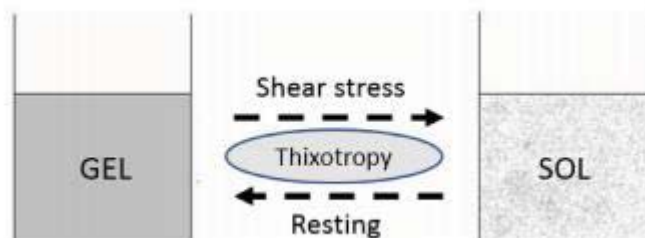


Figura 23: Fenómeno da tixotropía ⁽³⁴⁾

É dicir, os materiais tixotrópicos teñen unha viscosidade reducida (maior fluidez), cando se lles aplica unha tensión. Así mediante o proceso de extrusión, por exemplo nunha impresora 3D, a mestura é bombeada polo extrusor aplicando unha tensión, polo que a tixotropía describe unha redución reversible da viscosidade, provocada pola reestruturación da estrutura interna. Unha vez que é depositada a mestura tras ser extruída, a tixotropía aumenta, e polo tanto a viscosidade aumenta, endurecéndose o material rapidamente para ser depositada unha nova capa. Este proceso, para o exemplo do formigón, resúmese na Táboa 5 e a correspondente representación gráfica obsérvase na Figura 24. ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽⁴⁰⁾

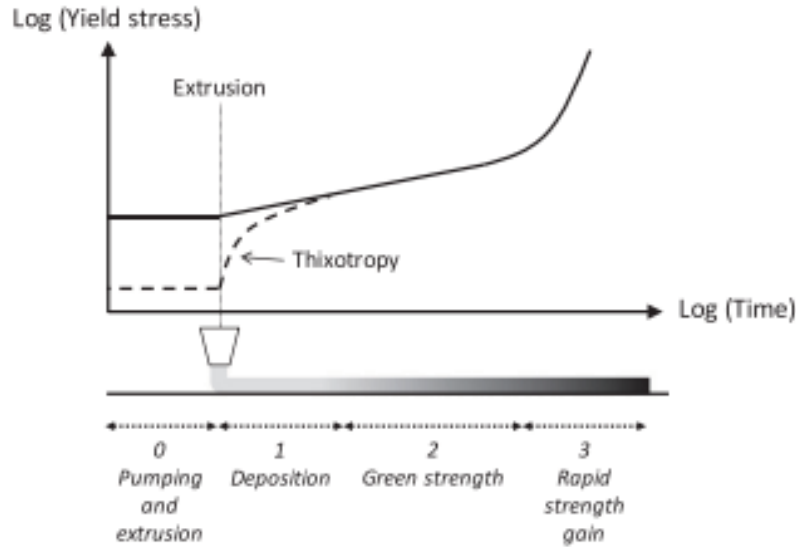


Figura 24: Evolución do estrés de rendemento en función do tempo durante a impresión 3D por extrusión do formigón ⁽⁴⁰⁾

A tixotropía vai depender da composición da mestura, as características do cemento presente no formigón, adicións, aditivos, e relación auga cemento.

Algúns estudos atopados na bibliografía empregan aditivos superplastificantes ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾, para reducir a viscosidade, diminuír a porosidade do material endurecido e mellorar as propiedades mecánicas.

Outro tipo de aditivos son os axentes modificadores da viscosidade. Estes son os responsables de controlar a hidratación do cemento e a porosidade tanto en estado fresco como endurecido. Como cita o estudo da referencia ⁽⁴⁰⁾, os máis empregados son a celulosa e o éter. A quitina, igual que a celulosa, é un polímero fibroso. Aínda que este aditivo natural aumenta a viscosidade do formigón, como se menciona no apartado 6.2.2, é capaz de mellorar a homoxeneidade e a estabilidade da mestura. Isto é, durante o proceso de extrusión as cadeas lineais do biopolímero tenden a aliñarse, volvéndose máis fluído, e despois da extrusión vólvense a entrecruzar as cadeas do polímero, volvéndose un material máis viscoso.

En resumo, a impresión dixital, aporta numerosas vantaxes, tanto a nivel económico, como ambiental e de deseño. A ausencia de encofrado ou base de estrutura metálica, contribúe á creación de estruturas moi complexas, o que supón un gran avance no campo da arquitectura pero tamén no ámbito artístico.

Para levar a cabo este proceso innovador é necesario xerar unha mestura de formigón capaz de cumprir con todas as características mostradas na Táboa 5 e Figura 24 en cada unha das etapas. Para iso un dos puntos clave é a selección de aditivos, e neste traballo centrámonos na posibilidade de usar un aditivo de orixe natural, obtido a partir dos residuos de cunchas de mexillón, como son a quitina e o quitosano.

8. Futuras liñas de investigación

Debido á situación de pandemia da COVID-19 que decretou o estado de alarma no país o 14 de Marzo de 2020, e a conseguinte suspensión da docencia presencial, non foi posible realizar este Traballo de fin de Grado de forma experimental mais que nunha ínfima parte. Así, tendo en conta toda información bibliográfica citada anteriormente, e o esquema de traballo inicialmente pensado, pero que non se puido levar a cabo, expónse a continuación a posible investigación experimental a desenvolver nun futuro para estudar novos usos de cuncha de mexillón en materiais de construción, fundamentalmente para a creación de novos materiais destinados a impresión 3D de estruturas artísticas.

8.1. Obxectivo

Estudo do uso da cuncha de mexillón como árido fino (formigón) e como aditivo (quitosano) para a impresión 3D por extrusión de estruturas artísticas.

8.2. Procedemento experimental

A continuación detállase unha proposta de procedemento experimental para o desenvolvemento de novos materiais con aplicación no ámbito artístico.

8.2.1. Caracterización do cuncha de mexillón

Esta parte é a única que xa foi realizada de maneira experimental, e da que se expoñen os resultados no apartado 4. Para coñecer a composición e estrutura da cuncha de mexillón, realizouse unha caracterización estrutural por microscopía electrónica de varrido e unha caracterización composicional mediante un análise termogravimétrico e difracción de raios X en po.

8.2.2. Obtención de quitosano como aditivo

A continuación, a partir da cuncha de mexillón, propónse levar a cabo o procedemento experimental de obtención de quitosano.

Primeiro é necesario realizar unha desproteización e desmineralización para obter quitina, e finalmente unha desacetilación, obtendo o derivado da quitina, o quitosano.

Nos apartados 4.3.1 e 4.3.2, indícase o resumo dun proceso para ditos procedementos experimentais, extraídos da bibliografía citada en ditos apartados.

Este polímero natural usarase como aditivo para mellorar as propiedades do formigón na impresión 3D, en concreto a tixotropía.

8.2.3. Preparación de mesturas para analizar propiedades mecánicas en estado endurecido

Como este traballo se centra no desenvolvemento de novos materiais para un proxecto de Arte&Ciencia, propónse empregar cemento branco para realizar unha estrutura artística. Este é un tipo de cemento Portland que presenta as mesmas características que o común. A única diferenza é a súa coloración, branco como o seu nome indica. Así

este é máis estético e práctico para posibles coloracións da estrutura con outros pigmentos.

Realizaranse diferentes mesturas, nas que se varia:

- A relación auga/cemento
- A cantidade de aditivo (quitosano)
- A proporción de árido (cuncha de mexillón)
- A granulometría do árido (grao de moenda das cunchas)

Con estas mesturas débense preparar tantas probetas como sexan necesarias (segundo as diferentes composicións establecidas), para analizar as propiedades mecánicas do cemento endurecido. Os moldes empregados, que teñen un tamaño de 160x40x40mm (Figura 16), son os utilizados habitualmente no grupo gCONS da Escola Técnica Superior de Camiños, Canais e Portos da UDC, coa que se colabora neste traballo. As probetas deben permanecer a temperatura ambiente do laboratorio para o curado ata levar a cabo o seu desmoldado.

Finalmente hase de realizar un estudo da resistencia mecánica das probetas e analizar como inflúen as composicións citadas anteriormente na resistencia.

8.2.4. Preparación das mesturas para a súa aplicación en impresión 3D por extrusión

As mesturas destinadas á impresión 3D por extrusión son as mesmas que as determinadas no apartado anterior, pero neste caso a mestura emprégase en estado fresco.

Primeiro realizarase un proceso de extrusión manual formando estruturas sinxelas, en capas, para determinar cal é a composición máis axeitada (como se ve no exemplo da Figura 25).



Figura 25: Deposición en capas do formigón mediante extrusión manual ⁽³⁷⁾

Para realizar a extrusión manual pódese usar xiringas ou unha pistola como a empregada en estudos atopados na bibliografía ⁽³⁷⁾ e mostrada na Figura 26.



Figura 26: Extrusor manual para a impresión 3D ⁽³⁷⁾

8.2.5. Impresión 3D por extrusión do formigón

Finalmente, unha vez seleccionada a mostra ou mostras máis óptimas, procederáse a ensaiar a súa impresión 3D por extrusión nunha impresora de cerámica dispoñible no laboratorio do grupo QUIMOLMAT do Centro de Investigación Científicas Avanzadas (CICA). Trátase dunha impresora Delta WASP 2040 co sistema de extrusión de arxila Clay Kit 2.0 with LDM Wasp Extruder (Figura 28).

Con axuda dun programa de deseño 3D (como pode ser o Rhinoceros 5) realízase o deseño da figura ou figuras a imprimir, e mediante o programa Cura farase a transformación dos ficheiros para que podan ser lidos pola impresora a usar. Unha estrutura como a mostrada na Figura 27, por exemplo, ten unha forma relativamente sinxela e podería ser axeitada para estes ensaios.



Figura 27: Estrutura de cemento branco de formigón reforzado con fibras ⁽⁴²⁾

Primeiro hanse realizar diferentes probas na impresora 3D para familiarizarse co seu funcionamento. Para ensaios previos usarase algunha mestura de comportamento coñecido, por exemplo a reportada na referencia ⁽²⁸⁾.

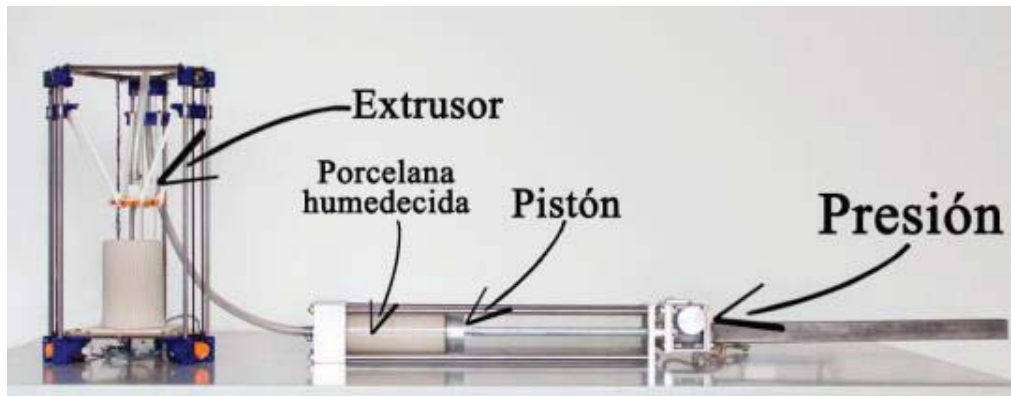


Figura 28: Impresora 3D por extrusión de cerámica ⁽²⁸⁾

Na Figura 29 móstranse os resultados de dúas probas de impresión previamente realizadas coa citada impresora e cunha mostra de porcelana, con resultados moi diferentes segundo as condicións do material e da impresión: na imaxe da esquerda non se aprecian defectos na peza impresa, mentres que na figura da dereita si que se observan defectos de impresión. Estas figuras exemplifican a importancia de controlar tanto a composición da mestura a imprimir como o deseño da figura artística. Aínda que o material deste exemplo é porcelana (mestura de arxila), e o seu comportamento é diferente ao dos cementos, si que cabe esperar que haxa moitos parámetros na impresión que sexan comúns para ambos, xa que se trata de mesturas tixotrópicas que son extruídas a temperatura ambiente e tardan un tempo en endurecerse claramente máis longo que os polímeros.



Figura 29: Probas Impresión 3D con cerámicas

Finalmente faranse ensaios de impresión con cemento branco, hasta conseguir axustar as condicións da impresión. Cando se consigan as condicións óptimas para a impresión, trátase de proxectar o escalado para poder crear esculturas artísticas de maiores dimensións en cemento branco.

8.2.6. Posibles problemas na impresión 3D por extrusión do formigón

- Ademais das propiedades da mestura para a posible impresión 3D, hai que facer especial fincapé no tempo de fraguado, xa que dependendo da estrutura a imprimir a mestura podería chegar a fraguar nas diferentes pezas da impresora.
- Trátase de poder realizar deseños innovadores, pero tendo en conta as diferentes cargas da estrutura, para evitar defectos durante a impresión.
- Deberase modificar o tamaño da oco da cabeza de extrusión da impresora actual (a usada para impresión de porcelana, na Figura 30), fabricando unha cabeza cun diámetro maior, dado que as partículas da mestura do formigón son demasiado grandes para o extrusor actual.



Figura 30: Detalle do extrusor, onde se ve a cabeza extrusora, para a Impresión 3D ⁽²⁸⁾

9. Conclusións/Conclusiones/Conclusions

9.1. Conclusións

A cuncha de mexillón é un dos maiores residuos da industria pesqueira en Galicia e ata fai uns anos, non se contemplaban tratamento algún, ou moi escaso, para darlle unha segunda vida, e viña sendo usada case unicamente como abono.

Recentemente son máis os estudos científicos relacionadas cos compoñentes presentes na cuncha de mexillón e que poden ser útiles para propoñer diferentes aplicacións despois dun tratamento do residuo.

É un residuo que, pode ser usado en bruto, de maneira que practicamente non necesita máis tratamento que un quentamento a pouco mais de 100 °C e, eventualmente, unha moenda, para ser destinado a árido en materiais de construción, contribuíndo a unha industria da construción máis amigable co medio ambiente. Ao ser usado como árido, modifica determinadas propiedades do formigón ou morteiro. No morteiro obsérvase un descenso da densidade (maior porosidade pola disposición laminar das partículas), diminución das propiedades mecánicas (aumento relación árido/ligante) e un maior efecto retardador de fraguado (maior cantidade materia orgánica), provocando un aumento de resistencia co paso do tempo, comparado con outros áridos máis convencionais. No estudo do formigón, os efectos observados foron os mesmos que no estudo do morteiro. Ademais a presenza de materia orgánica provoca un aumento da viscosidade e unha escasa adherencia pasta-árido ao redor da cuncha de mexillón.

Por outra parte, atendendo aos seus compoñentes por separado, a cuncha de mexillón está formada maioritariamente por unha compoñente inorgánica, de carbonato cálcico, converténdose nunha fonte importante desta materia prima, con posibilidade de ser empregada tamén en recheo de materiais de construción. Para obter o carbonato de calcio pódense levar a cabo dous métodos diferentes. Pode ser mediante un tratamento térmico (500 °C) no que se calcina a materia orgánica (elevado gasto enerxético e desprendemento de malos olores) ou mediante unha dixestión encimática (desfavorable economicamente pero máis respectuoso co medio ambiente), obtendo carbonato cálcico e un hidrolizado proteico.

Nunha porcentaxe moito máis baixa, atópanse os polisacáridos, a quitina e o seu derivado, o quitosano (parte orgánica das cunchas), que se poden obter mediante un tratamento algo máis complexo que o carbonato de calcio. Para a obtención de quitina lévase a cabo un método químico que consiste nunha desproteización (disolución con NaOH 10%) e unha posterior desmineralización (disolución con HCl 10%). O quitosano (biopolímero derivado da quitina) obtense mediante unha desacetilación (disolución con NaOH 65%). O biopolímero quitosano pode actuar como aditivo nos materiais de construción, mellorando determinadas propiedades, como é un aumento da viscosidade (diminución da fluidez da mestura en estado fresco). Ademais, a adición de quitosano ao formigón pode mellorar a súa tixotropía, propiedade dos fluídos que se asocia a un proceso reversible, isotérmico e dependente do tempo. O aumento da tixotropía é unha característica que pode resultar axeitada para mellorar as características do formigón para o seu uso en impresión 3D por extrusión, tanto para finalidades meramente construtivas como artísticas.

Neste TFG caracterizáronse as compoñentes da cuncha de mexillón proporcionada polo único subministrador actual en Galicia (ABONOMAR, S.L.). Proponse ademais un plan de traballo experimental, baseado no estudo bibliográfico, para: i) usar a cuncha en bruto como árido, ii) para separar as compoñentes inorgánica e orgánica da cuncha, e usalas como árido e como aditivo respectivamente en *composites* de cemento, iii) ensaiar as propiedades de probetas realizadas mediante distintas técnicas de moldeado e extrusión, manuais e con impresora 3D de cerámica.

9.2. Conclusiones

La concha de mejillón es uno de los mayores residuos de la industria pesquera en Galicia y hasta hace unos años no se contemplaba ningún tratamiento, o muy escaso, para darle una segunda vida, y se utilizaba casi exclusivamente como fertilizante.

Recientemente existen más estudios científicos relacionados con los componentes presentes en la concha del mejillón y que pueden ser útiles para proponer diferentes aplicaciones tras un tratamiento del residuo.

Es un residuo que se puede utilizar en bruto, por lo que prácticamente no requiere ningún tratamiento más que el calentamiento a poco más de 100 °C y, eventualmente, una trituración o molienda, para ser utilizado como agregado en materiales de construcción, contribuyendo a una industria de construcción más ecológica. Cuando se usa como agregado, modifica ciertas propiedades del hormigón o mortero. En el mortero provoca una disminución de la densidad (mayor porosidad debido a la disposición laminar de las partículas), disminución de las propiedades mecánicas (aumento de la relación agregado/ligante) y un mayor efecto retardador del fraguado (mayor cantidad de materia orgánica), provocando un aumento de la resistencia con el paso de tiempo, en comparación con otros agregados más convencionales. En el estudio del hormigón, los efectos observados fueron los mismos que en el estudio del mortero. Además, la presencia de materia orgánica provoca un aumento de la viscosidad y una mala adherencia pasta-agregado alrededor de la concha del mejillón.

Por otro lado, teniendo en cuenta sus componentes por separado, la concha de mejillón consta principalmente de un componente inorgánico, el carbonato de calcio, convirtiéndose en una fuente importante de esta materia prima, con la posibilidad de ser utilizada también en materiales de relleno de construcción. Para obtener carbonato de calcio se pueden utilizar dos métodos diferentes. Puede ser mediante un tratamiento térmico (500 °C) en el que se calcina la materia orgánica (elevado gasto energético y emisión de malos olores) o mediante una digestión enzimática (económicamente desfavorable pero más respetuosa con el medio ambiente), obteniendo carbonato cálcico y un hidrolizado de proteínas. .

En un porcentaje mucho menor se encuentran los polisacáridos, la quitina y su derivado, el quitosano (parte orgánica de las cáscaras), que puede obtenerse mediante un tratamiento algo más complejo que el carbonato cálcico. Para la obtención de quitina se lleva a cabo un método químico que consiste en una desproteínización (disolución con NaOH al 10%) y una posterior desmineralización (disolución con HCl al 10%). El quitosano (biopolímero derivado de la quitina) se obtiene por desacetilación (disolución con NaOH al 65%). El biopolímero de quitosano puede actuar como aditivo en materiales de construcción, mejorando ciertas propiedades, como un aumento de la viscosidad (disminución de la fluidez de la mezcla en estado fresco). Además, la adición de quitosano al hormigón puede mejorar su tixotropía, una propiedad de los fluidos que está asociada con un proceso reversible, isotérmico y dependiente del tiempo. El aumento de la tixotropía es una característica que puede resultar adecuada para mejorar las características del hormigón para su uso en la impresión 3D por extrusión, tanto con fines puramente constructivos como artísticos.

En este TFG se caracterizaron los componentes de la concha de mejillón suministrada por el único proveedor actual en Galicia (ABONOMAR, S.L.). También se propone un plan de trabajo experimental, basado en el estudio bibliográfico, para: i) utilizar la cáscara en bruto como agregado, ii) separar los componentes inorgánicos y orgánicos de la cáscara, y utilizarlos como agregado y como aditivo respectivamente en los compuestos de cemento, iii) probar las propiedades de las probetas realizadas mediante diferentes técnicas de moldeo y extrusión, manual y con impresora 3D de cerámica.

9.3. Conclusions

The mussel shell is one of the biggest waste products of the fishing industry in Galicia and until a few years ago no treatment, or very little, was contemplated to give it a second life, and it was used almost exclusively as a fertilizer.

Recently, there are more scientific studies related to the components present in mussel shells that can be useful to propose different applications after a treatment of the waste.

It is a residue that can be used raw, so it requires practically no treatment other than heating to just over 100 °C and eventually crushing or grinding, to be used as an aggregate in construction materials, contributing to a more ecological construction industry. When used as an aggregate, it modifies certain properties of the concrete or mortar. In the mortar, it causes a decrease in density (greater porosity due to the laminar disposition of the particles), a decrease in mechanical properties (increase in the aggregate/binder ratio) and a greater delay in setting (greater amount of organic matter), causing an increase in resistance over time, compared to other more conventional aggregates. In the study of the concrete, the effects observed were the same as in the study of the mortar. In addition, the presence of organic matter causes an increase in viscosity and poor paste-aggregate adhesion around the mussel shell.

On the other hand, taking into account its separate components, the mussel shell consists mainly of an inorganic component, calcium carbonate, becoming an important source of this raw material, with the possibility of also being used in building filler materials. Two different methods can be used to obtain calcium carbonate. It can be by means of a thermal treatment (500 °C) in which the organic material is calcined (high energy expenditure and emission of bad smells) or by means of an enzymatic digestion (economically unfavourable but more respectful with the environment), obtaining calcium carbonate and a protein hydrolysate.

In a much smaller percentage are the polysaccharides, chitin and its derivative, chitosan (organic part of the shells), which can be obtained through a somewhat more complex treatment than calcium carbonate. To obtain chitin a chemical method is carried out consisting of a de-proteinization (solution with 10% NaOH) and a subsequent demineralization (solution with 10% HCl). Chitosan (biopolymer derived from chitin) is obtained by deacetylation (solution with 65% NaOH). The chitosan biopolymer can act as an additive in construction materials, improving certain properties, such as an increase in viscosity (decrease in the fluidity of the mixture in the fresh state). In addition, the addition of chitosan to concrete can improve its thixotropy, a property of fluids that is associated with a reversible, isothermal and time-dependent process. Increased thixotropy is a feature that may be suitable for improving the characteristics of concrete for use in 3D extrusion printing, both for purely constructive and artistic purposes.

In this TFG the components of the mussel shell supplied by the only current supplier in Galicia (ABONOMAR, S.L.) were characterized. An experimental work plan is also proposed, based on the bibliographical study, to: i) use the raw shell as an aggregate, ii) separate the inorganic and organic components of the shell, and use them as an aggregate and as an additive respectively in the cement compounds, iii) test the properties of the specimens made by different moulding and extrusion techniques, manually and with a 3D ceramic printer.

10. Cronograma

A continuación, amósase o cronograma de tódalas actividades realizadas neste traballo de fin de grado:

	Febreiro	Marzo	Abril	Maio	Xuño	Xullo	Agosto	Setembro
Instalacións CICA e programación TFG	2 horas							
Instalacións ETSECCP (*) e seminario	3 horas							
Seminario de seguridade e exame normas de laboratorio CICA		1 hora						
Busca e revisión bibliográfica	30 horas	42 horas	56 horas	10 horas		20 horas	10 horas	
Caracterización de materiais	2 horas							
Impresión 3D	3 horas							
Xornada Divulgación Científica pola ETSECCP (Vía TEAMS)			1 hora					
Redacción			20 horas	5 horas		56 horas	32 horas	12 horas

(*) As siglas ETSECCP fan referencia á facultade de Enxeñería Técnica Superior de Camiños Canais e Portos da UDC, na cal se realizaron algúns seminarios (e, se non fose polo COVID, tamén se realizaría unha parte experimental) para o coñecemento de conceptos necesarios na posta en marcha do traballo.

11. Bibliografía

-
- ¹ Xunta de Galicia. Consellería do Mar. <https://mar.xunta.gal/gl/o-mar/o-sector/acuicultura>. (Consultado 27/4/2020)
- ² Rodríguez Álvaro, R. Morteros para revestimiento con árido procedente de concha de mejillón, (Traballo de Fin de Grao) Universidade da Coruña, A Coruña, 2014
- ³ Proxecto Biovalvo. <http://biovalvo.blogspot.com/> (Consultado 27/7/2020)
- ⁴ Gastronomía de Galicia.
http://www.gastronomiadegalicia.com/v_portal/informacion/informacionver.asp?cod=2811&te=3144&idage=6300&vap=0&hb=1 (Consultado 4/8/2020)
- ⁵ <https://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0040-02/moluscos.html> (Consultado 4/8/2020)
- ⁶ Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación.
https://www.mapa.gob.es/es/pesca/temas/mercados-economia/pesquera/informemejillonabril2017_tcm30-435841.pdf. (Consultado 27/4/2020)
- ⁷ Ictioterm. http://www.ictioterm.es/nombre_cientifico.php?nc=358 (Consultado 27/4/2020)
- ⁸ Martínez García, C. Estudio del comportamiento de la concha de mejillón como árido para la fabricación de hormigones en masa: aplicación en la cimentación de un módulo experimental (Módulo Biovalvo), (Traballo de Fin de Grao) Universidade da Coruña, A Coruña, 2016.
- ⁹ Martínez-García, C.; González-Fonteboa, B.; Carro-López, D.; Martínez-Abella, F. Impact of mussel shell aggregates on air lime mortars. Pore structure and carbonation. *Journal of cleaner production* **2019**, *215*, 650-668.
- ¹⁰ Unidade Análise estrutural SAI. <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UAE> (Consultado 04/08/2020)
- ¹¹ SAI Espectroscopia molecular Análise térmico.
<https://www.sai.udc.es/es/unidades/UEM> (Consultado 04/08/2020)
- ¹² Alabaraoye, E.; Achilonu, M.; Hester, R. Biopolymer (Chitin) from Various Marine Seashell Wastes: Isolation and Characterization. *J Polym. Environ.* **2017**, *26*, 2207-2218.
- ¹³ Proyecto Biovalvo. Subproductos utilizados. <https://proyectobiovalvo.wordpress.com/subproductos-utilizados/> (Consultado: 21/7/2020)
- ¹⁴ Martínez-García, C.; González-Fonteboa, B.; Martínez-Abella, F.; Carro- López, D. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete. *Construction & building materials* **2017**, *139*, 570-583.
- ¹⁵ Calcínor, Productos carbonato cálcico.
<http://www.calcinor.com/es/productos/carbonato-de-calcio/> (Consultado 21/7/2020)

-
- ¹⁶ Calcinor, Actualidad, Aplicaciones. <https://www.calcinor.com/es/actualidad/2018-05-28/aplicaciones-carbonato-calcio/> (Consultado 21/7/2020)
- ¹⁷ Barros, M. C.; Bello, P. M.; Bao, M.; Torrado, J. J. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *Journal of cleaner production* **2009**, *17*, 400-407.
- ¹⁸ Murphy, J. N.; Hawboldt, K.; Kerton, F. M. Enzymatic processing of mussel shells to produce biorenewable calcium carbonate in seawater. *Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC* **2018**, *20*, 2913-2920.
- ¹⁹ Rasti, H.; Parivar, K.; Baharara, J.; Iranshahi, M.; Namvar, F. Chitin from the Mollusc Chiton: Extraction, Characterization and Chitosan Preparation. *Iranian journal of pharmaceutical research : IJPR* **2017**, *16*, 366-379.
- ²⁰ Colina, M.; Ayala, A.; Rincón, D.; Molina, J.; Medina, J.; Yncierte, R.; Vargas, J.; Montilla, B. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial. *Rev. Iberoam .Polim* **2014**, *15*(1), 21-43.
- ²¹ Polo Galindo, I. M. Sostenibilidad: obtención de quitina a partir de productos de desecho, (Trabajo de Fin de Grado) Universidad de Sevilla, Sevilla, 2016
- ²² Anonymous. Extraction and Characterization of Chitosan from Crustacean Waste: A Constructive Waste Management Approach. *International Journal of Science and Research (IJSR)* **2017**, *6*, 1194-1198.
- ²³ file:///D:/Users/User/Downloads/1P_03.03_07_08_Ligantes.Cementos%20(1).pdf (Consultado 30/03/2020)
- ²⁴ Tilley, R. J. D. *Understanding solids. The science of materials.*, 1.a ed.; John Willey and Sons Ltd.: Chichester, Reino Unido, 2004.
- ²⁵ Lasheras-Zubiate, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J. M.; Álvarez, J. I. Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars. *Cement and Concrete Composites* **2012**, *34*, 964-973.
- ²⁶ Lasheras Zubiate, M. Estudio de la interacción quitosano-metales pesados y su inmovilización en matrices cementicias. (Tese doutoramento) Universidad de Navarra, Pamplona, 2011.
- ²⁷ Vyšvařil, M.; Žižlavský, T. Effect of chitosan ethers on fresh state properties of lime mortars. *IOP conference series. Materials Science and Engineering* **2017**, *251*, 12039.
- ²⁸ Salgado Beceiro, J. Diseño e estudo reolóxico de materiais cerámicos para a impresión 3D, (Traballo de Fin de Grao) Universidade da Coruña, A Coruña, 2018.
- ²⁹ Cruz Ruiz, J. L. Impresoras 3D en la construcción. Cuando la impresión es lo que cuenta. *BIA* **2016**, *290*, 56-59.
- ³⁰ Impresión 3D. <https://pxhere.com/> (Consultado 29/07/2020)
- ³¹ Varela-Aldás, J. L. Impresión 3D y COVID-19. *CienciAmérica* **2020**, *9*, 51.

-
- ³² La Voz de Galicia.
https://www.lavozdegalicia.es/noticia/economia/2020/03/25/makers-contra-covid-viseras-proteccion-gallegas/0003_202003G25P22991.htm# (Consultado 29/07/2020)
- ³³ M. P. Gómez Tena. Viabilidad de la Impresión 3D de nuevos materiales inorgánicos, cerámicos y composites. Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Informe 29/01/2016.
- ³⁴ Panda, B.; Unluer, C.; Tan, M. J. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. *Cement & concrete composites* **2018**, *94*, 307-314.
- ³⁵ Asociación Aragonesa de críticos del Arte.
<http://www.aacadigital.com/contenido.php?idarticulo=1268> (Consultado 29/7/2020)
- ³⁶ Mendoza Ibañez, V. Uso del modelado y fabricación 3D como propuesta de intervención para la escultura "Homenaje a campesino" de Enrique Cejas Zaldívar. (Trabajo de Fin de Grao) Universidad de La Laguna, Sta. Cruz de Tenerife, 2019.
- ³⁷ Soltan, D. G.; Li, V. C. A self-reinforced cementitious composite for building-scale 3D printing. *Cement & concrete composites* **2018**, *90*, 1-13.
- ³⁸ Rubio, M.; Sonebi, M.; Amziane, S. 3D printing of fibre cement-based materials: fresh and rheological performances. *Academic Journal of Civil Engineering* **2017**, Vol 35 No 2 (2017): Special Issue-ICBBM 2017.
- ³⁹ Buswell, R. A.; Leal de Silva, W. R.; Jones, S. Z.; Dirrenberger, J. 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research. *Cement and concrete research* **2018**, *112*, 37-49.
- ⁴⁰ Marchon, D.; Kawashima, S.; Bessaies-Bey, H.; Mantellato, S.; Ng, S. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research* **2018**, *112*, 96-110.
- ⁴¹ González-Taboada, I.; González-Fonteboa, B.; Martínez-Abella, F.; Seara-Paz, S. Thixotropy and interlayer bond strength of self-compacting recycled concrete. *Construction & building materials* **2018**, *161*, 479-488.
- ⁴² Archi Expo, Productos, 3D-line. <https://www.archiexpo.es/prod/3d-line/product-160963-2094433.html> (Consultado 3/08/2020)