



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:



## **Agradecimientos**

Quiero dar las gracias a mi tutor, el Dr. Javier José Navarro Laboulais, por sus consejos y tutelaje a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado. Gracias por compartir sus conocimientos e introducirme en una rama de la ciencia y la tecnología de reactores químicos que para mí era desconocida, permitiendo así aumentar mi interés y curiosidad por saber.

Gracias también a Santiago Ferrándiz Bou por su ayuda e información suplementaria para la finalización y perfeccionamiento de este viaje en el que me embarqué.

Agradecer a mis compañeras y compañeros de carrera su presencia en mi día a día universitario, ya que gracias a ellos he podido apreciar el compañerismo y han sido un excelente punto de apoyo cuando mis fuerzas flaqueaban. Gracias por vuestras sonrisas y risas.

A mis amigos, por darme ánimos, por hacerme reír, por las cosas buenas y por las cosas malas que hemos pasado y nos quedan por pasar. Gracias por aguantar mi mal humor y por hacer que mi risa pueda ser contagiosa.

Gracias a mi padre por su comprensión.

Gracias a mi madre por su insistencia y aguantar mis pesadillas y demonios.

A Xica, por acompañarme en mis vigiliass en mis primeros años, por quererme incondicionalmente y escuchar mis miedos. Gracias por ser la mejor hermana del mundo.

A Tania, por comprenderme y darme ánimos. Sabes que no tengo palabras para expresar lo que siento y lo que has hecho por mí, gracias.

A la música, porque es mi vida, por ayudarme a descubrir lo que me gusta y que siempre me ha acompañado a lo largo de este Grado.



# Índice general

## Documento I: Memoria

1. Objetivo .....	14
2. Motivación.....	15
3. Introducción teórica .....	17
3.1. Microrreactores.....	17
3.1.1. Definición y contexto .....	17
3.1.2. Miniaturización de los reactores .....	18
3.1.3. Ventajas que presentan los microrreactores .....	19
3.1.4. Aplicaciones de los microrreactores .....	20
3.1.5. Tamaño del microrreactor .....	20
3.1.6. Gradientes en un microrreactor.....	21
3.1.7. Tiempo de residencia de un microrreactor.....	21
3.1.8. Área/Superficie de un microrreactor .....	21
3.1.9. Volumen de un microrreactor.....	22
3.1.10. Bombeo en un microrreactor.....	22
3.1.11. Materiales de construcción de microrreactores y sus propiedades .....	22
3.1.12. Microrreactores de flujo continuo .....	30
3.1.13. Multiplicidad de un microrreactor .....	30
3.1.14. Mecánica de Fluidos y transferencia de calor y materia de un microrreactor .....	30
3.1.15. Conclusiones.....	33
3.2. Impresión 3D .....	34
3.2.1. Introducción .....	34
3.2.2. Tipos de impresión 3D.....	34
3.2.3. Principales aplicaciones de la impresión 3D en los campos científicos .....	38
3.2.4. Materiales .....	38
3.2.5. Soporte digital de la impresión 3D. Archivos .STL.....	38
3.2.6. FDM .....	39
3.2.7. SLS como alternativa a la FDM en la impresión 3D.....	45
3.2.8. Futuro de la impresión 3D.....	48
3.2.9. Conclusiones.....	48
3.3. Reacción de descomposición del ozono .....	49
3.3.1. El ozono .....	49

3.3.2. Usos del ozono .....	50
3.3.3. Ozonización catalítica.....	50
3.3.4. Descomposición del ozono, cinética.....	53
4. Diseño del Microrreactor .....	55
4.1. Selección de polímero para la impresión en FDM .....	55
4.1.1. Polímeros disponibles para la impresión 3D.....	55
4.1.2. Polímeros que soporten el poder oxidante del ozono-Polímeros fluorados .....	56
4.1.3. Preparación del filamento y composición del nuevo material .....	59
4.2. Impresora FDM.....	63
4.3. Obtención de la ecuación cinética y cálculos posteriores.....	66
4.4. Cálculo de la velocidad de reacción .....	68
4.5. Cálculo de la superficie activa .....	69
4.6. Cálculo de la longitud del reactor .....	71
4.7. Cálculo del volumen del reactor .....	71
5. Resultados .....	72
6. Conclusiones.....	80
7. Anexo.....	82
8. Bibliografía .....	89

## Documento II: Presupuesto

1. Presupuesto Parcial.....	96
1.1. Preparación del nuevo material.....	96
1.1.1. Catalizador y polímero .....	96
1.1.2. Mezcla y extrusión del nuevo material .....	96
1.1.3. Coste de la preparación del nuevo material .....	97
1.2. Preparación de muestra del nuevo material.....	97
1.2.1. Diseño 3D .....	97
1.2.2. Impresión 3D .....	97
1.2.3. Coste de la preparación de muestra del nuevo material.....	98
1.3. Materiales auxiliares .....	98
1.4. Caracterización morfológica el nuevo material .....	98
1.5. Mano de obra.....	99
2. Presupuesto Total .....	100



# **DOCUMENTO I: MEMORIA**





## RESUMEN

Los microrreactores químicos se encuentran en un momento de auge para la industria química, debido a su facilidad de escalado y el control que puede tenerse de ellos, mejorando la seguridad industrial y permitiendo la operación en continuo de sus reactivos. Por otra parte la tecnología de impresión 3D se está barajando como la tecnología que puede suponer la siguiente revolución industrial a nivel de fabricación de componentes. Se ha comprobado de forma satisfactoria la capacidad de impresoras 3D para la fabricación de reactores químicos a escala micrométrica y la fabricación de soportes catalíticos a partir de un diseño 3D, pudiendo así conformar las geometrías más adecuadas para las reacciones. Con el paso de los años, mediante la investigación y desarrollo adecuado, la impresión 3D puede suponer un nuevo camino ampliamente creativo que puede renovar y reinventar la industria química actual. Se ha seleccionado para la elaboración de este Trabajo Fin de Grado y que circule por el microrreactor fabricado, la reacción de descomposición del ozono en presencia de Óxido de Manganeso IV. Se ha comprobado la posibilidad de fabricar un composite como material imprimible, una mezcla de un polímero y el catalizador de la reacción de descomposición, es decir se ha fabricado un soporte catalítico que por el que puede pasar un flujo de ozono que gracias a la presencia del catalizador en las paredes del microrreactor consigue descomponer el ozono en oxígeno. La aplicación final del microrreactor impreso sería su utilización como filtro para la eliminación de fuentes de ozono que pueden provenir de impresoras y equipos de ventilación que pueden resultar nocivas para los seres vivos.

**Palabras clave:** Impresoras 3D, FDM, Reactores Químicos, Ozono, Descomposición catalítica.

## RESUM

Els microrreactores químics es troben en un moment d'auge per a la indústria química, a causa de la seua facilitat d'escalat i el control que pot tindre's d'ells, millorant la seguretat industrial i permetent l'operació en continu dels seus reactius. D'altra banda la tecnologia d'impressió 3D està remenant com la tecnologia que pot suposar la següent revolució industrial a nivell de fabricació de components. S'ha comprovat de forma satisfactòria la capacitat d'impressores 3D per a la fabricació de reactors químics a escala micromètrica i la fabricació de suports catalítics a partir d'un disseny 3D, podent així conformar les geometries més adequades per a les reaccions. Amb el pas dels anys, per mitjà de la investigació i desenvolupament adequat, la impressió 3D pot suposar un nou camí àmpliament creatiu que pot renovar i reinventar la indústria química actual. S'ha seleccionat per a l'elaboració d'este Treball Fi de Grau i per a que circule per el microrreactor, la reacció de descomposició de l'ozó en presència d'Òxid de Manganés IV. S'ha comprovat la possibilitat de fabricar un composite com a material imprimible, una mescla d'un polímer i el catalitzador de la reacció de descomposició, és a dir s'ha fabricat un suport catalític que pel que pot passar un flux d'ozó que gràcies a la presència del catalitzador en les parets del microrreactor aconseguix descompondre l'ozó en oxigen. L'aplicació final del microrreactor imprés seria la seua utilització com a filtre per a l'eliminació de fonts d'ozó que poden provindre d'impressores i equips de ventil·lació que poden resultar nocives per als éssers vius.

**Paraules clau:** Impressores 3D, FDM, Reactors Químics, Ozó, Descomposició catalítica.

## **ABSTRACT**

Chemical microreactors are at their peak for the chemical industry, due to their ease of scaling and how easily can be controlled, improving industrial safety and enabling a continuous-flow operation process of the reactants. Additionally, the 3D printing technology is being considered as the next generation technology that can suppose the new industrial revolution when we are talking about manufacturing components. It has been found that 3D printers' capacity could be used to make chemical reactor at micrometric scale successfully, and also manufacturing catalytic supports from a 3D CAD design, thus 3D technology can be used to generate specific and complex structures to improve catalytic reactions when a catalyst is required. Over the past few years, by means of researching and proper development, 3D printing technology can become a new way to the industrial manufacturing, more creative, limitless, that can reinvent the current chemical industry. We have chosen for this Trabajo Fin de Grado the ozone decomposition in presence of manganese oxide IV as a reaction for the microreactor. A new material has been printed from a composite, a mixture of a polymer and the catalyst from the decomposition reaction of the ozone, which is to say that a catalytic support was manufactured and it can be used to build a microreactor. Through this catalytic support flows ozone, which is decompose in oxygen as it moves forward the microreactor channel and reacts with the catalyst printed on the inner surface of the microreactor. The application of the printed reactor would be its use as a filter for removing ozone waste-flows that can come from printers and ventilation equipment that may be harmful for humans, other livings species and the environment.

**Key words:** 3D printer, FDM, Chemical Reactors, Ozone, Catalytic decomposition.

# Índice

## Documento I: Memoria

1. Objetivo .....	14
2. Motivación.....	15
3. Introducción teórica .....	17
3.1. Microrreactores.....	17
3.1.1. Definición y contexto .....	17
3.1.2. Miniaturización de los reactores .....	18
3.1.3. Ventajas que presentan los microrreactores .....	19
3.1.4. Aplicaciones de los microrreactores .....	20
3.1.5. Tamaño del microrreactor .....	20
3.1.6. Gradientes en un microrreactor.....	21
3.1.7. Tiempo de residencia de un microrreactor.....	21
3.1.8. Área/Superficie de un microrreactor .....	21
3.1.9. Volumen de un microrreactor.....	22
3.1.10. Bombeo en un microrreactor.....	22
3.1.11. Materiales de construcción de microrreactores y sus propiedades .....	22
3.1.12. Microrreactores de flujo continuo .....	30
3.1.13. Multiplicidad de un microrreactor .....	30
3.1.14. Mecánica de Fluidos y transferencia de calor y materia de un microrreactor .....	30
3.1.15. Conclusiones.....	33
3.2. Impresión 3D .....	34
3.2.1. Introducción .....	34
3.2.2. Tipos de impresión 3D.....	34
3.2.3. Principales aplicaciones de la impresión 3D en los campos científicos .....	38
3.2.4. Materiales .....	38
3.2.5. Soporte digital de la impresión 3D. Archivos .STL.....	38
3.2.6. FDM .....	39
3.2.7. SLS como alternativa a la FDM en la impresión 3D.....	45
3.2.8. Futuro de la impresión 3D.....	48
3.2.9. Conclusiones.....	48
3.3. Reacción de descomposición del ozono .....	49

3.3.1. El ozono .....	49
3.3.2. Usos del ozono .....	50
3.3.3. Ozonización catalítica.....	50
3.3.4. Descomposición del ozono, cinética.....	53
4. Diseño del Microrreactor .....	55
4.1. Selección de polímero para la impresión en FDM .....	55
4.1.1. Polímeros disponibles para la impresión 3D.....	55
4.1.2. Polímeros que soporten el poder oxidante del ozono-Polímeros fluorados .....	56
4.1.3. Preparación del filamento y composición del nuevo material .....	59
4.2. Impresora FDM.....	63
4.3. Obtención de la ecuación cinética y cálculos posteriores.....	66
4.4. Cálculo de la velocidad de reacción .....	68
4.5. Cálculo de la superficie activa .....	69
4.6. Cálculo de la longitud del reactor .....	71
4.7. Cálculo del volumen del reactor .....	71
5. Resultados .....	72
6. Conclusiones.....	80
7. Anexo.....	82
8. Bibliografía .....	89

## 1. Objetivo

El objetivo del presente Trabajo Fin de Grado es la elaboración de un estado del arte de la tecnología de microrreactores que permita a técnicos y científicos no familiarizados con dicho campo de trabajo proporcionarles unos conocimientos básicos y marcar un camino para poder profundizar en el mismo. Se quiere destacar las ventajas que supondría la implantación de los microrreactores en la actual industria química, tanto a nivel económico como ambiental y que afecta además temas de seguridad industrial, eficacia química y energética, prototipado y facilidad de escalado. Asimismo se intentará establecer las bases de la tecnología de impresión 3D, su potencial como tecnología de diseño y prototipado, destacando su capacidad para producir estructuras que pueden alcanzar una elevada complejidad geométrica y como pueden implementarse estas tecnologías en la industria química. También se evaluará si alguna de las técnicas de impresión 3D permite la fabricación de un microrreactor que pueda servir como equipo de síntesis química, concretamente reacciones catalíticas heterogéneas, o al menos poder conseguir mediante dichas técnicas de impresión la generación de soportes catalíticos; centrándose en la utilización de polímeros termoestables como material para la impresión. Se debe realizar una criba para elegir el material de impresión adecuado para la fabricación del microrreactor en base a la reacción seleccionada para el Trabajo Fin de Grado, la descomposición del ozono ( $O_3$ ) en presencia de óxido de manganeso IV ( $MnO_2$ ), utilizada comúnmente para eliminar fuentes de ozono, como las que se generan en los residuos de las fotocopiadoras y faxes, a modo de filtro ya que dichas fuentes de ozono pueden resultar nocivas para los seres vivos. Comprobar si es efectiva la utilización de la tecnología de impresión 3D para la fabricación de un microrreactor tubular para la descomposición del ozono en presencia del óxido de manganeso IV. Comprobar si es posible la impresión de un microrreactor y probar su aplicación a un caso práctico.

## 2. Motivación

Es bien sabido por la mayoría de expertos y curiosos la revolución que ha supuesto en los últimos años la impresión 3D, tanto a nivel de maquetación y prototipado de piezas, como para el entretenimiento de otros, pudiendo generar estructuras y diseños de elevada complejidad y elevado nivel de detalle a todo tipo de escalas, milimétricas, micrométricas. En un futuro no muy lejano será posible la escala nanométrica con el mismo nivel de detalle y funcionalidad que las anteriores.

La industria de la impresión 3D da sus primeros pasos en la década de los 80, pero es a día de hoy cuando se están descubriendo los verdaderos potenciales que puede presentar esta industria. Y es que gracias a las primeras expiraciones de patentes se está consiguiendo forjar una competencia saludable que permitirá explotar, mejorar y perfeccionar esta tecnología en los años venideros.

La tecnología de impresión 3D no conoce límites y con la investigación y recursos adecuados puede ser aplicable en prácticamente en cualquier campo de la industria, sólo se necesita realizar un estudio exhaustivo de los materiales disponibles, de aquellos que se requieren, generar nuevo materiales o prepararlos de forma que puedan ser utilizados por una impresora 3D y adecuar la técnica de impresión y características de la impresora al material.

La impresión tridimensional debe ser capaz de abarcar todos los campos de fabricación posible y deben establecerse las bases de lo que puede suponer la nueva revolución a nivel de fabricación industrial en las próximas décadas, puesto que es una expresión de simplicidad de fabricación en estado puro, solo se requiere el material para imprimir, la máquina de impresión y el diseño de la pieza.

Se debe hacer especial hincapié la tecnología de impresión 3D en los próximos años en la industria química para permitir mejorar la producción, abaratar costes y reducir la emisión de contaminantes. La industria química y por ende la rama de la ingeniería química y los ingenieros químicos se encuentran en los albores del uso de la tecnología de impresión 3D, puesto que se carece de unas bases bien cimentadas, se trata todo empíricamente, por lo que es necesario la continua investigación y entendimiento de la impresión 3D para llegar a alcanzar el pleno potencial de esta prácticamente ilimitable tecnología de fabricación.

Concretamente en este Trabajo Fin de Grado se ha querido comprobar la posibilidad de generar un reactor o al menos un soporte catalítico mediante la impresión 3D de una mezcla de polímero y catalizador para la realización de la reacción de la descomposición del ozono en presencia del catalizador  $\text{MnO}_2$ . El presente Trabajo Fin de Grado se ha centrado en el uso de los microrreactores, reactores a escala micrométrica. La tecnología de los microrreactores es una tecnología relativamente joven también y que a día de hoy está consiguiendo establecerse como un campo aparte de la ingeniería de reactores químicos.

Los microrreactores presentan numerosas ventajas frente a los reactores convencionales, por lo que se espera que con el paso de los años pueda competir frente sin dificultad alguna con los actuales reactores químicos para la síntesis química en la industria química.



La comunidad científica presenta una amplia literatura sobre la fabricación de los reactores a escala micrométrica mediante diversos materiales pero la impresión 3D tiene una presencia prácticamente escasa en dicha literatura, motivo de más para comprobar si esta prometedora tecnología de impresión tiene cabida en el campo de los microrreactores (obtención de un producto final a partir de una impresora 3D) o si puede emplearse como una técnica alternativa de generación de soportes catalíticos.

Es por todo lo anteriormente expuesto que se propone para este Trabajo Fin de Grado la fabricación de un microrreactor mediante tecnología 3D para la descomposición del ozono.

### 3. Introducción teórica

#### 3.1. Microrreactores

##### 3.1.1. Definición y contexto

La tecnología de microrreactores se encuentra en pleno apogeo desde hace poco más de una década, pero limitado, debido a su carácter empírico, es necesario establecer unas bases bien fundadas y consensuadas con sus principios físicos y químicos, así como en sus técnicas de fabricación.

Primero se procede a definir el concepto de microrreactor y seguidamente el de tecnología microquímica o tecnología de microrreactores.

Un microrreactor es la miniaturización de un reactor (escala macroscópica) a escala microscópica, es decir que al menos una dimensión del reactor, generalmente la dimensión característica, es del orden de los micrómetros. A continuación se muestra una imagen que representa un reactor miniaturizado, con su sección de mezclado y los canales por los que pueden entrar y salir los microfluidos (fluidos que circulan por componentes que presentan dimensiones micrométricas).

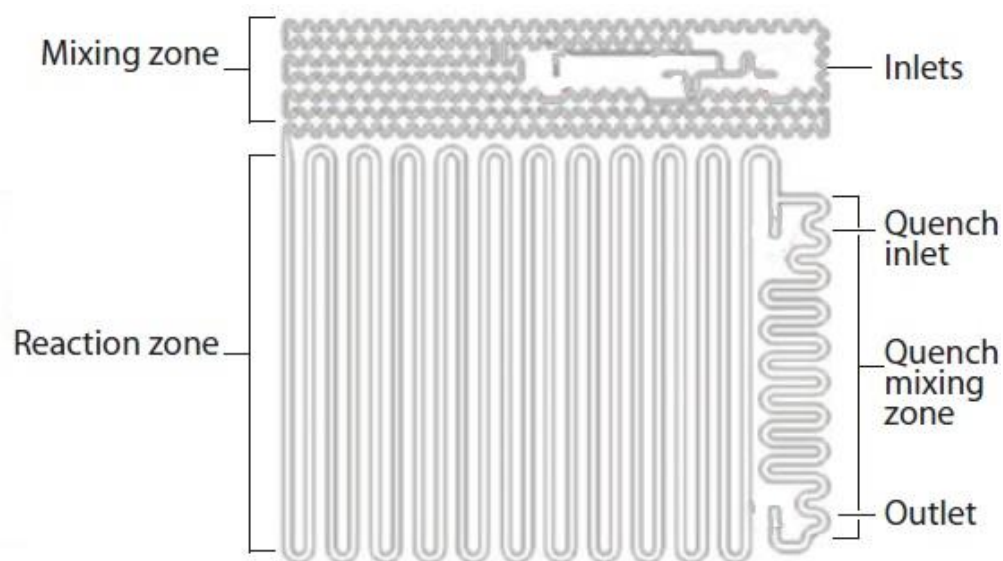


Imagen I. Estructura de un microrreactor estándar. Imagen tomada de McMullen J.P. & Jensen K.F. (2010).

La tecnología microquímica, tecnología de la industria química a escala micrométrica, puede ser la respuesta a los nuevos retos que plantea la industria química actual, respetable con el medio ambiente y de una mayor eficiencia energética y química (Charpentier J.C., 2002). La tecnología microquímica permite la replicación de la unidad funcional microestructural, es decir generar una batería de microrreactores a partir del mismo diseño para un mismo fin. Por ejemplo se puede replicar un microrreactor cuyo funcionamiento ya ha sido verificado, para obtener una planta de microrreactores que operen en paralelo. Esto incrementa la flexibilidad de la producción en función de la demanda de mercado, porque el volumen de producción es más controlable (Chen G. et al., 2008).

### 3.1.2. Miniaturización de los reactores

La miniaturización de sistemas químicos ha sido potenciada a lo largo de los últimos años por el mero hecho de que los procesos físicos de los citados sistemas pueden ser más fácilmente controlados y por lo tanto, que presenten o supongan un menor riesgo cuando sus dimensiones físicas se ven reducidas. La disminución del riesgo es proporcional a la disminución de la escala (de Mello A.J., 2006). La ingeniería microquímica se ha convertido en una disciplina ingenieril totalmente independiente de la ingeniería química y de la ingeniería de procesos (Hessel V. et al., 2004), y se espera que en el futuro sea uno de los pilares de la industria química tal y como hoy la conocemos.

La miniaturización del equipamiento químico está marcada fuertemente por la reducción de la longitud de las dimensiones principales y de las condiciones constantes del proceso, como la presión, la temperatura y la concentración (Kockman N., 2006).

Los microrreactores ofrecen una alternativa como soporte para la síntesis química frente a la actual industria química. Una de las principales ventajas a destacar en la tecnología de microrreactores para la síntesis química es que permite la operación en flujo en continuo. A escala macroscópica la producción química industrial se basa en producción discontinua tipo batch (Wirth T., 2013). La fabricación de microrreactores químicos y otros equipos de escala inferior a la macroscópica o estándar (miniaturizados), se está convirtiendo en estos últimos años una parte importante de la ingeniería química de reacciones. El desarrollo de estos dispositivos se centra en la intensificación de la producción del proceso, en la seguridad (frente riesgos químicos e industriales) y una mejora en la protección ambiental. La tecnología de los microrreactores es una disciplina que se encuentra en plena adolescencia, por lo que las bases para el diseño de los microrreactores deben ser racionalizadas mediante criterios específicos. La simple reducción dimensional de un reactor no garantiza que el propio microrreactor pueda aprovechar los beneficios que presentan intrínsecamente los microrreactores, hay muchos parámetros a controlar además del escalado. Además del tamaño deben considerarse también los aspectos de velocidad y grado de mezclado en el tiempo de residencia, la correcta transferencia de calor para una operación sin riesgos durante la reacción en el reactor y la mejora de la transferencia de materia en los microrreactores para incrementar la selectividad, comparada con reactores a escala macrométrica (Kockman N., 2006).

Los sistemas conformados por microrreactores están llamando la atención de la industria farmacéutica e industria de química fina como medio tecnológico en la investigación y gracias a su tamaño por el volumen de producción necesario en dichos casos para reducir costes y maximizar la eficiencia de la reacción (Chevalier B. & Schmidt F. 2008).

Los canales por los que circulan el fluido o los fluidos (que serán llamados a partir de ahora microfluidos) de un microrreactor, son llamados microcanales y pueden transportar líquidos, vapores y/o gases. Otras veces, pueden transportar incluso fluidos con partículas de catalizador en suspensión. El caudal de salida de un microrreactor es pequeño, insuficiente para abastecer el volumen requerido en una producción industrial, pero perfectamente válido para laboratorios en el ámbito de las investigaciones científicas.

### 3.1.3. Ventajas que presentan los microrreactores

Se enuncian a continuación las principales ventajas que presentan los microrreactores según Fletcher P.D.I. et al. y Jensen K.F. (Fletcher P.D.I. et al. (2002), Jensen K.F. (2001)):

- Permiten realizar síntesis química en continuo.
- En un futuro próximo van a revolucionar la síntesis química.
- El uso de reactores a escala micrométrica permite que las reacciones puedan llevarse bajo condiciones isotermas, con tiempos de residencia bien definidos, limitando reacciones no deseables y formación de subproductos evitando así la degradación de productos principales.
- Bajos volúmenes de reacción. Se evita por lo tanto el almacenamiento innecesario de reactivos químicos que pueden suponer un riesgo en la seguridad de la producción.
- Buenas velocidades de transferencia de calor y masa.
- Debido a su pequeño tamaño, los sistemas de sellado son más controlables, reduciendo así el riesgo de la contaminación y/o vertido accidental al medio ambiente (mejora de la seguridad en general).
- Elevada superficie específica (elevada proporción superficie-volumen).
- Mayor selectividad en comparación con los sistemas químicos convencionales (sistemas a escala macrométrica).
- Reducción del coste de materiales y tiempo empleado.
- Los microrreactores permiten emplear menor cantidad de catalizador que un reactor tipo *batch* (discontinuo) con el mismo resultado, debido a su reducido tamaño.

Todos estos aspectos citados anteriormente representan una gran ventaja frente a los reactores que operan con macrofluidos. La implantación de sistemas microfluídicos fabricados a partir de polímeros (mayoritariamente termoestables para facilitar su conformación) permitiría la reducción del coste de sistemas de producción industrial, como la síntesis química por ejemplo si se compara la cantidad necesaria de materiales clásicos como vidrio/cristal, cerámica o metales (de Mello A.J., 2002). A pesar de las ventajas que suponen la introducción de los microrreactores a los procesos de síntesis química, quedan a día de hoy algunos retos que deben ser superados. Para la síntesis química son el diseño de reactores de flujo pistón y el desarrollo de métodos para controlar los sólidos que pueden formarse como coproductos de una reacción de química orgánica (McMullen J.P. & Jensen K.F., 2010).

### 3.1.4. Aplicaciones de los microrreactores

Mitchell M.C. et al. citan entre otras, las siguientes aplicaciones posibles de los microrreactores:

- Obtención de productos químicos de elevada pureza.
- Reacciones altamente exotérmicas.
- Elevado volumen de producto a partir de un material de síntesis (síntesis en continuo).
- Construcción de células de combustibles.
- Microplantas portables y de pequeña escala.
- Fabricación de reducido tamaño.

Una vez contextualizado el papel de los microrreactores y la tecnología de los mismos se da pas puntos más concretos de los microrreactores (Mitchell M.C. et al. (1999)).

### 3.1.5. Tamaño del microrreactor

Los microrreactores presentan al menos una dimensión en micrómetros, hasta unos valores de 1000  $\mu\text{m}$  (Kockman N., 2006), aunque en otros artículos y diversa literatura acotan dicho rango de valores entre valores de diámetro comprendidos entre 50 y 500 micrómetros (Wirth T., 2013). Kitson P.J. et al. sugieren que la clasificación de microrreactor se le puede conceder a un dispositivo cuya dimensión característica este comprendida entre los 100 nm y un 1 mm. Como puede observarse el tamaño de la dimensión característica del microrreactor presenta una cierta variabilidad que afectará al diseño. El pequeño diámetro de un microrreactor asegura un tiempo de difusión radial bajo, dando lugar una distribución de tiempos de residencia (RTD) pequeña y una elevada transferencia de calor y materia (Kitson P.J. et al. (2012)).

A continuación se ha tomada una imagen en la que se indica el tamaño de un canal de un microrreactor:

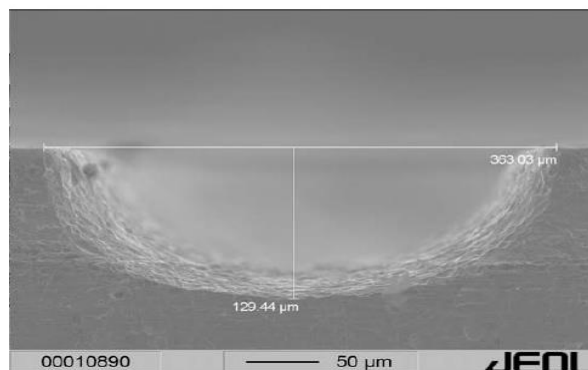


Imagen II. Tamaño de canal de un microrreactor (Wirth T., 2013).

Los microreactores pueden presentar una elevada variabilidad de estructuras, desde estructuras simples hasta sistemas multicomponente de elevada complejidad estructural, por lo que pueden representar geometrías especialmente concretas y de un alto nivel de detalle (Wirth T., 2013).

### **3.1.6. Gradientes en un microrreactor**

El gradiente es la fuerza impulsora del proceso de transporte, parámetros como la presión, la temperatura o la concentración (Kockman N., 2006).

La miniaturización de un equipamiento puede conllevar la reducción del gradiente, dependiendo de cuál sea la dependencia de dichos parámetros relacionados con el gradiente con la geometría del equipo.

### **3.1.7. Tiempo de residencia de un microrreactor**

El escalado dimensional afecta en mayor o en menor medida a la miniaturización un equipo, por lo que dicho escalado dimensional conlleva un cambio en la escala del tiempo de residencia proporcional. Generalmente una disminución de la longitud derivará en un menor tiempo de residencia para el fenómeno de transporte (si no se presentan cambios en la tortuosidad de la estructura) (Pais A., 2000). La longitud del canal de flujo y la velocidad media de flujo, permiten determinar el tiempo medio de residencia. También es posible gracias al volumen del dispositivo y el caudal que lleva. Si se da una reacción química en el dispositivo empleado (por ejemplo un microrreactor), otra característica temporal a tener en cuenta más allá de la concentración y el orden de la reacción es la velocidad de reacción de la que depende principalmente (que depende a su vez prioritariamente de la temperatura a la que se da la reacción). Si la reacción es rápida, esta puede beneficiarse del elevado grado de mezclado y de elevado intercambio de calor. Puede aumentarse el valor de concentración inicial para facilitar la reacción o generar nuevos canales donde se lleve a cabo la reacción (Kockman N., 2006).

### **3.1.8. Área/Superficie de un microrreactor**

El área disminuye proporcionalmente con el cuadrado de la longitud específica empleada, por lo que se da una mayor pérdida de presión en el flujo circulante por el canal a medida que se reduce la sección (Kockman N., 2006). Hay que destacar que los microrreactores disponen de una elevada relación superficie-volumen, entre los 10000 y 50000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (una relación hasta diez veces más grande que los valores convencionales), permitiendo una gran disipación del calor y altos flujos molares evitando así limitaciones internas en la transferencia de masa, y por lo tanto mejorando la aplicabilidad de reacciones catalíticas, generando los microrreactores excelentes medios para dichas reacciones (Brivio M. et al. ,2006; Sahoo H.R. et al. ,2006; Sahoo H.R. et al. ,2007). Gracias a una elevada área específica y elevados valores en los gradientes de presión, temperatura y concentración, la velocidad de transporte aumenta y se consigue llegar antes a un estado de equilibrio. Además las diferencias de temperatura y concentración se consiguen homogeneizar con una mayor rapidez, lo que es un efecto positivo para la transmisión de calor y el mezclado (Kockman N., 2006). La elevada relación superficie-volumen permite que los microrreactores proporcionen unos medios excelentes para reacciones químicas heterogéneas (Kobayashi J. et al. ,2004).

### **3.1.9. Volumen de un microrreactor**

Una reducción del volumen del equipo permite un mejor control de productos peligrosos y nocivos que puedan generarse, por lo que se consigue una mayor seguridad industrial y es más fácilmente detectable cualquier problema que presente el equipo, instalación o planta. El pequeño tamaño que puede suponer un microrreactor permite que sea un dispositivo portable, facilitando así el uso de unidades de producción distribuida en el lugar de trabajo y evitando por tanto el transporte y almacenamiento de sustancias peligrosas. La producción bajo demanda de pequeñas cantidades de productos químicos permite una mayor manejabilidad y una producción mucho más flexible (Hessel V. et al., 2005).

### **3.1.10. Bombeo en un microrreactor**

Los sistemas que transportan microfluidos, los microdispositivos, se caracterizan por caudales pequeños y por valores bajos de retraso y retención del fluido en el dispositivo. Las pérdidas asociadas al movimiento del microfluido y los efectos dinámicos de la aceleración del fluido son parámetros limitantes y disminuyen la velocidad del fluido (Wojas P., 2005). En microdispositivos los valores máximos de flujo son de unos pocos mililitros por minuto (mL/min) como estipula Kockman N. (2006).

Las estructuras de los microrreactores pueden comprometer los conductos de escala microscópica, poros y otras características que pueden hacer que el fluido fluya en láminas finas o que pueden generar un flujo discontinuo a escala micrométrica, por ejemplo la formación de burbujas y emulsiones (Wirth T., 2013).

### **3.1.11. Materiales de construcción de microrreactores y sus propiedades**

#### ***Introducción***

La integración de los microdispositivos necesita la consideración de tecnologías convencionales de fabricación durante el diseño del dispositivo. Las técnicas de microfabricación permiten la generación de dispositivos de geometrías diversas y complejas. Debido al tamaño de los microdispositivos procesos como la compresión mecánica no son viables para la tecnología de microprocesos (Kockman N., 2006). Esta tecnología debe introducirse lentamente en el marco de los procesos químicos, ya que plantas químicas con una vida útil de varios lustros no permiten un cambio rápido. No obstante debe saberse que la tecnología de microprocesos en el campo de la industria química es ya una realidad y permite contemplar una nueva perspectiva en la industria química. Es un mercado en expansión (Kockman N., 2006), tanto a nivel de fabricación de microdispositivos como de utilización de los mismos para la investigación y la producción industrial.

La selección del material para la fabricación de un microrreactor depende fundamentalmente de las condiciones de operación y de la reacción que va a producirse (por supuesto el material debe ser resistir tanto los reactivos como los productos de la reacción). Las técnicas de microfabricación aumentan continuamente a medida que se expanden las aplicaciones de los microrreactores. Se ha conseguido fabricar microrreactores a partir cristal, elastómeros, silicona, cuarzo, polímeros fluorados, metales y cerámica (Wirth T., 2013). Los materiales deben presentar una buena funcionalidad y durabilidad. El material debe mostrar una buena tolerancia térmica y eléctrica y que sea químicamente inerte (para que no se produzcan reacciones indeseadas). Además deben ser compatibles con los disolventes empleados (si

presentan un carácter ácido, básico, oxidante...) y por supuesto que su protocolo de fabricación este aceptado (Wirth T., 2013).

La desventaja que presenta el cristal como material de fabricación de microrreactores es su baja conductividad térmica, por lo que el cristal no sería un buen material para reacciones de alta temperatura y elevada presión. Un buen sustituto para este tipo de reacciones en un microrreactor pueden ser el acero inoxidable, la cerámica o la silicona (Wirth T., 2013).

Los microrreactores básicos, que no requieren una excesiva complejidad en su diseño se suelen fabricar por comodidad de cristal, cerámicas, metales o polímeros, mientras que los diseños complejos de microrreactores multifuncionales y requieren el ensamblaje de varias piezas diferentes y de diferente composición son construidos con silicona (Wirth T., 2013).

#### *Caracterización de microestructuras.*

Propiedades principales a considerar a la hora de generar microestructuras (a nivel geométrico y físico):

- Dimensiones geométricas y su desviación respecto al diseño original.
- La calidad de la superficie, especialmente su nivel de rugosidad.
- La calidad de las esquinas y la presencia de rebabas.

#### *Materiales y técnicas de microfabricación.*

##### **Introducción**

Los metales y polímeros son materiales con un gran potencial para la fabricación de microdispositivos, especialmente para la ingeniería de microrreactores, ya que gracias a la actual tecnología se pueden conformar una gran cantidad de complejas estructuras con gran precisión a escalas pequeñas. La mayoría de estas tecnologías de fabricación tienen sus inicios en la producción de dispositivos fabricados a partir de silicona. Difícilmente era posible conseguir usar los mismos procesos de manufacturación para dispositivos a escala macrométrica que a escala micrométrica y obtener unos resultados aceptables, ya que era necesario aportar la precisión y la calidad necesaria en la fabricación de los microdispositivos y la tecnología necesaria aún no había sido desarrollada en su totalidad (Kockman N., 2006).

Los microdispositivos deben además presentar un grosor de pared del orden de 100mm o menos. Generalmente se asume que el material seleccionado es completamente resistente contra la corrosión que ofrece el sistema reactivo.

A continuación se muestra un microrreactor soportado en una estructura de silicona y cuyo diseño ha sido fabricado mediante cristal:



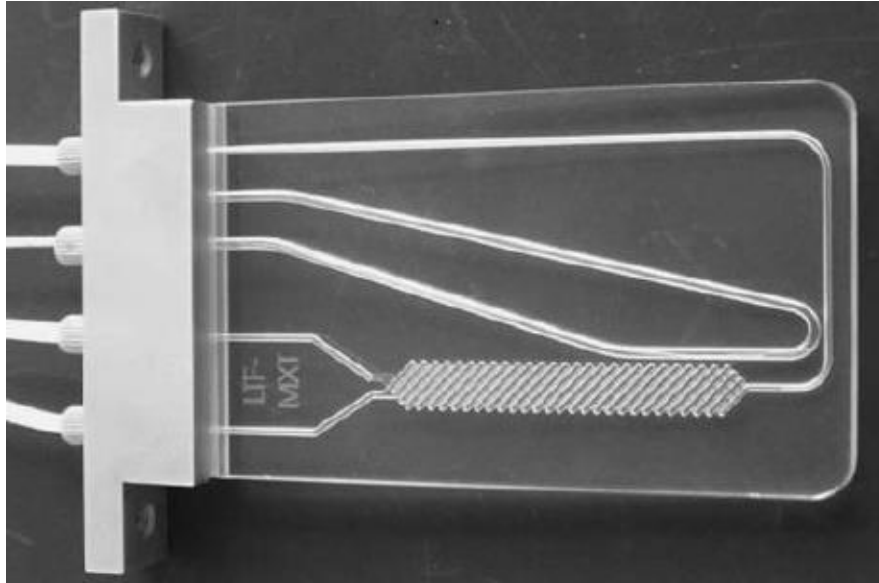


Imagen III. Microrreactor de cristal soportado en una estructura de silicón (Wirth T., 2013).

#### Características que deben presentar los materiales

Características de los materiales empleados a tener en cuenta en la ingeniería de dispositivos de reacción (ingeniería de microrreactores) (Kockman N., 2006).

- Resistencia a temperatura.
- Resistencia a corrosión.
- Propiedades térmicas, como elevada resistencia térmica y baja inflamabilidad.
- Propiedades eléctricas (menos importantes).

Las condiciones de contorno empleadas son suministradas por la temperatura, la presión y el fluido utilizado.

#### Técnicas de microfabricación para polímeros

Técnicas de microfabricación para polímeros: Aunque la mayoría de dispositivos presentes en la tecnología de microrreacciones están hechos de metal, hay claros indicios del creciente papel que desempeñarán los polímeros en el futuro de la manufacturación de microdispositivos. Estas son algunas ventajas que presentan los polímeros respecto los metales:

- Opción de producción masiva, suponiendo un menor coste monetario.
- Suelen presentar una menor resistencia térmica, mecánica y química que los metales, esto puede ser un punto a favor o en contra, depende de su aplicación.
- Presentan generalmente temperaturas de fusión menores que la mayoría de metales, por lo que pueden utilizarse en aplicaciones que no excedan generalmente los 300°C.

Los polímeros empleados fundamentalmente son los termoplásticos, por su moldeabilidad, los elastómeros raramente son utilizados.

Los polímeros termoplásticos están formados por largas cadenas orgánicas moleculares. Los grupos funcionales presentes a lo largo de la estructura polimérica (pueden presentarse en la cadena principal o en las cadenas secundarias) definen las propiedades de cada polímero, así como la longitud de las cadenas presentes (Kockman N., 2006).

En los polímeros la habilidad de predicción de la estabilidad dimensional y de la precisión de los productos formados por la inyección por moldeo requiere un correcto modelado del volumen específico, se debe conocer minuciosamente el historial termo-mecánico del volumen específico de los polímeros empleados (como influye en el material la velocidad de enfriamiento y la deformación mecánica) para poder asegurar el empleo óptimo del material según las aplicaciones necesarias (Ehmann K.F. et al., 2007).

A continuación se presentan algunas de las técnicas más empleadas en la manufacturación con polímeros termoestables.

-**Moldeo:** Material debe ser fundido, luego conformarlo en una forma geométrica y por último resolidificarlo (enfriarlo). Los polímeros funden a temperaturas inferiores a los 350°C, esto permite moldearlos con herramientas metálicas sin que estas sufran daño alguno. Un molde puede ser reutilizable, lo que permite abaratar costes aunque se trate de un diseño complejo.

-**Moldeo por inyección:** Es un proceso estándar en la industria plástica.

-**Hot embossing:** La inyección por moldeo necesita un molde microestructurado y herramientas específicas. El *Hot embossing* es una alternativa razonable, ya que permite la producción eficiente de muestras de pequeño tamaño.

-**Poly Laser Micromachining:** El *micromachining* asistido por láser UV, es una rápida herramienta para la fabricación de complejas microestructuras en 3 dimensiones en superficies poliméricas. Permite generar dispositivos de elevada calidad y precisión de detalles, pero debido a los costes que supone solo se suele emplear para prototipado, no para la producción en masa. Se puede llegar a generar dispositivos con unos tamaños de escala micrométrica.

-**Microestereolitografía (SL):** Proceso en el cual se generan microestructuras poliméricas en 3D, se emplea una tecnología similar a la SLM. Se puede controlar el grosor de la capa que se está fabricando basado en un modelo de 3D-CAD. Se parte de un monómero que es polimerizado cada vez que se añade/crea una capa del modelo de 3D-CAD. Se pueden conseguir unos grosores de pared mínimos de unos 100 µm.

## Sellado

Uno de los mayores problemas a la hora de la fabricación de microdispositivos es el montaje (si el dispositivo está compuesto de varias partes) y el sellado, a continuación se introducen brevemente los métodos de sellado más utilizados:

-**Uso de pegamento:** El pegamento presenta una serie de problemas cuando se emplea con polímeros:

-La mayoría de polímeros no presentan una superficie adhesiva.

-Otro problema es la fuerza capilar del pegamento, ya que éste tiende a fluir por la microestructura y puede bloquear algunos canales. La solución es la fabricación de un mayor número de canales o evitar este problema empleando pegamentos especializados.

·Sellado mediante una soldadura, se presentan a continuación diferentes tipos de soldadura que se emplean normalmente en el sellado polimérico:

-*Solution Welding*: Uso de un disolvente que se distribuye a lo largo de toda la estructura polimérica, luego se lleva a vacío para que evapore el disolvente, iniciándose así la soldadura polimérica.

-*Ultrasonic Welding*: energía de alimentación por fricción es conocida como el iniciador de soldadura polimérica.

-*Laser Welding*.

·Otra opción de sellado entre superficies poliméricas es el uso de silicona.

#### **Materiales empleados en la microfabricación**

Los microrreactores pueden fabricarse englobando diferentes tipos de materiales como cerámica, cristal, polímeros, acero inoxidable y silicona.

A continuación se adjuntan una tabla sobre materiales empleados para la fabricación de microrreactores, las técnicas de fabricación de las que pueden servirse los materiales, las ventajas e inconvenientes que pueden suponer dichos materiales en la fabricación de microrreactores y las aplicaciones de las que pueden beneficiarse los materiales (Madou M.J., 2002; Kockman N., 2006; Wirth T., 2013):

<b>Materiales</b>	<b>Técnica de fabricación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>	<b>Aplicaciones</b>
Cristal(borosilicatos)/vidrio	Fotolitografía; ultrasonic machining; powder blasting.	Técnicas de fabricación sencillas y rápidas; relativamente químicamente inerte; aislante eléctrico; permite observar el interior; alta resistencia química.	Puede reaccionar con algunos ácidos y con álcalis fuertes; riesgo a fractura; baja conductividad térmica; incompatible con bases acuosas fuertes a una temperatura moderada.	Reacciones que requieren un análisis visual; compatible con la mayoría de disolventes orgánicos.
Cuarzo y sílice fundida	Laser micromachining.	Transmite radiación UV; químicamente inerte.	Relativamente caro; frágil; presenta dificultades a la hora de formar interfaces.	Foto-microrreactores, especialmente aquellos transmisores de UV.
Cerámica	Esterolitografía; powder molding; laser machining; SLM; litografía y electroplating.	Estable frente a altas temperaturas y presenta bajas pérdidas de calor; resistente químicamente.	Difícil de microfabricar; necesita encojer debido a una expansión térmica después del sinterizado; elevado precio.	Para aplicaciones que operen a elevadas temperaturas; recubrimiento de metales o polímeros (para actuar como soporte catalítico).
Polidimetil siloxano(PDMS)	Esterolitografía; fundición; moldeo.	Bajo coste; requiere un equipo pequeño; fabricación rápida y sencilla; transmite la luz.	Puede disolverse en algunos disolventes orgánicos;  No soporta elevadas temperaturas y presiones.	Aplicaciones biológicas; prototipado; laboratorios de investigación académicos.

<b>Materiales</b>	<b>Técnica de fabricación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>	<b>Aplicaciones</b>
Homopolímeros fluorados(básicamente PTFE)	Milling; abrasive machining.	Material altamente inerte y resiste a la mayoría de disolventes y medios ácidos; opera a temperaturas mayores a los 260°C; sirve como film adhesivo.	Difícil generar una interfaz; resistencia a compresión baja.	Empleado en numerosos procesos químicos.
Copolímeros fluorados(Como el perfluoroalcoxy(PFA) o el Etilenpropileno fluorado(FEP))	Milling; inyección por moldeo; embossing; plasma etching.	Elevada resistencia a disolventes orgánicos y ácidos; elevado ángulo de contacto; puede presentar cierta biocompatibilidad.	El PFA presenta una resistencia a compresión baja.	Empleado en numerosos procesos químicos.
Polimetilmetacrilato(PMMA) y el policarbonato(PC)	Milling; inyección por moldeo; embossing ; plasma etching.	Barato; empleado en numerosos productos.	Baja compatibilidad con algunos disolventes orgánicos y ácidos.	Empleado en procesos químicos agresivos.
Polieteracetona (PEEK)	Litografía; micromilling embossing; inyección por micromoldeo.	Químicamente inerte;puede presentar cierta biodegradabilidad.	Opaco.	Para técnicas químicas como cromatografía.
Plástico(polímeros termoestables en general)	Litografía (suave); inyección por moldeo; hot embossing.	Fabricación rápida; bajo coste; resistencia térmica y química depende del polímero empleado.	Dependiendo del tipo de polímero empleado puede ser compatible o no con disolventes orgánicos utilizados; no puede operar a altas temperaturas.	Prototipado y fabricación de piezas.

<b>Materiales</b>	<b>Técnica de fabricación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>	<b>Aplicaciones</b>
Silicona	Fotolitografía.	Permite la operación a altas presiones y temperaturas; conductividad térmica superior a la del resto de materiales; facilidad de integrarse con otros componentes de escala micrométrica.	Reacciona frente bases fuertes; riesgo a fractura; su estructura cristalina restringe la obtención de ciertas estructuras en función del método de fabricación; Incompatible con bases acuosas fuertes a una temperatura moderada.	Dependiendo del grosor de las paredes, para aplicaciones de alta temperatura y niveles medios de presión.
Acero inoxidable	Litografía; electroplating; ablación láser; estampado, moldeo.	Soporta elevados valores de presión y temperatura; se pueden conseguir estructuras complejas mediante la fabricación aditiva.	Reacciona con ácidos fuertes; se comporta como un material opaco frente a radiaciones VIS, UV e IR.	Aplicaciones que requieren alta presión y temperatura; para procesos químicos tóxicos.

Tabla I. Tabla generada mediante los artículos de Madou M.J. (2002), Kockman N. (2006), Wirth T. (2013).

### 3.1.12. Microrreactores de flujo continuo

Un reactor de flujo pistón permite controlar con relativa facilidad las condiciones de la reacción, la transmisión de calor, el tiempo de reacción y la eficiencia del mezclado. También se espera obtener productos de elevada pureza comparado con un reactor discontinuo. Se puede conseguir una elevada reproducibilidad de la reacción una vez se optimizan los parámetros de flujo. Como los volúmenes de la reacción son muy pequeños, la cantidad de elementos peligrosos (tanto de riesgo químico como a nivel de seguridad industrial) son reducidos también. En definitiva, reacciones de flujo continuo en reacciones heterogéneas proporcionan una serie de ventajas en lo que respecta a eficiencia, seguridad, seguridad medioambiental y la calidad de los productos de reacción (Wirth T., 2013).

### 3.1.13. Multiplicidad de un microrreactor

Un microrreactor permite solamente la obtención de una pequeña cantidad de productos de reacción, mientras que un uso masivo de microrreactores actuando en paralelo permiten generar una producción a escala industrial (Wirth T., 2013). La repetición de varios microcanales puede parecer un asunto baladí, pero pueden generarse problemas que no tienen por qué estar relacionados con el diseño y la operación en planta. Una repetición inadecuada puede generar una baja uniformidad en la temperatura y en la distribución de los tiempos de residencia a lo largo de una serie de microrreactores dispuestos en paralelo en una planta de producción, reduciendo la calidad del producto obtenido (Kockman N., 2006).

### 3.1.14. Mecánica de Fluidos y transferencia de calor y materia de un microrreactor

#### *Mezclado y dispersión:*

Los microrreactores presentan generalmente un número de Reynolds bajo, por lo que se puede asumir que en la gran mayoría de casos impera el flujo laminar y continuo (debido fundamentalmente a la dimensión de escala microscópica de su dimensión característica) (Wirth T., 2013). La obtención de una mezcla fluida (si se trabaja con más de un fluido, independientemente de si se encuentra en estado líquido o gaseoso) es un estado a alcanzar de gran importancia en muchos sistemas donde circulan microfluidos, esto resulta difícil de alcanzar en dichos sistemas por la naturaleza del flujo que se alcanza, flujo laminar. El mezclado se consigue separando y recombinando los distintos flujos en un ángulo perpendicular. La eficacia del grado de mezclado aumenta al pasar de un dispositivo bidimensional a un dispositivo tridimensional, aunque estas estructuras tridimensionales resultan mucho más complejas de fabricar (Shallan A.I. et al., 2014).

Uno de los parámetros para caracterizar el flujo continuo de reactores es el grado de retromezclado (*Backmixing* de ahora en adelante) la tendencia de los compuestos químicos que ya han reaccionado de entremezclarse con la alimentación de un reactor (en la alimentación solo hay reactivos, aún no ha reaccionado nada). En un reactor de mezcla ideal, su concentración y su temperatura a lo largo de todo el volumen del reactor son uniformes. Un grado de mezcla completo puede alcanzarse en un reactor CSTR o un *loop reactor* con un elevado rango de recirculación (*recycling*) (Kockman N., 2006).

Al contrario que en un CSTR, el *Backmixing* de un reactor flujo pistón ideal está excluido de los parámetros a considerar, dichos parámetros son el flujo que circula por el reactor y la composición y temperatura que muestran un comportamiento radial y uniforme a lo largo de

la longitud del reactor tubular. En un reactor de flujo pistón los reactivos se están consumiendo continuamente a medida que van avanzando longitudinalmente por el reactor, hasta la salida del mismo. En un reactor tubular ideal, todos los elementos que se encuentren en su volumen, han estado dentro del reactor el mismo intervalo de tiempo, el tiempo de residencia. A nivel práctico habrá una distribución de tiempos de residencia que se encontrarán alrededor de un valor medio. La distribución de tiempos de residencia puede afectar al funcionamiento del reactor y la selectividad del producto. La mezcla axial de un reactor de flujo pistón puede explicarse mediante el modelo de dispersión. La dispersión de los reactores tubulares depende del régimen del flujo que circula, caracterizado por el número de Reynolds ( $Re$ ) y las propiedades del fluido caracterizadas por el número de Schmidt ( $Sc$ ). Algunas veces la dispersión axial del reactor puede estar relacionada con el número axial de Péclet ( $Pe_{ax}$ ) (Kockman N., 2006).

### ***Transferencia de calor***

En reactores con canales entre los 50 y los 500  $\mu m$  presentan un flujo de carácter laminar mayoritariamente y un perfil de velocidades parabólico, por lo que la difusión molecular en la dirección axial y radial puede afectar a la distribución de tiempos de residencia (RTD). Un aumento en la difusión axial disminuye el efecto dispersor del perfil parabólico de velocidad, mientras que en la difusión radial se consigue aumentar el efecto de la dispersión. La dispersión axial disminuye a medida que la difusividad molecular aumenta debido al intercambio de material entre líneas de flujo con diferentes velocidades debido al efecto del flujo laminar (Kockman N., 2006). Los microrreactores multicanal se ajustan muy bien a reacciones rápidas y altamente exotérmicas o endotérmicas. Si la transferencia de materia de la reacción química se da en una superficie catalítica, en una pared del reactor, dicha transferencia depende de la cinética de la reacción. El número de Sherwood ( $Sh$ ) de un sistema reactivo depende de la proporción entre la velocidad de la reacción y la velocidad de transferencia de masa (caracterizada por el segundo número de Damköhler) (Kockman N., 2006; de Mello AJ, 2006).

### ***Caída de presión***

Se asume la presencia de fluidos no compresibles dentro de los canales de los reactores. Se podrán emplear las propiedades de los gases para temperaturas que no sobrepasen los 600K y para presiones iguales o mayores a la atmosférica. En estas condiciones puede considerarse válida la mecánica de medios continuos. Las velocidades en los canales de un diámetro inferior a 1 mm, no podrán sobrepasar los 10 m/s. Al estar en flujo laminar los efectos de compresibilidad pueden ser negados/rechazados (Kockman N., 2006).

### ***Mecánica de fluidos en la tecnología de microrreactores.***

El conocimiento de flujos característicos en microrreactores está basado en ensayos y correlaciones empíricas, no hay unas bases teóricas bien definidas que expliquen el comportamiento de los microfluidos (Chen G. et al., 2008).

La adecuada formulación del modelo de reactor puede proporcionar una descripción predictiva de los efectos de la transferencia de materia y calor dado en el microreactor. La preparación de una planta de microrreactores operando a un nivel de producción industrial presenta una investigación previa y unos retos tecnológicos importantes. Serían necesarios



unos esquemas para la integración de dichos sistemas de escala micrométrica para permitir la incorporación conjunta de una cantidad considerable de microrreactores, facilitando así, la incorporación de un control auxiliar de la reacción y la correcta monitorización de componentes como mezcladores, intercambiadores de calor, sensores químicos, etc...(Jensen K.F., 2001).

Uno de los efectos más tangibles en la miniaturización de un reactor es que las propiedades del fluido pasan a ser controladas en una mayor medida por las fuerzas de la viscosidad del fluido que por fuerzas inerciales, es decir fenómenos como la viscosidad, la difusión y la tensión superficial adquieren una mayor importancia a escala microscópica, predominando estos sobre los efectos inerciales y gravitacionales, que son los que predominan en flujos a escala macrométrica (Wörner M., 2012). Generalmente para sistemas que trabajan con microfluidos el número de Reynolds no suele valores mayores a 200 (debido a los diámetros de escala micrométrica en los reactores de flujo pistón), por lo que el flujo de trabajo en microfluidos es predominantemente laminar. Situación contraria a la que se da en los fluidos a escala macroscópica, donde se obtienen números de Reynolds por mayores a  $10^3$ , por lo que el flujo suele encontrarse en régimen turbulento. El tipo de régimen en el que se encuentra el fluido afecta directamente a su comportamiento de mezclado (Günther A. & Jensen K.F., 2006). La mezcla solo puede conseguirse mediante difusión cuando el fluido se encuentra en régimen laminar, por lo que se debe intentar alcanzar la máxima difusión con interfaces, mientras que en régimen turbulento se da a través de rápidos procesos convectivos. El tiempo necesario de mezclado aumenta a medida que aumenta la dimensión característica del reactor (por ejemplo el diámetro de un reactor tubular), dichos tiempos aumentan considerablemente cuando la dimensión característica del reactor supera el milímetro. En el caso de presentarse reacciones rápidas, la velocidad de reacción puede dejar de estar definida por su cinética inherente/intrínseca y puede estar limitada por sus valores de velocidad difusional (de Mello A.J., 2006).

La relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de la mezcla queda reducida a tres categorías:

-El régimen químico. El grado de mezcla se equipara a la velocidad de reacción.

-El régimen difusional. La reacción es rápida, pero está limitada por la velocidad de mezclado, la velocidad de reacción es independiente de la constante de velocidad y se obtiene una gran formación de productos secundarios.

-El régimen químico-difusional combinado. Se dan interacciones entre la reacción química y la dinámica del fluido, por lo que el producto de esta distribución depende de los factores químicos y de los factores de difusión.

Se pueden obtener regímenes de flujo caóticos adicionando a los sistemas obstáculos entre canales, a lo largo de la superficie del canal o modificando la geometría del microdispositivo.

Es necesario saber que a escala microscópica cuando el flujo es predominantemente laminar el número de burbujas o gotas en dispersión es computacionalmente manejable, existiendo numerosos métodos numéricos capaces de simular y caracterizar su comportamiento. Los

elementos de dispersión están próximos a las paredes del microrreactor y hay una interacción significativa entre burbujas o gotas y fluido. Como la viscosidad y la tensión superficial son parámetros importantes en los microrreactores, generalmente se requiere una solución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes no lineales (Wörner M., 2012), pero al no ser parte del trabajo el estudio de la evolución del microfluido a lo largo del microrreactor, no profundizaremos en este tema, aunque no debe uno olvidarse que la correcta caracterización y adecuado entendimiento del fenómeno de transporte es esencial para el desarrollo de los microrreactores. Por lo tanto el problema del diseño del microdispositivo reside a la dificultad de encontrar una distribución de presiones adecuada a lo largo de todo el microrreactor desde el punto de vista de la mecánica de fluidos (Kockman N., 2006).

Como la tecnología de microrreactores se encuentra aún en sus inicios, los métodos numéricos disponibles pueden ser mejorados y ampliados, lo que permitirán en un futuro una mejor simulación, desarrollo y prototipado de los microrreactores.

### **3.1.15. Conclusiones**

Los microrreactores de flujo continuo mejoran la actuación de reacciones rápidas y altamente exotérmicas o endotérmicas, asegurando además la intensificación del proceso y su seguridad. Diámetros de reactor comprendidos entre 50 y los 500  $\mu\text{m}$  generan una elevada área específica permitiendo un gran intercambio de calor y de masa.

La tecnología de procesos químicos a escala micrométrica ofrece un mayor control de las condiciones de la reacción como el tiempo de residencia, la temperatura y las distribuciones de las concentraciones. El funcionamiento del reactor depende especialmente de la geometría y tamaño de los microcanales y la conducción del calor en las paredes interiores de dichos canales, por lo que el problema de diseño de los microrreactores se debe a dichos parámetros de distribución en los sistemas de escala micrométrica (Kockman N., 2006).

El uso de polímeros en la ingeniería de reacciones químicas, puede suponer un mercado especializado, no genérico, por su limitación en cuanto a un rango de temperaturas para los que representan una estabilidad térmica suficiente, su baja resistencia a corrosión (generalmente) y combinado todo esto con la dificultad de integrar materiales catalíticamente activos conjuntamente con los polímeros.

La mayoría de los microrreactores se diseñan y se fabrican por ensayo y error, porque aún no hay establecido unas bases y consideraciones a la hora de realizar un diseño o de fabricar el microdispositivo, no hay un procedimiento sistemático y riguroso para el desarrollo de tales dispositivos. Necesidad de una forma (molde) para el diseño de microdispositivos. El período de diseño no se verá reducido a menos que la situación actual se vea mejorada (sólo puede mejorarse mediante la investigación, puesto que el campo de los microdispositivos, concretamente de los microrreactores aún se encuentra en una etapa de desarrollo inicial, quedando aún mucho por investigar) (Kockman N., 2006).

## 3.2. Impresión 3D

### 3.2.1. Introducción

La concepción de la impresión 3D, también llamada fabricación aditiva (AM) o prototipado rápido (RP) se desarrolló a principios de los 80, para mejorar las técnicas de prototipado propias de aquellos años. Charles Hull contribuyó enormemente al campo del prototipado 3D (SPIE-Professional, Chuck Hull: Pioneer in Stereolithography; <http://spie.org/x91418.xml> (accesed,2013)). Hull obtuvo la patente para la estereolitografía en 1986 y asentó las bases de los sistemas 3D y desarrolló el formato .STL, el formato de ficheros que permite la transición entre la manipulación de archivos de diseños tridimensionales sobre un software tipo CAD a su impresión física en 3D (Hull C.W., 1986). El prototipado rápido se sirve de varias técnicas de fabricación 3D a partir de archivos virtuales, permitiendo la generación de geometrías complejas de una forma relativamente rápida que no requiere de herramientas específicas y con un mínimo de intervención de una persona física. Es correcto referirse al prototipado rápido como fabricación aditiva (Boschetto A. et al. 2012).

La tecnología de impresión 3D encontró sus inicios en aplicaciones industriales tales como el prototipado de piezas de automóvil y piezas aeroespaciales. A pesar del gran avance tecnológico de la impresión 3D en las aplicaciones biomédicas e ingenieriles, debido a limitaciones en la investigación no se ha podido alcanzar un nivel similar en los procesos industriales químicos (Gross B.C. et al., 2014).

En la impresión 3D se debe hacer una distinción entre la resolución de la impresión y la tolerancia de impresión. La resolución de una impresora 3D es la capacidad de posicionamiento de distancias antes de la deposición del material. La tolerancia además de la de capacidad de posicionamiento depende del proceso de solidificación del material una vez impresa la lámina. La mayoría de compañías que comercializan estos equipos engloban ambos términos en lo que se conoce como la precisión dimensional.

### 3.2.2. Tipos de impresión 3D

La impresión 3D se emplea para la fabricación de prototipos fundamentalmente, aunque a día de hoy ya se ha conseguido utilizar la impresión 3D para la obtención de un producto final, no un simple prototipo, generados mediante un programa de tipo CAD. El diseño realizado en CAD se convierte en un fichero .STL (*Standard Tessellation Language* o estereolitografía). El archivo .STL almacena la información de cada lámina de superficie del objeto 3D (se consigue la generación de objetos tridimensionales mediante la sucesión de láminas bidimensionales) mediante secciones trianguladas. Incrementando el número de triángulos que definan la superficie a representar se incrementa la resolución del dispositivo a imprimir. Para la impresión 3D, una mayor resolución deriva en una mejora de la calidad de la impresión, el objeto impreso contiene un menor número de imperfecciones (Gross B.C. et al. 2014).

A continuación se introducen brevemente los diferentes tipos de tecnologías de impresión 3D disponibles actualmente, concretamente los más extendidos y han cosechado un mayor éxito para el prototipado y la fabricación a nivel industrial de dispositivos 3D (Wong K.V. & Hernandez A., 2012):

-Estereolitografía (SLA): Conocida también como técnica de foto-solidificación, ya que se emplea una resina que una vez conformada la forma de la figura 3D se va curando mediante una radiación ultravioleta, solidificando así la estructura.

-*Polyjet*: Proceso que emplea tecnologías *inkjet* para la fabricación de objetos tridimensionales. Generalmente se emplean fotopolímeros que son curados con luz ultravioleta tras cada deposición de lámina. Se pueden alcanzar resoluciones de hasta 16 micrómetros.

-Moldeado por Deposición Fundida (FDM): Es una de las técnicas de impresión 3D más empleadas. Se fabrica un objeto 3D mediante la extrusión de polímeros termoplásticos previamente fundidos (o al menos lo suficientemente calentados para que sean más fácilmente manipulables).

-Sinterizado Selectivo Láser (SLS): Similar al *Inkjet Printing*, pero la SLS emplea un láser de mayor potencia para la polimerización de polímeros en polvo.

-Fabricación de Objetos Laminados (LOM): Técnica RP cuyas láminas adhesivas-recubiertas de papel, plástico o metal son pegadas sucesivamente entre ellas y a las que se le dan forma con una cuchilla o un cortador láser.

Seguidamente se ha generado una tabla que habla del tipo de técnica de impresión 3D, de las tecnologías disponibles para cada tipo de impresión y los materiales que se emplean comúnmente.

<b>Tipo</b>	<b>Tecnologías</b>	<b>Materiales</b>
Extrusión	Modelado por deposición fundida(FDM) - Fabricación for fundición de filamento (FFF)	Termoplásticos (por ejemplo PLA, ABS), HDPE, metales eutécticos, materiales comestibles
Hilado	Fabricación por haz de electrones(EBF <sup>3</sup> )	Casi cualquier aleación
Granulado	Sinterizado directo de metal por láser (DMLS)	Casi cualquier aleación
	Fusión por haz de electrones(EBM)	Aleaciones de titanio
	Sinterizado selectivo por calor(SHS)	Polvo termoplástico
	Sinterizado selectivo por láser(SLS)	Termoplásticos, polvos metálicos, polvos cerámicos
	Proyección aglutinante (DSPC)	Polvos cerámicos
Laminado	Laminado de capas (LOM)	Papel, papel de aluminio, capa de plástico
Fotoquímicos	Estereolitografía (SLA)	Fotopolímero
	Fotopolimerización por luz ultravioleta (SGC)	Fotopolímero

Tabla II. Tabla basada en el catálogo ofrecido en el portal web Imprimalia 3D, [www.Imprimalia3D.com](http://www.Imprimalia3D.com) (visitada en junio 2015).

Por lo que se puede clasificar la fabricación aditiva según el estado es que se encuentre el material empleado y después que técnica se emplea para la fabricación del objeto tridimensional:

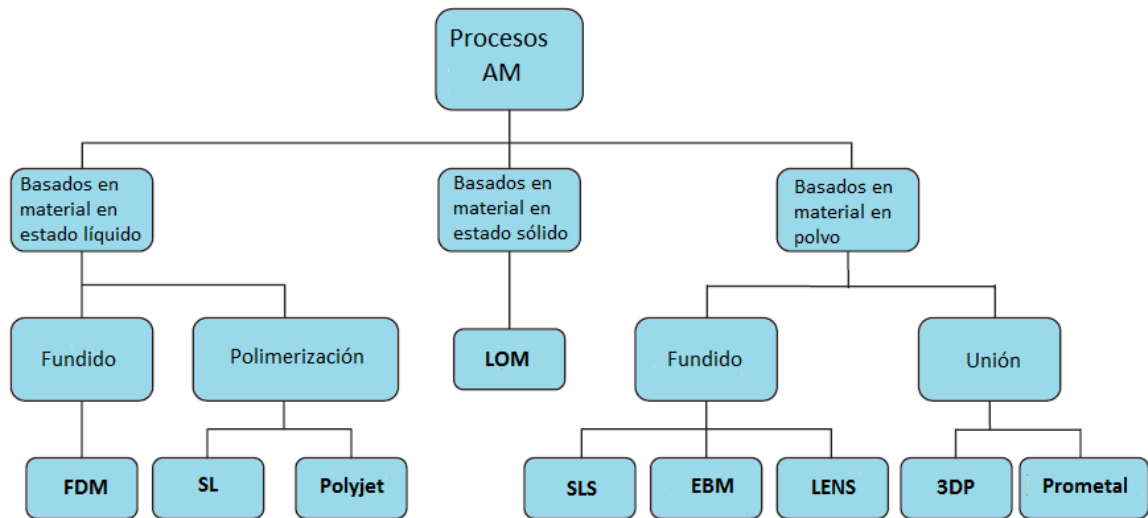


Imagen IV. Clasificación de diferentes procesos de fabricación aditiva. Adaptada de Wong K.V. y Hernández A. (2012).

A continuación se ha realizado una tabla que contiene las técnicas de impresión 3D más utilizadas, cuál es su principio de funcionamiento, que materiales pueden emplearse, la precisión con la que pueden llegar a imprimir y así como la compatibilidad que presentan frente a ciertos disolventes:

<b>Método</b>	<b>Principio de Funcionamiento</b>	<b>Materiales empleados</b>	<b>Compatibilidad de Disolventes</b>	<b>Resolución( XY/Z)(<math>\mu\text{m}</math>)</b>
SLA	Curado de las láminas de fotorelina con radiación UV.	Resinas epoxi o fabricadas a partir de acrilatos, con propiedades de foto iniciadores, materiales de soporte propilen/polietilenglicol, glicerina y/o acrilatos.	La mayoría de los materiales poliméricos pueden absorber pequeñas moléculas orgánicas o disolventes acuosos.	70-250/1-10
<i>Inkjet</i>	La unión de líquido y materiales poliméricos en polvo; La tecnología <i>Polyjet</i> (una combinación de la SLA y la <i>Inkjet</i> ) permite la impresión de foto resinas.	Fotorelinas o yeso en polvo( con un diámetro de partícula comprendido entre los 50 y los 100 $\mu\text{m}$ ).	La mayoría de los materiales poliméricos pueden absorber pequeñas moléculas orgánicas o disolventes acuosos.	20-50/50
SLS	Calentamiento vía láser de partículas en polvo.	PC, PVC, ABS, Nylon, Resinas, Poliésteres, Metales o partículas de cerámica (Estas son las más utilizadas).	La mayoría de los materiales poliméricos pueden absorber pequeñas moléculas orgánicas o disolventes acuosos.	50/1-2
FDM	Extrusión de termoplásticos fundidos.	Mezclas de cera, PC, PS, ABS, Nylon, Metales, Cerámica (Estas son las más utilizadas).	La mayoría de los materiales poliméricos pueden absorber pequeñas moléculas orgánicas o disolventes acuosos.	250/50
LOM	Láser/Hoja que corta una lámina del material calentada, recubierta y adhesiva.	Polímero recubierto y adhesivo, papel, celulosa, láminas de metal.	La celulosa o el papel puede que no responda bien frente a ciertas aplicaciones químicas.	10/100

Tabla III. Tabla tomada de Gross B.C. et al. (2014).

### 3.2.3. Principales aplicaciones de la impresión 3D en los campos científicos

-Aplicaciones en la ingeniería biomédica, en la fabricación de andamiajes (llamados generalmente *scaffolds* en esta rama de la ingeniería), concretamente en el campo de la ingeniería tisular (Lee W. et al., 2010).

-Liberación de fármacos, ya que permite un mejor control del diseño y fabricación, lo que repercute en la degradación de su estructura.

-Ciencia forense, para la simulación de heridas asociadas a accidentes o enfermedades, para una recreación anatómica más realista.

-Aplicaciones químicas, micro/macrofluidos: La impresión 3D está teniendo un impacto sustancial en el campo de dispositivos de microfluidos (microdispositivos como microrreactores) (Kitson P.J. et al., 2012).

### 3.2.4. Materiales

El uso de materiales para la impresión en 3D debe tener en cuenta parámetros como la variedad de materiales disponibles, la composición y resistencia mecánica de los mismos y también las técnicas de acabado para mejorar la versatilidad de las técnicas actuales. Actualmente la variedad de materiales que pueden ser empleados en técnicas de impresión 3D están limitadas a aquellos materiales que pueden reducirse a polvo y presenten una baja viscosidad para ser extrusionados. Para que la impresión 3D a nivel industrial crezca y evolucione, la variedad de materiales disponibles debe crecer, por lo que la investigación y desarrollo de materiales para la impresión 3D no debe estancarse, se deben encontrar nuevos materiales o nuevas combinaciones de materiales que permitan ser aptos para la impresión (Gross B.C. et al., 2014).

### 3.2.5. Soporte digital de la impresión 3D. Archivos .STL

La impresión 3D ofrece la oportunidad de compartir y mejorar modelos o diseños previos gracias al formato digital, como los archivos .STL provenientes de un software CAD. Por lo que es posible la generación de una base de datos de archivos de diseños 3D que puede compartirse entre la comunidad científica, tanto para propósitos comerciales como a nivel de investigación. Gracias a la facilidad de control que permite un programa CAD, los objetos imprimibles pueden comercializarse como partes intercambiables o de repuesto ya que se conocen las medidas o la obtención de sus dimensiones puede obtenerse de manera trivial. Esto permite la aproximación de la fabricación modular al diseño experimental, ya que en poco tiempo y relativamente a un bajo coste permite modificar alguna pieza o parte del dispositivo si se localiza algún error o problema (Erkal J.L. et al., 2014).

El archivo .STL se creó en 1987, a la par que el desarrollo de la esterolitografía. Hay otros archivos además de los .STL, pero de entre todos ellos sin lugar a dudas, el .STL es el más extendido y el formato digital más estandarizado. Como se ha comentado previamente, la creación del archivo se consigue convirtiendo la geometría continua del archivo CAD en triángulos de distinto tamaño, dependiendo del tamaño se obtiene un archivo de mayor o menor precisión (Wong K.V. & Hernández A., 2012). A todo este es conveniente añadir que durante el proceso de corte o formación de las láminas, pueden introducirse imprecisiones debido a que el algoritmo empleado en la generación del archivo sustituye el perfil continuo

del diseño CAD a pasos discretos, por lo que es conveniente para reducir imprecisiones seleccionar pasos o triángulos de bajos.

Según Waldabur A. et al. y Anderson K.B. et al. las estructuras creadas para soportar microfluidos, los microrreactores, deberían ser capaces de trasladar directamente su formato digital a un formato físico, en un solo paso (Waldabur A. et al. (2011) y Anderson K.B. et al. (2013)). Se ha demostrado que la técnica de impresión que mejor cumple este requisito es la FDM (Kitson P.J., et al. 2012), pero la rugosidad de la estructura generada es alta, además no se consigue generalmente una precisión de lámina menor a los 100 µm.

### 3.2.6. FDM

#### *Introducción*

##### **Prototipado Rápido: Modelado por Deposición Fundida**

A continuación se explica con un mayor detenimiento la técnica de impresión 3D de Modelado por Deposición Fundida (FDM de ahora en adelante), sistema de impresión basado en la extrusión de materiales fundidos, puesto que es la técnica escogida para la realización del Trabajo Fin de Grado, por ser una de las técnicas más extendidas y a la que se ha podido acceder más fácilmente. FDM es una marca registrada por Stratasys® la compañía pionera que inicio e impulso está tecnología de la Fabricación Aditiva, y es por esto que a pesar de que otras máquinas de impresión basadas en esta tecnología no pertenecen a esa compañía, se les denomina a todas comúnmente por dichas siglas. La reducción del ciclo de desarrollo del producto es una preocupación cada vez más presente en las industrias. Esto asegura mantener una competitividad en el mercado. La FDM que proviene del Prototipado Rápido (RP) puede cumplir este papel a la perfección. Aunque la tecnología del Prototipado Rápido es eficiente, su aplicación a escala completa no ha llamado mucho la atención debido a la elevada compatibilidad que presentan los materiales disponibles con el Prototipado Rápido. Para superar esta limitación hay que centrarse en el desarrollo de nuevos materiales que presenten características superiores (características mejoradas) y hacer que sean compatibles con la tecnología disponible (Rayegani F. & Onwubolu G.C., 2014).

La FDM es una técnica empleada para la fabricación de prototipos y microdispositivos. Como se ha explicado anteriormente, la impresión 3D es una técnica de fabricación aditiva, se va depositando el material empleado en capas para generar mediante la superposición de las mismas la estructura 3D. La 'tinta' empleada en esta impresión 3D es un filamento de un metal o polímero que se encuentra hilado en grandes rollos que pueden ser adquiridos en la mayoría de comercios especializados. El filamento de 'tinta' 3D es introducido en una boquilla, que se encarga de fundir el material. La boquilla está controlada electrónicamente y permite desplazarse en tres ejes para generar los diseños digitales introducidos en la impresora 3D. La tecnología de Modelado por Deposición Fundida fue introducida y desarrollada por S. Scott Crump a finales de 1980.

La tecnología de Modelado por Deposición Fundida permite emplear una gran variedad de materiales de diferentes propiedades mecánicas, lo que permite una cantidad de aplicaciones diversas en los distintos campos que está abarcando la tecnología de impresión 3D.



La realización de una impresión por FDM se inicia con la lectura del archivo que contiene el diseño 3D, por ejemplo un archivo generado por estereolitografía (.STL), y la correcta orientación para poder ser impreso. Seguidamente el propio software de la máquina proporciona el número de capas que van a realizarse para la impresión del dispositivo/objeto en 3D y los movimientos que debe seguir la boquilla mientras va extrusionando el material fundido capa a capa. Recordar que una capa más fina implica una mayor calidad en la impresión de la pieza. La tecnología FDM permite generar una gran variedad de estructuras de tamaño variado.

La técnica de FDM puede clasificarse en dos grupos (Vaezi M. et al., 2013) al depositar el material empleado de manera continua, en lo referente en la elaboración de este Trabajo Fin de Grado, se centrará la atención en el primer grupo:

- Procesos en los que se funde el material.
- Procesos de fabricación en los que no se funde el material, por lo que a priori no puede asegurarse el sellado de la estructura generada.

Existe una escasa cantidad de artículos que traten sobre el uso de técnicas de extrusión para la fabricación de microdispositivos 3D, por lo que este Trabajo de Final de Grado puede suponer un punto de inicio en la investigación y desarrollo de la impresión 3D microrreactores y soportes catalíticos.

La utilización de técnicas de extrusión para el campo de la microfabricación presenta ciertas limitaciones, como la cantidad de flujo empleado, que debe de ser del orden de nanolitros por segundo para conseguir generar capas con un espesor por debajo de los 100 micrómetros y con un nivel de detalle cercano a los nanómetros (Vaezi M. et al., 2013).

A continuación se muestra un esquema de las partes que consta un modelo básico que trabaja mediante la técnica de FDM:

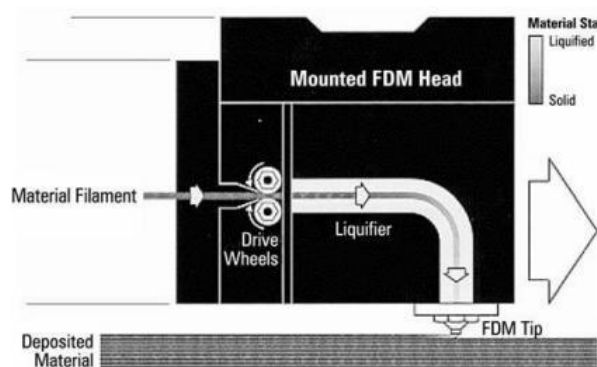


Imagen V. Imagen tomada de Ahn S.-H. et al. (2002).

#### Ventajas e inconvenientes de la FDM

Ventajas que presenta la técnica FDM según Boschetto A. et al. (Boschetto A. et al. (2012)):

- Existencia de filamentos poliméricos no tóxicos.
- Fácil de utilizar, no se requiere un nivel de manejo y entendimiento elevado.

-Bajos costes de mantenimiento.

-Elevada producción de estructuras de pequeña escala y de compleja estructura.

-Permite operar a temperaturas de trabajo relativamente bajas (la temperatura de fusión del polímero empleado).

A continuación se abarcan los principales inconvenientes que presenta la FDM según Gibson I. et al. (Gibson I. et al. (2010)):

-La densidad que presente el material, ya que dependiendo de su densidad, cuando este sea fundido, el flujo de material fundido variará según su densidad; como la viscosidad del material, si un material presenta una elevada viscosidad habrán problemas para que sea extrusionado.

-Precisión de la impresión. Suele ser complicado encontrar modelos de puedan generar láminas con un grosor inferior a 80 micras.

-Velocidad de impresión, que depende de la velocidad con la que se alimenta la FDM y de la velocidad con la que sale el material una vez se ha fundido.

-Imposibilidad de generar esquinas en forma de punta. Al ser los orificios de la boquilla circulares no se pueden obtener esquinas que presenten ángulos puntiagudos, serán todas redondeadas.

#### Información adicional sobre la FDM

El parámetro más determinante en las propiedades mecánicas de una estructura 3D generada por FDM es su mesoestructura, que puede ser alterada por los parámetros de fabricación (que también son ajustables). Durante la extrusión del polímero para formar una lámina, las moléculas pueden difundirse o formar enlaces/uniones químicos a lo largo de la interfaz. La aleatoriedad solamente puede alcanzarse mediante la difusión interna de segmentos de cadenas que presenten condiciones críticas (Singamneni S. et al., 2012). La presión debe mantenerse constante para permitir que el polímero extrusionado fluya a una velocidad constante.

Una de las ventajas que supone el uso del Moldeado por Deposición Fundida es que una vez terminado el diseño, una vez ya impreso, no se requiere un proceso químico, no hay resinas que curar, esto deriva en máquinas de menor coste en comparación con otras que utilizan diferentes técnicas, consiguiendo un proceso cuyo coste es más competitivo económicamente frente a otros procesos de generación de objetos tridimensionales tal y como sugieren Wong K.V. y Hernandez A., (2012).

Los filamentos de polímeros preparados para la impresión 3D se comercializan con dos diámetros diferentes, un diámetro de 1.75mm y otro de 3mm, siendo los filamentos de 1.75mm los más extendidos.

Durante la solidificación del material extrusionado la geometría del material impreso puede verse modificada por la gravedad y la tensión superficial, haciendo que se deforme. Generalmente, el enfriamiento de materiales extrusionados fundidos puede hacer que el material depositado se encoja, generando un tamaño menor del deseado (Gibson I. et al. 2010).

La mayoría de las veces la energía térmica que presenta el polímero extrusionado es suficiente para lograr el sellado entre capas, pero en algunas ocasiones, cuando esta energía no es suficiente, sí que se consigue que haya una adhesión entre capa y capa; pero no hay un sellado esto puede suponer un punto de unión en el objeto impreso con tendencia a una fractura superficial, lo que puede hacer que se dé una separación de capas en esa dicha región (Gibson I. et al. 2010).

Como se ha comentado previamente en el apartado de ventajas e inconvenientes que presenta la tecnología FDM, en el apartado de la densidad del material y su viscosidad, es mejor emplear polímeros amorfos que polímeros que presenten elevados índices de cristalinidad, por su viscosidad asociada. Si la viscosidad es muy baja el polímero no podrá ser extrusionado correctamente, no podrá controlarse tal y como explican detalladamente Gibson I. et al. (Gibson I. et al. (2010)).

### *Boquilla y extrusionador*

#### *Introducción*

A continuación vamos a centrarnos en uno de los elementos más importantes de la técnica de impresión 3D vía FDM, la boquilla, que se encarga de extrusionar el plástico fundido. La boquilla ('nozzle' en inglés) es el elemento que por el que pasa el polímero extrusionado y que se encarga de generar las láminas 2D que conformarán la estructura 3D final. El diseño de una boquilla se centra fundamentalmente en la geometría del canal que conduce el polímero fundido en vez de otras características de construcción como material o tamaño del orificio de salida (Monzón M.D. et al., 2013). Los parámetros que caracterizan una boquilla son el material con la que está fabricada y su tamaño. El diámetro de la boquilla está comprendido entre los 0.15 y 0.8 mm.

Se muestra a continuación una boquilla empleada para una FDM:



Imagen VI. Boquilla MK8 de 0.4mm, imagen tomada de RepRap.me.

A continuación se adjunta una tabla con los nombres de los extrusores más empleados, el material con el que están fabricados, el tamaño de boquilla que utilizan y los polímeros que suelen emplearse conjuntamente con los extrusores:

Nombre del extrusor	Material empleado	Tamaño del filamento que puede utilizarse(mm)	Tamaño de boquilla(mm)	Temperatura máxima (°C)	Polímeros empleados
Budasch	PEEK/PTFE/ Aluminio/ Madera	1.75/3	0.15 a 0.75	240	Poliamidas, PLA
Pico	Acero Inoxidable/ Latón	1.75/3	0.35,0.4,0.5,0.6	300	Varios
J-Head Lite V2	PEEK/PTFE/ Metales	1.75/3	0.35,0.45,0.5	240	ABS, PLA
V3 Hybrid GrooveMount	PEEK/PTFE	1.75/3	0.25,0.35,0.5	200	ABS, PLA
J Head	PTFE/Acero Inoxidable	1.75	0.25,0.3,0.35,0.4	240	ABS, PLA
E3D-V6	Todos los metales	1.75/3	0.25,0.3,0.35,0.4, 0.6,0.8	300	Madera, ABS, Poliamidas, PLA,PET
Merlin	PEEK/PTFE/ Latón	1.75/3	0.2,0.3,0.5	240	Poliamidas, PLA
Prusa Nozzle V2	Acero inoxidable	1.6		240	PLA, PET

Tabla IV. Tabla sobre boquillas y materiales, basada en los valores presentados por Wikipedia y Wohler's Report 2011, [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com) (visitada en junio 2015).

#### Tamaño de la boquilla

La boquilla utilizada determina el diámetro y tamaño del filamento a emplear, así como de la velocidad de flujo del polímero fundido, la velocidad de enfriamiento una vez el material ha sido depositado y la calidad del sellado entre capas (Gibson I. et al. 2010).

A continuación se detalla brevemente cómo influye el diámetro de la boquilla en los anteriores parámetros:

-A mayor tamaño de boquilla mayor velocidad de impresión, pero esto hace que se generen unas láminas de mayor grosor gruesas lo que conlleva una menor precisión y requiere un mayor tiempo para enfriarse.

-Un mayor tamaño de boquilla genera superficie menos lisas y menos homogéneas al presentar un nivel menor de detalle.

-Un menor tamaño de boquilla al generar láminas más finas permite una mejor adhesión entre las láminas lo que permite un mejor sellado.

### *Futuro de la FDM a nivel de microfabricación*

Las tecnologías de 3D micro-AM (tecnología de fabricación aditiva 3D a escala micrométrica de ahora en adelante), proporciona beneficios superiores a la actual microfabricación mediante el uso de silicón. Fundamentalmente permite la fabricación de verdaderos componentes u estructuras 3D. Permiten además la generación de dispositivos de elevada complejidad. Permite la creación de nuevos diseños, antes imposibles de reproducir o reproducibles con un bajo nivel de fidelidad, ofreciendo una posible reducción de coste (Vaezi M. et al., 2013). A pesar de la revolución que pueden suponer estas técnicas, se requieren mejoras en lo referente a costes y fiabilidad para poder ser trasladadas verdaderamente a sus campos de aplicación. Se debe mejorar también el desalineamiento que ocasionalmente puede producirse entre capa y capa. Hay que destacar que la fabricación mediante capas produce un material o estructura con propiedades mecánicas anisotrópicas, aunque en la mayoría de los casos esta propiedad es obviada para la aplicación de la microestructura generada.

Los retos a mejorar en 3D micro-AM son el modelado del proceso, el desarrollo de nuevos mecanismos de fabricación y optimización de los mismos y el adecuado funcionamiento y duración de las microestructuras generadas. Se debe mejorar en 3D micro-AM la unión entre capas generadas, la resolución de las mismas y el acabado superficial de las microestructuras (Vaezi M. et al., 2013). La deposición micro aditiva fundida (MAFD de ahora en adelante) es propuesta para mejorar la resolución y precisión de los objetos generados mediante la tecnología FDM (Monzón M.D. et al., 2013).

En FDM las partes de los equipos, estructuras o componentes son fabricadas capa a capa, extrusionando un filamento polimérico. La tecnología convencional de FDM permite un diámetro interno mínimo de boquilla de 0.254 mm, limitando la resolución de la pieza fabricada. Boquillas con diámetros inferiores a 0.05 mm podrían mejorar la microfabricación.

La MADF presenta dos problemas particulares:

-La extrusión del termoplástico a través del pequeño diámetro de la boquilla puede generar dificultades como una caída de presión o dificultar la alimentación del material fundido.

-Debido al reducido tamaño de la boquilla, el filamento polimérico extrusionado se enfría mucho más rápidamente que los filamentos extrusionados por FDM, esto puede obturar la salida de la boquilla y evitar la unión y sellado de los filamentos durante la deposición.

El equipo MADF sigue estando bajo construcción y desarrollo, por lo tanto la MADF aún no supone una realidad en el prototipado y la fabricación industrial de microestructuras. Es por esto que el punto experimental de inicio debe ser una máquina FDM según Monzón M.D. et al. (Monzón M.D. et al., 2013).

### 3.2.7. SLS como alternativa a la FDM en la impresión 3D

#### *Introducción*

La técnica de fabricación aditiva conocida como SLS (*Selective Laser Sintering*) es una de las técnicas que componen el grupo de fusión de polvo o granulometría fina en un lecho (*Powder Bed Fusion*, PBF de ahora en adelante). Básicamente todos los procesos que basados en PBF presentan una fuente térmica que permite fusionar el lecho de partículas, un sistema para controlar la fusión de las mismas a lo largo de cada capa generada y mecanismos para la adición y suavización de las capas que constituyen la geometría a formar (Gibson I., et al. ,2010).

Las diferentes técnicas que derivan de los principios básicos establecidos en la PBF permiten emplear una gran variedad de materiales, destacando el procesado de polímeros, metales, cerámicas y composites, lo que genera una mayor variedad de aplicaciones que la tecnología FDM. Por lo que a nivel de microfabricación, concretando en los objetivos del presente Trabajo Fin de Grado, en los microrreactores o en la creación de soportes para catalizadores o catalíticamente activos permite una mayor variedad de reacciones, más exotérmicas y que pueden alcanzar elevadas temperaturas que la mayoría de polímeros no pueden soportar.

Los parámetros presentes en procesos PBF se pueden clasificar en 4 apartados, primero los relacionados con el láser empleado, segundo los relacionados con el escáner, tercero parámetros relacionados con el material en polvo y cuarto los parámetros relacionados con la temperatura. Ni que decir tiene que la mayoría de los parámetros agrupados en estos 4 grupos son parámetros fuertemente interdependientes e interaccionan entre ellos continuamente (Gibson I., et al. ,2010).

#### *Proceso SLS*

La generación de una capa o lámina del objeto a imprimir en SLS sigue el siguiente procedimiento (Gibson I., et al. ,2010):

-El material en polvo empleado debe mantenerse a una temperatura inmediatamente inferior a la temperatura de fusión o de transición vítrea del material. Se requiere un precalentamiento del material en polvo y el mantenimiento de la temperatura para minimizar los requerimientos de la potencia laser necesaria.

-Se funde una capa del polvo empleado, que se encuentra esparcida en el lecho. El proceso de fusión se realiza en una cámara cerrada, que se encuentra llena de una atmósfera inerte para minimizar la oxidación y degradación del material en polvo empleado, ya que puede reaccionar con el oxígeno del aire.

-Todo el material no ubicado en el lecho de construcción de la capa no es fundido y sirve como soporte para las siguientes capas que se generaran.

-Un vez completada una capa, la plataforma de construcción baja una longitud equivalente al grosor de capa seleccionado y seguidamente dicho espacio es sustituido por una nueva capa de material en polvo preparada para ser fundida.

-Una vez se han terminado de fundir todas las capas, el objeto creado no es sacado inmediatamente de la cámara, ya que necesita un cierto tiempo de enfriamiento para evitar la degradación del material si al exponerse a la temperatura ambiente y a la atmosfera de la zona de trabajo.

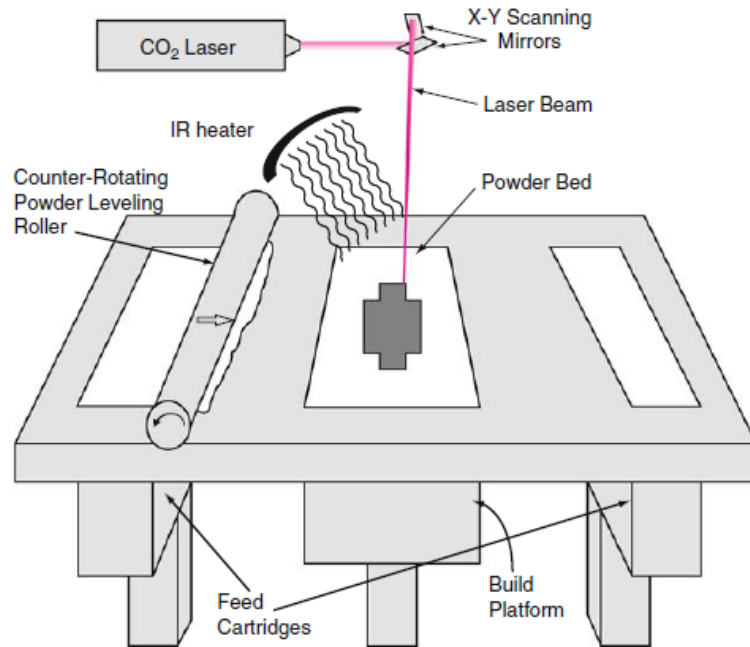


Imagen VII. Procesado de una lámina en SLS. Imagen tomada de Gibson I. et al. (2010).

Hay 4 mecanismos de fusión diferentes que pueden presentar los procesos basados en la tecnología PBS (Gibson I., et al. ,2010):

-*Solid-state sintering*. El sinterizado (*sintering*) describe mecanismos de fusión de materiales en polvo debido a procesos térmicos. Estrictamente el significado de sinterizado es la fusión de partículas de granulometría fina sin derretirlas (sin que su estructura sólida se vea comprometida y haya un cambio de fase en el material)

-*Chemically-induced binding*. Este mecanismo requiere la presencia de reacciones químicas activadas térmicamente entre dos materiales diferentes o entre material en polvo y gases para formar subproductos o coproductos que pueda unir los polvos empleados.

-*Liquid-phase sintering*. Fusión de partículas de granulometría fina cuando una fracción de del material en polvo se funde y la fracción restante permanece en estado sólido, las partículas que se funden permiten ejercer unir y evitar la dispersión de las partículas no fundidas.

-*Full melting*. Mecanismo asociado con lechos de materiales en polvo que provienen de polímeros semicristalinos y aleaciones. El material es sometido a una energía térmica que hace que pase de fase sólida a fase líquida, la totalidad de las partículas del material introducido. Este mecanismo permite crear estructuras de alta densidad de polímeros y metales.

### *Sistemas láser para el procesado a baja temperatura*

Sistemas diseñado para el procesado directo de polímeros y para el procesado indirecto de metales y cerámica, debido al uso de láseres de CO<sub>2</sub> en presencia de una atmósfera inerte, por lo que como se ha explicado previamente no se pueden procesar directamente metales y cerámica, pero si pueden tratarse directamente polímeros (Gibson I., et al. ,2010).

### *Sistemas láser para metales y cerámica*

En comparación los metales y la cerámica presentan unos valores más variables de conductividad térmica, absorción y oxidación que los polímeros, por lo que al tener unos parámetros más variables resultan más difíciles de procesar que los polímeros. Es por esto que el desarrollo de técnicas basadas en láser para la generación de estructuras cerámicas y metálicas se encuentra aún en desarrollo (Gibson I., et al. ,2010).

### *Conclusiones*

Los metales y la cerámica pueden generar una fabricación de mayor calidad y mayores propiedades frente a la mayoría de polímeros, pero su elevado coste es uno de los principales factores a tener en cuenta en la toma de decisiones a la hora de emplear un material u otro.

Desde el punto de vista de la técnica de impresión 3D, las técnicas de PBF, concretamente la SLS presentan generalmente una mayor precisión que la FDM, pero requiriendo un mayor tiempo para generar la estructura 3D. Pero también debe tenerse en cuenta el estado del material a tratar, trabajar con materiales presentados en partículas de diámetro reducido puede generar problemas en su procesado, en la seguridad del procedimiento y en la peligrosidad de la técnica, mientras que la FDM al emplear material en un bloque sólido no presenta estas desventajas (Gibson I., et al. ,2010).

Por todas las razones expuestas a lo largo de los apartados de la técnica FDM y SLS, se puede deducir que se pueden conseguir unos mejores resultados en la generación de estructuras 3D mediante la técnica SLS que además permite utilizar cerámica, metal o polímeros como material, sacrificando un mayor coste económico, tanto a nivel material como a nivel de tiempo empleado. También la técnica de Modelado por Deposición Fundida destaca entre otras por su relativa velocidad de fabricación. Esto no quiere decir que el Modelado por Deposición Fundida sea la técnica de impresión 3D idónea para la fabricación de reactores o de soportes catalíticos a cualquier escala, centrándonos en la escala micrométrica, se debe tener en consideración otros parámetros como el tipo de catalizador a emplear, material que debe soportar la reacción o las condiciones de operación entre otras. Se ha descrito brevemente la técnica SLS como alternativa a la FDM, ya que permite operar con una mayor variedad de materiales, pudiendo fabricar estructuras incluso de metal o cerámica además de polímeros, material que únicamente puede utilizar el Modelado por Deposición Fundida. El uso de la técnica SLS permite abarcar un mayor número de reacciones catalíticas, ya que podría imprimir una variedad de catalizadores metálicos y cerámicos.

Una vez se consiga reducir costes en la técnica SLS y se investiguen nuevos materiales, esta técnica permitirá avanzar en el diseño y fabricación de microdispositivos, y al poder emplear prácticamente cualquier tipo de material, la tecnología de microrreactores podrá verse favorecida en lo relacionado a reacciones catalíticas, ya sea en la fabricación de soportes catalíticos o la preparación de catalizadores en si a escala micrométrica.



### 3.2.8. Futuro de la impresión 3D

Según Ricky Wildman (TCE interview, September 2014) la impresión 3D es una técnica de fabricación que permite generar estructuras de notoria complejidad a un relativo bajo coste que sería imposible a día de hoy obtener con las facilidades y ventajas que suponen la impresión 3D. La presencia de la impresión 3D para los ingenieros químicos a nivel de ingeniería de procesos industriales, por ejemplo industria química o farmacéutica supondrá en las próximas décadas una revolución tanto para los ingenieros como para la propia impresión 3D, ya que lo que se puede fabricar mediante una impresora 3D solo está limitado por la imaginación de aquel que lo diseña y es por eso que la impresión 3D puede suponer un grande beneficio para los procesos industriales y la industria en general.

A pesar de su gran potencial, la impresión en 3D apenas se ha utilizado en las áreas de investigación relacionadas con el campo de los microfluidos hasta la fecha. La creciente demanda para la fabricación de microdispositivos ha requerido nuevos métodos de fabricación (Anderson K.B. et al. (2013), Au A.K. et al. (2014)). La impresión 3D es una tecnología de fabricación rápida y de relativo bajo coste capaz de producir componentes modulares para la operación de microfluidos para usuarios con poca o nula experiencia que quiere iniciarse en el campo de la microtecnología química y sus microdispositivos o como una vía de investigación de microfluidos (Lee K.G. et al., 2014), aunque hay que tener en cuenta que esto puede suponer una limitación para la impresión en 3D. La calidad misma de la impresión (precisión de la impresión) y las propiedades reológicas de los materiales empleados como 'tinta' de impresión pueden suponer limitaciones de relativa importancia, dependiendo como siempre del nivel de exigencia que se le pida al microdispositivo.

La facilidad de la fabricación modular que conlleva la impresión 3D permite, desde el punto de vista del usuario, la personalización de un microdispositivo (microrreactor en el caso que nos atañe) en base al diseño a emplear. Además la posibilidad de reciclar cada módulo (al ya haber cumplido su función o si se ha fracturado) permite ahorrar tiempo y costes de fabricación.

### 3.2.9. Conclusiones

La tercera dimensión que generan las impresoras 3D es creada mediante la superposición continuada de capas de 2D. La lámina superior puede tener ser muy lisa, por lo que las paredes que envuelven los canales del microdispositivo pueden tener unos acabados lisos, lo que puede generar problemas de sellado. La ventaja de los dispositivos impresos mediante impresión 3D es que pueden imprimirse bajo demanda y la impresión se consigue en un período de tiempo relativamente corto. Además los archivos pueden ser compartidos vía Internet o como parte de una publicación, para que la tecnología sea compartida entre centros de investigación. A todo esto, hay que añadir que la impresión 3D mejora la fabricación modular (Anderson K.B. et al. 2013).

Se ha podido comprobar la efectividad de la impresión 3D, su variabilidad y bajo coste de impresión en reacciones orgánicas e inorgánicas de síntesis y para la síntesis de nuevos materiales (Kitson P.J. et al., 2012). La modificación en el diseño de un reactor para producir una determinada reacción ha supuesto una práctica habitual en la ingeniería química a escala macroscópica, pero inaccesible en pequeños laboratorios y empresas debido a la complejidad y coste que supone, gracias a la impresión 3D se ha demostrado que ahora es posible realizar

dichas modificaciones. Además también se ha comprobado el potencial de la impresión directa de estructuras catalíticas en impresoras 3D (catalizador introducido en un soporte que conforma la estructura a imprimir o formando parte de la misma estructura impresa), lo que permite aumentar la posibilidad de aumentar las aplicaciones en el campo de la industria química mediante tecnología de impresión 3D (Symes M.D. et al., 2012).

### 3.3. Reacción de descomposición del ozono

#### 3.3.1. El ozono

El ozono ( $O_3$ ) constituye un elemento fundamental en la atmósfera que se encarga de proteger los organismos y seres vivos de la radiación ultravioleta, pero el ozono troposférico contribuye al efecto del smog fotoquímico. El ozono también se emplea en grandes cantidades a nivel industrial, como la purificación de aguas y el procesado de papel y celulosa. También hay que destacar otra fuente de ozono proveniente de residuos tales como fotocopiadoras, de impresoras láser y faxes. Debido a las propiedades altamente oxidantes del ozono, esto puede suponer un riesgo para la salud de las personas y hay que emplear filtros de ozono. No con esto se está queriendo decir que las propiedades oxidantes del ozono solamente presentan una connotación negativa y no pueden aprovecharse, nada más lejos de la realidad. El poder oxidante del ozono y su elevada reactividad pueden utilizarse en la síntesis química, en la oxidación de contaminantes peligrosos para la salud de los seres vivos y el medio ambiente y como desinfectante (Oyama S.T., 2000).

En condiciones ordinarias el ozono se presenta como un gas de un color azul claro y un olor acre, es térmicamente inestable y un fuerte oxidante. El ozono es una forma alotrópica del oxígeno, que presenta un ángulo de  $116^\circ 49'$  y una distancia oxígeno-oxígeno de 0.128 nm. El ozono presenta las siguientes estructuras de resonancia:

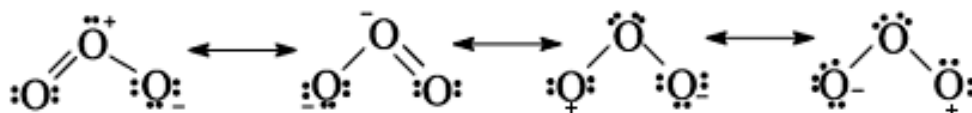


Imagen VIII. Imagen de las estructuras de resonancia del Ozono.

Las dos últimas estructuras presentadas en el esquema de las estructuras de resonancia del ozono que presentan un oxígeno terminal de carácter positivo con solo 6 electrones han permitido estudiar las propiedades electrofílicas del ozono.

La unión y doblamiento de la estructura de resonancia que presenta el ozono tienen lugar debido a las interacciones  $\sigma$  y  $\pi$  entre los átomos híbridos  $sp^2$ . Los orbitales  $sp^2$  no enlazados contienen dos electrones y una molécula entera comparte una nube  $\pi$  que contiene 4 electrones (primera y segunda estructuras propuestas en la imagen).

El ozono presenta una temperatura de fusión de 80.45K y una temperatura de ebullición de 161.25K.

El ozono se descompone lentamente en la ausencia de radiación UV o catalizadores a una temperatura inferior a los 523K. Si está presente cualquiera de estos dos elementos previamente citados la descomposición del ozono a oxígeno es inmediata.

El ozono reacciona con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, exceptuando metales nobles, gases inertes y el flúor (Oyama S.T., 2000).

### 3.3.2. Usos del ozono

El ozono se emplea en tratamiento de aguas potables, esta técnica está poniéndose en práctica desde principios de los noventa debido a las normativas y regularizaciones en lo que se refiere a la desinfección mediante el uso del cloro y la cloración (Legube B. & Vel Letiner N.K., 1993). También se destaca el ozono en la purificación de aire, concretamente de recintos cerrados. Para finalizar es bien sabido que el ozono puede emplearse también en procesos de decoloración de tintes (Lu X. et al. 2009).

La ozonización es un proceso de oxidación altamente eficiente, permite una rápida descomposición y no genera contaminantes secundarios. Sin embargo la ozonización requiere un elevado coste operacional (Lu X. et al. 2009).

La ozonización puede agruparse dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). El objetivo principal de los procesos de oxidación avanzada es producir grandes cantidades de radicales, especialmente radicales hidroxilo. El radical hidroxilo es un oxidante más potente y menos selectivo que el ozono molecular. Los tres mecanismos involucrados en la oxidación avanzada son la extracción de H, la adición o sustitución de OH y la transferencia de electrones.

La ozonización puede darse por reacciones moleculares del ozono directas o mediante caminos indirectos que llevan al ozono a su descomposición y la generación de radicales hidroxilo (OH•). La mayoría de reacciones que se puedan dar entre el ozono y materia orgánica forman aldehídos y ácidos carboxílicos, estos productos formados no reaccionan con el ozono (Nawrocki J. & Kasprzyk-Hordern B., 2012).

Las reacciones de oxidación llevadas a cabo por el ozono son relativamente lentas y selectivas. Por lo tanto una reacción de ozonización no suele ser muy rápida y deben utilizarse radicales. La descomposición del ozono en el agua presenta una elevada dependencia con el pH, a mayor pH mayor velocidad de descomposición. Al contrario que estas reacciones de oxidación en presencia de ozono, las reacciones de radicales con moléculas inorgánicas y orgánicas son rápidas y no selectivas. La terminación de la cadena del radical en la reacción de oxidación conlleva a disminuir el poder de oxidación del ozono (Nawrocki J. & Kasprzyk-Hordern B., 2012).

### 3.3.3. Ozonización catalítica

#### *Introducción*

La ozonización catalítica está siendo utilizada para la eliminación de sustancias orgánicas del agua y para la purificación del aire. Los mecanismos de los procesos catalíticos de la ozonización aún suponen un territorio por descubrir, el conocimiento de dichos mecanismos es de vital importancia para el tratamiento de aguas a escala industrial. La ozonización catalítica permite la generación de radicales hidroxilo incluso a bajos valores de pH de manera efectiva. Se emplean catalizadores para conseguir la descomposición del ozono y formación controlada de radicales hidroxilo a partir de la descomposición del ozono (Nawrocki J. & Kasprzyk-Hordern B., 2012). Los catalizadores más utilizados en la descomposición del ozono (Dhandapani B. & Oyama S.T., 1997) son metales nobles como el Paladio o el Platino y si no,

óxidos provenientes de metales de transición como Manganeso, Cobalto o Níquel. Estos catalizadores suelen ser soportados por materiales como la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , zeolitas o carbón activo.

La química no catalítica que ofrece el uso del ozono es muy variada, pero no favorece la selectividad de las reacciones, generando por lo tanto subproductos no deseados que pueden resultar nocivos. El uso de catalizadores ofrece la posibilidad de regular los caminos de reacción para evitar la aparición de productos no deseados, es decir controlar la selectividad, además de permitir su descomposición a bajas temperaturas y a unas condiciones casi isotermas (Oyama S.T., 2000).

A continuación se intentan ahondar un poco más en este tema para su mejor comprensión.

La ozonización catalítica puede dividirse en:

-Ozonización catalítica homogénea: Se emplean iones de metales de transición como catalizadores en la descomposición del ozono.

-Ozonización catalítica heterogénea: Se emplean sólidos como catalizadores en la descomposición del ozono.

La técnica de ozonización catalítica presenta ciertas limitaciones debido a la falta de conocimiento de los mecanismos de descomposición en presencia de los catalizadores:

-No es seguro afirmar si son los catalizadores los que causan la descomposición del ozono y esto lleva a la formación de radicales hidroxilo (algunos investigadores sugieren mecanismos a partir de un camino generado por los radicales para la formación de los radicales hidroxilos).

-Tampoco está completamente definido el proceso de descomposición del ozono en la superficie del catalizador.

-Conocimiento de los factores que influyen en la actividad catalítica.

### ***Ozonización catalítica homogénea***

La descomposición del ozono se da lugar al emplear metales de transición. Después de sucesivos ensayos y estudios, se han establecido dos mecanismos diferenciados en la ozonización catalítica homogénea.

-Descomposición del ozono mediante iónicos metálicos conlleva la generación de radicales libres.

-Formaciones complejas entre las moléculas orgánicas y el catalizador permiten la oxidación de dicha formación.

Es por eso que las reacciones de oxidación-reducción juegan un papel importante en los sistemas de ozonización catalítica que emplean metales de transición.

### **Ozonización catalítica heterogénea**

Los catalizadores más utilizados son los óxidos metálicos, algunos metales en soportes, zeolitas modificadas con metales y carbón activo.

Se proponen diversos mecanismos para la descomposición del ozono en presencia de catalizadores:

-La descomposición en una forma oxidada/reducida de un metal depositado en la superficie de un soporte.

-Descomposición del ozono en un centro de Lewis de un óxido metálico.

-La descomposición del ozono tiene lugar en grupos hidroxilo de metales no disociados.

-La descomposición del ozono en carbón activo se da en los centros básicos del catalizador.

### **Óxidos metálicos**

#### **•TiO<sub>2</sub>**

Empleado primariamente como fotocatalizador, diversos estudios demuestran que puede emplearse como un catalizador activo en la ozonización de moléculas orgánicas.

#### **•Óxidos Fe, Ce y Co**

Otro catalizador empleado es el FeOOH. El FeOOH inicia la descomposición del ozono y seguidamente la formación de radicales hidroxilo.

#### **•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La alúmina es otro óxido metálico estudiado como posible catalizador en la ozonización de contaminantes orgánicos. Como explican Oyama S.T. et al. (1997, 1998) la descomposición del ozono en fase gas tiene lugar en un catalizador semiconductor (tanto un semiconductor de tipo P como uno de tipo N), aunque se ha observado que la mayor actividad catalítica se da en los semiconductores tipo P como MnO<sub>2</sub>, NiO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A pesar de su validez como catalizador en la descomposición del ozono, la alúmina se emplea comúnmente como soporte catalítico, para otro óxido metálico o un metal.

#### **•MnO<sub>2</sub>**

El óxido de manganeso IV es el óxido metálico más estudiado como catalizador en el proceso de ozonización. Es el catalizador más eficaz en la descomposición del ozono en fase gas (Oyama S.T. et al. 1997; Oyama S.T. et al. 1998). Su actividad catalítica en medios acuosos aumenta con la disminución del pH. El óxido de manganeso IV disponible en catálogos comerciales no es activo, pero el que se obtiene *in situ* sí que lo es. El uso de MnO<sub>2</sub> en la descomposición del ozono permite eliminar efectivamente el COT y la DQO. Se ha buscado desarrollar más el punto que hace referencia a los óxidos metálicos, concretamente el MnO<sub>2</sub>, ya que este va a ser el catalizador empleado en la reacción de descomposición del ozono presente en el microrreactor.

### Metales en soportes

Se emplean fundamentalmente rutenio o cobre situados sobre soporte como  $ZrO_2/Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CeO_2/TiO_2$  o  $Al_2O_3$ .

Los mecanismos difieren de los observados en la catálisis heterogénea en presencia de óxidos metálicos, esto es porque no hay generación de radicales libres de hidroxilo. En vez de esto, las reacciones en la superficie del catalizador tienen lugar a causa de efectos catalíticos

### Minerales

Entre los minerales empleados en la catálisis de procesos de ozonización destacan las zeolitas, perovskitas o cordieritas puras o modificadas con metales u óxidos de metal.

### Carbón Activo

El uso de carbón activo conjuntamente con ozono puede permitir una mayor eliminación del color de un efluente que cuando se emplean por separado.

### Sistemas de mejora de la ozonización no polares

El ozono es una molécula no polar caracterizada por un bajo momento dipolar (0.46D), similar al momento dipolar de algunos hidrocarburos aromáticos. Esto puede sugerir que el ozono presente una elevada solubilidad en disolventes orgánicos apolares. Dichos disolventes permitirían incrementar la solubilidad del ozono y su estabilidad.

### Conclusión

Debido a la falta de entendimiento de los procesos responsables de la actividad catalítica y la desactivación de catalizadores, la ozonización catalítica continua ligada a la experimentación e investigación permitiendo solamente un reducido número de aplicaciones.

Los parámetros más importantes en los que deben dirigirse los esfuerzos son:

- El pH de la disolución.
- La naturaleza de la superficie de los sitios activos, responsables de las reacciones catalíticas.
- La zona de adsorción.
- La adsorción de moléculas orgánicas.
- La influencia de iones inorgánicos en la eficiencia de los procesos de ozonización catalítica.
- La influencia de la materia orgánica en la eficiencia de la ozonización catalítica.
- La estabilidad de los catalizadores en aplicaciones en continuo.

### 3.3.4. Descomposición del ozono, cinética.

La cinética de descomposición del ozono activada catalíticamente más estudiada es en presencia del óxido de manganeso IV ( $MnO_2$ ), el catalizador más activo de los óxidos metálicos de transición, siendo este por tanto el que presenta un mayor objeto de estudio.

Según Oyama S.T. et al. (1997, 1998) se proponen dos reacciones de descomposición del ozono diferentes, que serán desglosadas posteriormente. El ozono cuando se descompone se

adsorbe en forma de peróxido intermedio en la superficie catalítica, una mezcla de  $^{16}\text{O}_3$  y  $^{18}\text{O}_3$ . Cuando el ozono es eliminado de la fase gas, la intensidad de la señal superficial del peróxido disminuye gradualmente con el paso del tiempo, lo que sugiere según los estudios (Dhandapani B. & Oyama S.T., 1997; Oyama S.T. et al. ,1998; Li W. & Oyama S.T., 1998; Johnston H.S., 1968) que el paso final de la reacción de descomposición del ozono es la descomposición de las especies peróxido para formar oxígeno gaseoso.

-Primera serie de reacciones de la descomposición del ozono en presencia de  $\text{MnO}_2$ :

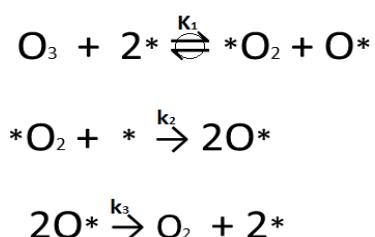


Imagen IX. Descomposición del ozono propuesta por Oyama S.T. & Dhandapani B. (1997).

Siendo la primera y segunda reacciones propuestas rápidas e irreversibles mayoritariamente y la tercera y última una reacción lenta. Además se propone la siguiente ecuación de velocidad que presenta un orden de reacción de 2/3.

$$r_{\text{O}_3} = K[\text{O}_3]^{\frac{2}{3}} = k_3 \cdot \left(\frac{k_2 \cdot K_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{3}} [L] \cdot [\text{O}_3]^{\frac{2}{3}}$$

Velocidad de descomposición del ozono propuesta por Oyama S.T. & Dhandapani B. (1995).

Dónde:

- [L] hace referencia a la cantidad de huecos catalíticos totales disponibles.
- \* es un hueco catalítico.

-Segunda serie de reacciones de la descomposición del ozono en presencia de  $\text{MnO}_2$ :

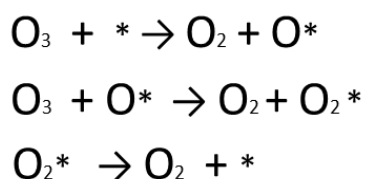


Imagen X. Descomposición del ozono propuesta por Oyama S.T. & Li W. (1998)

De la que puede observarse que sigue básicamente un esquema similar a las tres reacciones anteriormente propuestas. Siendo la primera y segunda reacciones propuestas rápidas e irreversibles y la tercera y última una reacción lenta.

Presentando un orden de reacción en la presión parcial del ozono de 0.94 (orden de reacción independiente de la temperatura), pero no habiendo propuesto una ecuación cinética capaz de expresar esta serie de pasos que sigue la descomposición del ozono en oxígeno en presencia de  $\text{MnO}_2$ .

## 4. Diseño del Microrreactor

### 4.1. Selección de polímero para la impresión en FDM

#### 4.1.1. Polímeros disponibles para la impresión 3D

Como se ha comentado en el apartado de la impresión 3D la técnica a emplear para la fabricación del microrreactor tubular es la técnica de impresión por FDM. Una vez seleccionado la tecnología de impresión 3D se procede a la selección del polímero termoestable para la conformación del microrreactor. Los polímeros termoestables ya preparados para ser extrusionados y comercialmente más extendidos son los siguientes:

- El Ácido Poliláctico (PLA).
- El Polimetilmetacrilato (PMMA)
- El Acrilonitrilo Estireno Butadieno (ABS).
- Diversas poliamidas (PA), como el nylon.
- El Policarbonato (PC).
- Diferentes tipos de polietileno (PE).
- Diferentes tipos de polipropileno (PP).
- El Poliestireno (PS).
- El Policloruro de Vinilo (PVC).
- El Teflón (PTFE).
- El Polietilentereftalato (PET).

Lista de polímeros termostables obtenida de la revista anual Wohler's Report (2011) y el portal web [imprimalia3d](http://imprimalia3d.com), [www.Imprimalia3D.com](http://www.Imprimalia3D.com) (visitada en junio de 2015).

Por lo que se ha decidido realizar una tabla con incluyendo la temperatura de fusión y de transición vítrea de los termoplásticos seleccionados, para ver que material que es capaz de soportar la temperatura a la que va a llevarse a cabo la reacción. La descomposición del ozono, se da a unos 40°C gracias a la ayuda del catalizador y se consigue llevar a cabo la descomposición del ozono prácticamente de manera isoterma.

Se adjunta a continuación la tabla generada con los polímeros citados previamente, aquellos que se comercializan ya preparados en filamentos para que sean extrusionados. En la tabla se indica el nombre del polímero, su temperatura de fusión y su temperatura de transición vítrea:



Polímero	T fusión (°C)	T vítrea(°C)
Ácido poliláctico (PLA)	184-215	55-70
Poli Metil Metacrilato(PMMA)(plexiglass)	100-140	105
Acrilonitrilo Estireno Butadieno(ABS)	- (catálogos comerciales aseguran valores comprendidos entre los 180 y los 240°C)	105
Poliamida(PA)	190-350	47-70
PoliCarbonato(PC)	150-300	147
Polietileno(PE)	110-180	-80 y -30
Polipropileno(PP)	130-171	entre -15 y 5
Poliestireno(PS)	100-240	95
Policloruro de Vinilo(PVC)	273-372	70-100
Politetrafluoroetileno(PTFE)	327-346	115
Polietilentereftalato(PET)	250-270	61-81

Tabla V. Datos obtenidos del Polymer Handbook (Brandrup J. et al. (1999)).

Como puede observarse los termoplásticos seleccionados no presentan temperaturas muy elevadas (pocos requieren sobrepasar una temperatura superior a los 300°C para ser fundidos y extrusionados), dichas temperatura que puede alcanzarse fácilmente en la mayoría de los dispositivos de impresión 3D basados en extrusión disponibles en el mercado.

#### 4.1.2. Polímeros que soporten el poder oxidante del ozono-Polímeros fluorados

Una vez seleccionados los polímeros más extendidos comercialmente en el mundo de la impresión 3D, estos deben someterse a una criba para ver si son capaces de soportar el gran poder oxidante del reactivo empleado, el ozono.

El Polietileno y el Polipropileno (considerando todos los diferentes materiales comercializables) no son unos polímeros aptos para soportar el ozono, ya que a partir de los 40°C la exposición de ozono causa una degradación del polímero, lo que implica la destrucción de la estructura del microrreactor con el paso del tiempo y la generación de un riesgo para la salud de aquellos que se encuentren cerca del microrreactor al darse fugas de ozono.

Como se ha indicado previamente en el apartado de la introducción teórica relativa a la reacción de descomposición del ozono, el ozono no puede oxidar al flúor, por lo que aquellos polímeros fluorados son capaces de soportar el poder de oxidación del ozono (extraído del portal web profesional plastics, [www.professionalplastics.com](http://www.professionalplastics.com) (visitada en junio de 2015)). ABS y PVC soportan también el contacto directo con el ozono, pero un contacto continuado, puede degradar finalmente la estructura del polímero y descomponer el microrreactor con el paso del tiempo. Por lo que la única opción viable que queda es utilizar fluoropolímeros.

Un fluoropolímero es normalmente un polímero olefínico, formado por monómeros olefínicos parcial o completamente fluorado. Los fluoropolímeros más comercializados están basados en tres monómeros diferentes, el tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VDF) y el clorotrifluoroetileno (CTFE). Se debe recordar que aumentar la cantidad de flúor en la molécula polimérica aumenta la resistencia a disolventes, su resistencia química y su fotoestabilidad, la solubilidad de los polímeros disminuyen. También con un aumento de la cantidad de flúor en el monómero se mejoran las propiedades eléctricas, como una baja constante dieléctrica, bajos coeficientes de fricción, se eleva al temperatura de fusión y se consigue aumentar la estabilidad química del polímero final, pero también hay una disminución de las propiedades mecánicas (Ebnesajjad S., 2013).

El descubrimiento del politetrafluoruro de etileno (PTFE), conocido comúnmente como teflón®, inició el descubrimiento, investigación y sintetizado de otros fluoropolímeros. Los fluoropolímeros se dividen en polímeros perfluorados o polímeros parcialmente fluorados. Los perfluorados son homopolímeros y copolímeros formados a partir de tetrafluoroetileno(TFE), los parcialmente fluorados pueden contener hidrógeno u otros elementos además de flúor y carbono(Ebnesajjad S., 2013). El PTFE presenta una elevada temperatura de fusión que puede ser difícil de alcanzar en algunas máquinas basadas en FDM y también presenta problemas de moldeabilidad debido a su elevada viscosidad, por lo que se buscó otros polímeros fluorados similares al PTFE, formados mediante la copolimerización del TFE. y se encontraron dos que podían que podrían sustituirlo como material de impresión 3D. Los polímeros son el Perfluoroalcóxido(PFA), el propileno etileno fluorado (FEP) el primer perfluoropolímero, polímero completamente fluorado y el polifluoruro de vinilideno(PVDF). Estos polímeros presentan una estructura fluorada, lo que permite resistir el poder oxidante del ozono y se caracterizan por ser unos compuestos químicos extremadamente inertes y presentan una mayor moldeabilidad y unas temperaturas de fusión inferiores a las del PTFE (información obtenida del portal web fluorotherm, [www.fluorotherm.com](http://www.fluorotherm.com) (visitada en junio de 2015)).

<b>Material</b>	<b>Tª de fusión(°C)</b>
PTFE	327-346
PFA	300-310
FEP	252-282
PVDF	173

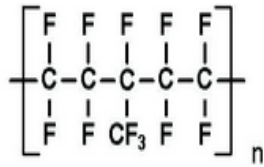
Tabla VI. Tabla de temperaturas de fusión de polímeros adecuados para soportar el ozono.

El que mejor opción representa para ser utilizado como material de impresión es el PVDF, por su estructura fluorada y por su baja temperatura de fusión. El problema que presenta esta elección es que no hay ensayos de impresión 3D con este polímero (al menos no publicados en revistas de investigación científica), al contrario que el FEP, que ha sido empleado para la fabricación de microrreactores (Wirth T. 2013).

## FEP

Primero nos centraremos en describir brevemente el FEP.

Monómero del FEP:

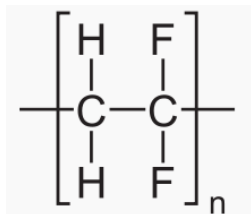


El FEP es un copolímero perfluorado, cuyo CAS es 25067-11-2, es un copolímero que contiene monómeros de TFE y hexafluoropropileno (HFP de ahora en adelante) con una distribución aleatoria, que puede ser polimerizado en medio acuoso y no acuoso. Sigue un mecanismo de polimerización por radicales libres para su comercialización por adición polimérica de TFE y HFP (Ebnesajjad S., 2013). Una vez polimerizado, el material es secado, fundido y extrusionado en bloques para procesos de fabricación fundidos, por ejemplo la tecnología FDM. El FEP posee una elevada resistencia física, resistencia química y propiedades químicas similares a las del PTFE debido a su estructura química. El FEP presenta una única transición de primer orden, su temperatura de fusión. La temperatura de relajación del FEP aumenta con el contenido de HFP en el copolímero.

## PVDF

Seguidamente se realiza una breve descripción de PVDF:

Monómero del PVDF:



Es conocido también por poli (1,1-difluoroetileno). Es un polímero termoplástico fluorado que proviene de la polimerización del 1,1-difluoroetileno (empleado fundamentalmente en la producción de fluoropolímeros. El CAS del PVDF es 24937-79-9 (Ebnesajjad S., 2013). Se ha conseguido sintetizar mediante emulsión y suspensión. La polimerización por emulsión del PVDF necesita un surfactante fluorado estable y un iniciador, como un peróxido o un persulfato. Mientras que la polimerización por suspensión debe realizarse en medios acuosos, en presencia de un dispersante coloidal, como el hidróxido de celulosa según escribe Ebnesajjad S. (Ebnesajjad S., 2013).

El PVDF es un polímero semicristalino que puede presentar una cristalinidad comprendida entre el 35% y el 70%, con una cadena en zigzag (Ebnesajjad S., 2013). Otras de las características a destacar del PVDF y que lo hacen aún si acaba un candidato más idóneo es la elevada compatibilidad que presenta con un gran número de polímeros.

Es un material muy inerte, por lo que suele emplearse cuando se requiere obtener una elevada pureza (evitar la formación de subproductos) y debe presentar una elevada resistencia química frente a disolventes orgánicos e inorgánicos, ácidos y bases. Este fluoropolímero presenta un bajo punto de fusión (temperatura de fusión de unos 173°C) comparado con otros polímeros, facilitando así su moldeabilidad. Presenta una densidad de unos 1.78 g/cm<sup>3</sup>.

#### Aplicaciones de los fluoropolímeros

Gracias a las propiedades que presentan, los fluoropolímeros se utilizan comúnmente en aplicaciones que requieran una gran resistencia química y estabilidad térmica. También suelen utilizarse en aplicaciones relacionadas con fluidos ya que poseen bajos coeficientes de fricción. Estos polímeros presentan bajos costes de mantenimiento debido a su durabilidad y se proponen como materiales alternativos a ciertos metales empleados para aplicaciones que operan a altas temperaturas, evitando así la adición de impurezas al proceso (Ebnesajjad S., 2013).

#### 4.1.3. Preparación del filamento y composición del nuevo material

Se debe preparar el polímero en un carrete que presente un diámetro de 1.75mm o 3mm dependiendo del modelo a utilizar, ya que son unas medidas impuestas en todas las máquinas que emplean filamentos poliméricos para la impresión 3D.

Se adjunta a continuación una imagen del material ya mezclado:



Imagen XI. Polímero y catalizador ya mezclado, (1% de fracción másica de catalizador).Preparado por Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, Alcoi.

Además se debe tener en cuenta el tamaño de la boquilla a utilizar, ya que se va a extrusionar conjuntamente polímero más catalizador, se funde el polímero y se introducen partículas de catalizador de forma granular, cuyo tamaño debe ser menor que el de la boquilla para evitar obstrucciones. Una vez se consigue la mezcla de polímero y óxido, es extrusionado en un filamento que va a utilizar la máquina. El material se ha mezclado manualmente desde granza con el 1% en peso de óxido. Esta mezcla se ha extrusionado con una extrusora de doble husillo con las condiciones de extrusión del ABS, después se ha triturado y pelletizado en un molino convencional.

La extrusora de doble usillo presenta 4 regiones en las que se puede controlar la temperatura, estos son los valores de temperatura empleadas en la extrusión del nuevo material:

Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)
197,1	239,4	240,2	227,9

Tabla VII. Valores de temperatura utilizados en las diferentes zonas de la extrusora de doble usillo para la generación del nuevo material.

A continuación se adjuntan imágenes de la extrusora de doble usillo y de la primera muestra de material que debe a ser triturado para conseguir una mayor homogeneización (cortesía de Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, Alcoi):



Imagen XII. Cabezal de la extrusora de doble usillo extrusionando el nuevo material.



Imagen XIII. Primera extrusión del nuevo material.

Se emplea un filestruder de 3 mm de diámetro para generar el filamento del nuevo material. La formación del nuevo material presenta un período de formación entre 24 y 48 horas.

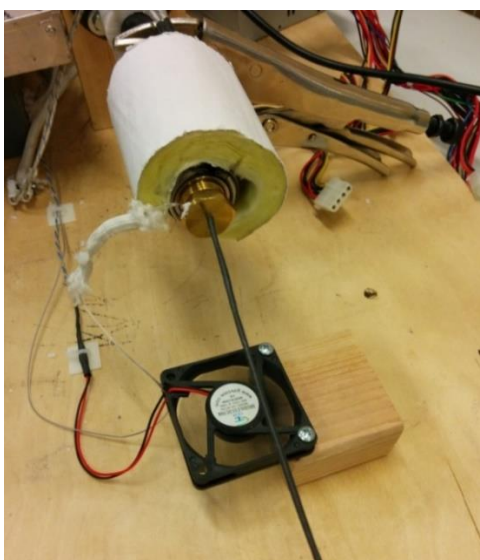


Imagen XIV. Nuevo material extrusionado en el filestruder, a partir de la mezcla preparada de polímero y catalizador, que se empleará posteriormente para la impresión del microrreactor. Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, Alcoi.

El desarrollo de las ecuaciones no triviales propuestas se adjunta en el apartado de anexos del presente Trabajo Fin de Grado, se encuentran señaladas mediante un asterisco (\*)

A continuación se introducen los valores de densidad de los polímeros seleccionados y el catalizador empleado:

$$\rho_{Polímero} = \rho_{ABS} = 1050 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho_{Polímero} = \rho_{FEP} = 2150 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho_{Polímero} = \rho_{PVDF} = 1780 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho_{óxido} = \rho_{MnO_2} = 5026 \frac{kg}{m^3}$$

Datos de densidad proporcionados al adquirir los productos por el comercial.

La expresión de velocidad de descomposición presenta unidades de flujo molar por kilogramo de catalizador, pero no se va a trabajar con unidades de catalizador puro, se va a trabajar en función de la masa de mezcla empleada. Al realizar una mezcla entre el polímero y el catalizador, se genera un nuevo material que va a ser extrusionado, un composite, por lo que se debe calcular su densidad en función de las densidades del polímero y del catalizador y en función de la fracción másica de catalizador (del óxido) en la mezcla.

Se definen a continuación los conceptos de fracción másica de catalizador y densidad del nuevo material generado:

$$masa_{mezcla} = masa_{total} = masa_{MnO_2} + masa_{polímero} \quad [Ec. 1]$$

$$\omega_{MnO_2} = \frac{masa_{MnO_2}}{masa_{total}} \quad [Ec. 2]$$

$$\rho_{material} = \rho_{aparente}(\rho_{polímero}, \rho_{óxido}, \omega_{MnO_2}) = \frac{\frac{1}{\omega_{MnO_2}}}{\frac{1}{\rho_{MnO_2}} + \frac{\omega_{MnO_2}^{-1}}{\rho_{Pol.}}} \quad [Ec. 3](*)$$

Dicha definición de densidad es equivalente a la ecuación propuesta por el tutor, que supone un comportamiento lineal de la densidad del material, proporcional a la fracción volumétrica del óxido empleado:

$$\rho_{material} = \rho_{polímero} + v \cdot (\rho_{polímero} - \rho_{óxido}) \quad [Ec. 3']$$

A continuación se desarrolla la expresión de la fracción volumétrica ( $v$ ) en función de la fracción másica del óxido y de la densidad aparente del polímero:

$$v(\omega_{MnO_2}, \rho_{aparente}) = \omega_{MnO_2} \cdot \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{MnO_2}} \quad [Ec. 4](*)$$

El tutor propone la siguiente para la fracción volumétrica:

$$v = \frac{\omega_{MnO_2}}{\frac{\rho_{MnO_2}}{\rho_{polimero}} \cdot (1 - \omega_{MnO_2}) + \omega_{MnO_2}} \quad [\text{Ec. 4}']$$

La fracción volumétrica es igual al grado de recubrimiento ( $\theta$ ), superficie catalíticamente activa por unidad de superficie de contacto en el reactor. A mayor grado de recubrimiento menor longitud requiere el reactor flujo pistón para conseguir un mismo grado de conversión de reactivos.

$$\theta = \frac{\text{Superficie}_{MnO_2}}{\text{Superficie}_{Total}} \quad [\text{Ec. 5}]$$

- $\text{Superficie}_{MnO_2}$  es la superficie activa de la superficie de contacto total del reactor tubular.

- $\text{Superficie}_{Total}$  es la superficie total de contacto del reactor tubular, lo que se conoce como superficie lateral de un cilindro que es igual al producto del diámetro del reactor, por la longitud del mismo y todo ello multiplicado por el número pi.

$$\text{Superficie}_{Total} = \pi \cdot \phi_R \cdot L \quad [\text{Ec. 6}]$$

- $\phi_R$  es el diámetro del reactor tubular.

-L es la longitud del reactor tubular.

Fijando una fracción másica de una mezcla de componentes se ha demostrado previamente que puede calcularse la fracción de recubrimiento conseguida. Lo que va a demostrarse en los sucesivos puntos del apartado de diseño del reactor es si, fijando un diámetro de reactor, una fracción másica de catalizador y una cierta cantidad de catalizador puede obtenerse una relación que permita indicar cuantos metros de longitud de reactor tubular pueden obtenerse para una determinada fracción de recubrimiento.

Se busca obtener la relación existente entre el volumen de óxido disponible para extrusionar y cómo va a distribuirse en dicha superficie, superficie catalíticamente activa, suponiendo el espesor de dicha superficie despreciable ya que no influye en la reacción.

El volumen del catalizador puede expresarse a través de la definición de densidad:

$$V_{MnO_2} = \frac{\text{masa}_{MnO_2}}{\rho_{MnO_2}} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Por definición la fracción volumétrica puede expresarse también cómo:

$$v = \frac{V_{MnO_2}}{V_{Total}} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Por lo que se puede conseguir la siguiente igualdad tal y como se ha comentado previamente al definir el grado de recubrimiento:

$$\theta = v = \frac{V_{MnO_2}}{V_{Total}} = \frac{\text{Superficie}_{MnO_2}}{\text{Superficie}_{Total}}$$

Pudiendo finalmente conseguir relacionar lo que previamente se había estipulado, la obtención de una longitud para el reactor tubular en función del diámetro del mismo, el grado de recubrimiento que se quiere conseguir, la masa empleada de óxido de manganeso IV y la fracción de catalizar a emplear.

Debido a las propiedades de mezcla del catalizador a emplear, el óxido de manganeso IV es miscible con otras sustancias hasta alcanzar una fracción volumétrica de un 45% de catalizador en la mezcla, por lo que se establece una expresión que relacione la fracción másica con la fracción volumétrica para el cálculo de la fracción másica máxima que puede emplearse en la mezcla.

$$\omega_{MnO_2}(v) = \frac{1}{\rho_{polimero} \cdot \left( \frac{1}{\rho_{MnO_2}} - \frac{1}{\rho_{MnO_2} \cdot v} \right) - 1} \quad [\text{Ec. 9}]$$

Por lo que sólo puede introducirse una fracción másica máxima de FEP de:

$$\omega_{MnO_2_{FEPmax}}(v) = 0.657$$

Y si se emplea PVDF la fracción másica máxima de óxido es de:

$$\omega_{MnO_2_{PVDFmax}}(v) = 0.698$$

## 4.2. Impresora FDM

Se dispone de una máquina de impresión digital 3D de FDM modelo PRUSA i3, tipo FABLAB VLC, modelo previo al actual modelo de bq PRUSA i3 HEPHESTOS.



Imagen XV. Impresora Prusa i3. Imagen tomada de repara.org.

Diseñada por RepRap Core Developer Prusajr y comercializada a partir del 3 de septiembre de 2012. La comercialización de esta impresora 3D bajo una Licencia Pública General lo que ha permitido reducir el coste y simplificar el ensamblaje de la máquina. Gracias a la simplicidad de su montaje y la cantidad de piezas pudo ser posible el desarrollo de nuevas piezas para mejorar las prestaciones de la impresora. Permite imprimir un volumen máximo de 20x20x18 cm (si no se ha adquirido ningún lote de expansión de impresión).



El punto fuerte de esta impresora respecto a otras impresoras basadas en FDM, es que está basada en un código abierto, por lo que es modificable y actualizable tanto a nivel de software y hardware, lo que hace que su coste pueda verse reducido, tal y como se ha comentado previamente, y también hace que sea altamente personalizable, pudiendo ampliar su base de impresión, acoplar más de un extrusionador, etc... Además la PRUSA i3 tiene una muy buena calidad de impresión en relación a su precio, llegando a imprimir con un grosor de lámina de hasta 50 micras. Pero también se deben destacar ciertas desventaja que presentan este modelo, debido a su bajo coste, por la calidad de materiales empleados la impresora presenta un cierto nivel de ruido durante la impresión y también presenta una velocidad de impresión relativamente baja. Al estar desarrollada la impresora bajo una Licencia Pública General, no es una impresora para principiantes, debido principalmente al software disponible, pero si para aquellos que quieren iniciarse en el mundo de la impresión 3D y luego avanzar con una impresora de mayor calibre {reprap.org y 3Dhubs.com y PRUSA i3 build manual}

La impresora utiliza el software Slicer3r para la impresión de diseños 3D y según su manual posee una boquilla J-Head Lite de 0.5 mm de diámetro y soporta filamentos de 3 mm.

La impresora presenta unas dimensiones, una vez montada, de aproximadamente (ya que depende del modelo y si se han realizado modificaciones en el hardware) 450 x 380 x 430 mm (X x Y x Z respectivamente) tal y como se indica en el portal de reprap.org y el manual de instrucciones de la impresora PRUSA i3 que puede consultarse en línea.

La utilización de la impresora 3D corre a cargo de Santiago Ferrándiz Bou, miembro del departamento de ingeniería mecánica y materiales en el campus de Alcoi. A continuación se facilitan unas imágenes de la impresora utilizada imprimiendo una muestra de material:

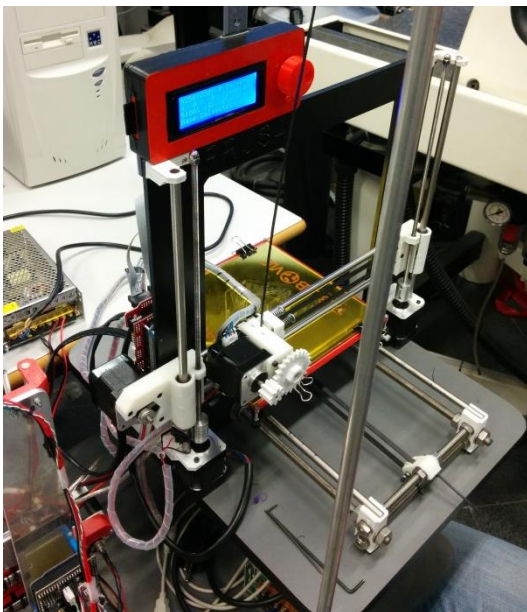


Imagen XVI. PRUSA i3, tipo FABLAB VLC. Santiago Ferrándiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

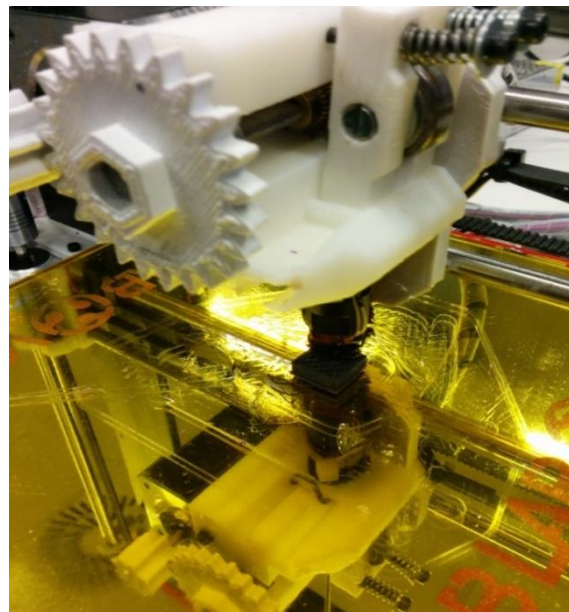


Imagen XVII. Impresora imprimiendo una muestra del material extrusionado. Santiago Ferrándiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

A continuación se adjunta una imagen de la muestra preparada a partir de material extrusionado, se ha empleado para la fabricación de la muestra ABS y óxido de manganeso IV, con una fracción de catalizador de un 1% en peso.

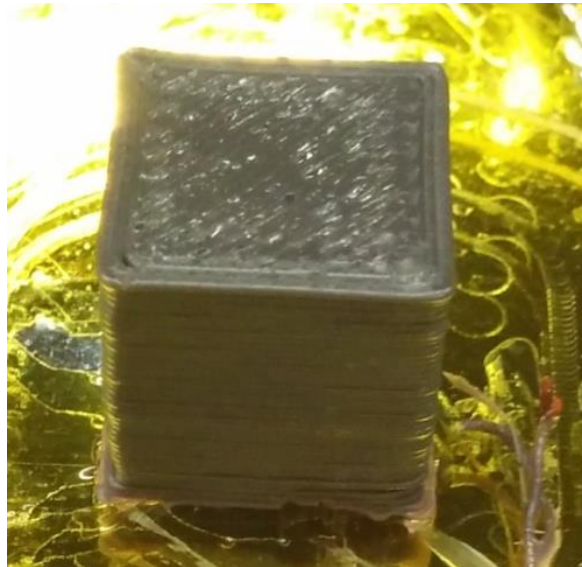


Imagen XVIII. Muestra de una impresión 3D no terminada. Santiago Ferrándiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

Otra imagen de la muestra impresa en una vista diferente una vez terminada la impresión:

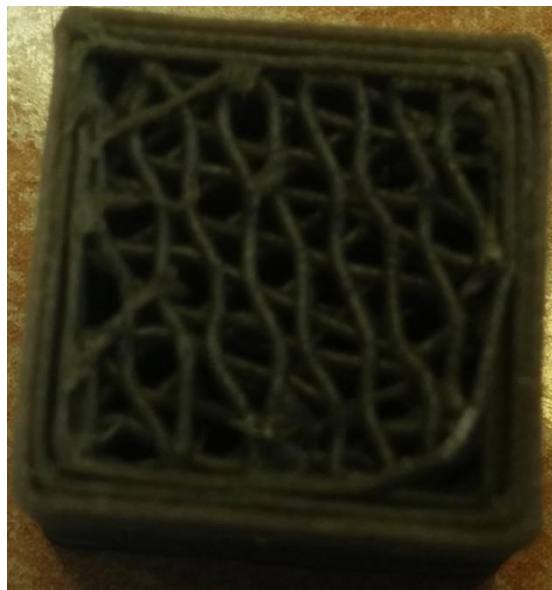


Imagen XIX. Muestra de una impresión 3D terminada. Santiago Ferrándiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

### 4.3. Obtención de la ecuación cinética y cálculos posteriores

Revisando la bibliografía empleada en la elaboración del apartado de la reacción del ozono en la introducción teórica se intentan obtener valores de las constantes cinéticas de la ecuación cinética propuesta en el apartado de la introducción teórica 3.3. Al no poder obtenerse valores fiables de dichas constantes de los artículos empleados se procede a emplear unos valores de constantes cinéticas propuestas por el tutor, así como una nueva ecuación cinética en función de la presión parcial del ozono (Oyama S.T. & Dhandapani B. (1997); Oyama S.T. & Li W. (1998)). Hay que destacar que el valor máximo de presión parcial de ozono que puede estar presente a presión atmosférica es un 11% de la presión total como indica Oyama S.T. (Oyama S.T. & Dhandapani B. (1997); Oyama S.T. & Li W. (1998)).

Esta es la ecuación propuesta por los autores Roca A. et al. (Roca A. et al. (2015) & Roca et al. (2015)) que va a utilizarse para obtener valores en el diseño del microrreactor:

$$r'' \left( \frac{\text{mol}}{\text{g-cat} \cdot \text{s}} \right) = \frac{2k_1 P_{O_3}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3} P_{O_3}} \quad [\text{Ec. 10}]$$

Constantes cinéticas a 40°C:

$k_1$ (mol g-cat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	$k_2$ (mol g-cat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	$k_3$ (mol g-cat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
44.4	7.417	1.239

Tabla VIII. Valores obtenidos para las constantes para la ecuación de velocidad de descomposición del ozono propuesta por el tutor (Roca A. et al. (2015) & Roca et al. (2015)).

Se trabaja a presión atmosférica, ya los valores de las constantes cinéticas están tomados a presión atmosférica. Los valores de presión parcial de ozono deben introducirse en bares.

La expresión de velocidad de una reacción química (de un reactivo A, en el presente caso, el ozono) en un reactor puede expresarse de diferentes maneras. En esta ocasión la ecuación de velocidad se expresa en flujo molar por gramos de sólido empleado (masa de catalizador utilizada, W) (Levenspiel O., 2004):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{V_{Reactor}} \cdot \frac{dN_A}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{L}} \right] \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$-r'_A = -V_{Reactor} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dN_A}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$-r''_A = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dN_A}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{masa}_{catalizador}} \right] \quad [\text{Ec. 13}]$$

Por lo que la velocidad de descomposición puede expresarse en función de la concentración del ozono a lo largo del tiempo o como la velocidad molar dado un volumen de un reactor.

Se define  $X_A$  como el grado de conversión de un reactivo A, la cantidad de reactivo que ha reaccionado:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \text{si } V = \text{cte} \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad [\text{Ec. 14}]$$

Al estar a baja temperatura (40°C) y trabajar con el ozono en fase gas, se puede suponer comportamiento de gases ideales y se puede aplicar la ecuación:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad [\text{Ec. 15}]$$

Por lo tanto, para un reactivo A la ecuación 15 queda:  $\frac{p_A}{R \cdot T} = C_A$

Siendo R la constante universal de los gases ideales:

$$R = 0.082 \left[ \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 1.9872 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 8.3144 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

Y tal como se ha definido el grado de conversión de un reactivo se puede establecer la siguiente relación:

$$C_A = (1 - X_A)C_{A0} = (1 - X_A) \cdot \frac{p_{A0}}{R \cdot T} \quad [\text{Ec. 16}]$$

Se escribe la ecuación de velocidad en función del grado de conversión:

$$r_{O_3}(X_{O_3}, p_{O_{30}}) = \frac{2 \cdot k_1 \cdot p_{O_3}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left( \frac{k_1}{k_3} \cdot p_{O_3} \right)} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot (1 - X_{O_3}) \cdot p_{O_{30}}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot (1 - X_{O_3}) \cdot p_{O_{30}} \right]} \quad [\text{Ec. 17}]$$

-Siendo  $X_{O_3}$  el grado de conversión de la descomposición del ozono (tanto por cien de ozono que se ha descompuesto en oxígeno en presencia del catalizador de Óxido de Manganeso IV)

-Y  $p_{O_{30}}$  la presión inicial parcial de ozono a presión atmosférica.

Estas son las ecuaciones para un reactor tubular (Levenspiel O. (2002) y (2004)):

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{O_3}} \frac{1}{-r_{O_3}(X_{O_3}, p_{O_{30}})} \cdot dX_{O_3} \quad [\text{Ec. 18}]$$

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0 \quad [\text{Ec. 19}]$$

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} \quad [\text{Ec. 20}]$$

\*  $W$  =Peso de sólidos, masa de catalizador [kg]

\*  $F_{A0}$  =Alimentación molar  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$

\*  $v_0$  =Caudal volumétrico  $\left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$

\*  $\tau$  =Tiempo de residencia [s]

### Parámetros fijados para el diseño del microrreactor

Según los criterios expuestos en la introducción teórica sobre los microrreactores y como indican Kockman N. (2006) y Wirth T. (2013), el diámetro del reactor de flujo pistón debe encontrarse entre el rango de valores de los 50 y 1000  $\mu\text{m}$  y debe llevar un caudal no superior a unos 15  $\mu\text{L}/\text{min}$ , entre los 5 y 15  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Kockman N. (2006); Wirth T. (2013)).

Una vez explicado todo esto, a continuación se indican los parámetros del diseño que van a quedar fijos para el caso a tratar:

-Diámetro del microrreactor es de 500  $\mu\text{m}$ , la media de los límites sugeridos como se ha comentado previamente en la introducción teórica,  $\phi_R = 500 \mu\text{m}$ .

-Presión total: 1 atmósfera, ya que la experiencia de la reacción de descomposición del ozono se realiza a presión atmosférica.

-Fracción molar del ozono: 0.11 (Con lo que se mantiene constante la concentración de ozono empleada, calculada mediante la expresión de los gases ideales),  $y_{O_3} = 0.11$ .

-Se fija un caudal de ozono de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , la media de los límites sugeridos como se ha comentado previamente en la introducción teórica,  $v_0 = 10 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ .

### Esquema del microrreactor

A continuación se adjunta un esquema que representa el microrreactor a imprimir, con su entrada y su salida, que permiten realizar los correspondientes balances de materia en caso de querer analizarlo en profundidad:

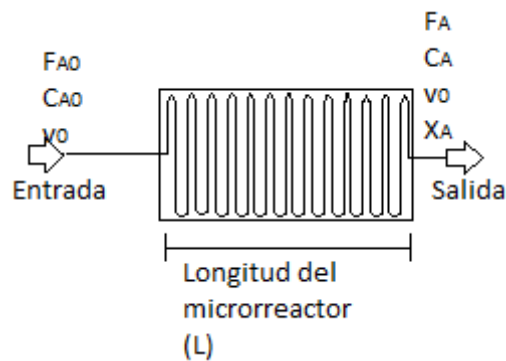


Imagen XX. Esquema del microrreactor.

Siendo L, la longitud total del canal por el que circula un flujo molar de ozono desde la entrada del reactor a la salida del reactor.

### 4.4. Cálculo de la velocidad de reacción

El valor de la velocidad de la reacción de la descomposición del ozono a oxígeno en presencia del óxido de manganeso IV para un cierto grado de conversión se obtiene mediante la integración de la ecuación 15, la expresión de la velocidad, en función del grado de conversión, ecuación 14, para una conversión del 99'99%, ya que no es posible matemáticamente alcanzar una conversión del 100% en la integración de la ecuación cinética.

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{O_3}} \frac{1}{-r_{O_3}(X_{O_3}, p_{O_{3o}})} \cdot dX_{O_3} = \int_0^{0.9999} \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot (1 - X_{O_3}) \cdot p_{O_{3o}} \right]} \cdot dX_{O_3}$$

Se aplica la ecuación de gases ideales para comprobar que se obtiene el mismo resultado ya sea utilizando la presión parcial de ozono o valores de concentración. Se han obtenido los mismos valores, lo que ratifica la consistencia de la ecuación cinética seleccionada y la suposición de comportamiento de gas perfecto del ozono a 40C°.

#### 4.5. Cálculo de la superficie activa

El valor de la superficie activa se obtiene de la relación entre masa de catalizador y tamaño de partícula de catalizador empleado (tamaño fijado por el vendedor del catalizador), en la impresión combinado con el valor de velocidad obtenido de la integración de la ecuación 16 y fijado un caudal molar.

$$D_{particula} = 10 \cdot 10^{-6}m$$

Se consideran las partículas del catalizador como esferas perfectas por lo que la superficie de la partícula es:

$$Superficie_{particula} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4}$$

Y por tanto geoméricamente el volumen de una esfera está definido como:

$$Volumen_{particula} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{D^3}{2^3}$$

La relación superficie-volumen de la partícula es la siguiente:

$$a = \frac{Superficie_{particula} \left[ \frac{m^2}{m^3} \right]}{Volumen_{particula} \left[ \frac{m^3}{m^3} \right]}$$

Una vez se obtiene el valor de  $a$  gracias al valor de densidad del catalizador empleado se puede obtener el valor de superficie específica o superficie activada del óxido, es decir los metros cuadrados por kilogramo de óxido para el diámetro de partícula de catalizador empleado:

$$\text{Área}_{especifica} = a \cdot \frac{1}{\rho_{MnO_2}} \left[ \frac{m^2}{kg_{cat.}} \right]$$

Ahora el último paso a realizar para la obtención de los metros cuadrados de óxido para que se realice la descomposición del ozono en oxígeno con un cierto grado de conversión es lo siguiente:

Como se ha fijado un caudal volumétrico que va a circular por el microrreactor y una concentración inicial de ozono, una vez integrada la ecuación cinética y resolviendo la igualdad

de la ecuación 16 se puede obtener el valor de  $W$ , la masa de catalizador necesaria para dicha reacción para que presente un grado de conversión del 99'99%.

Despejando el flujo molar de la ecuación 17 ( $F_{A_0}$ ) y sustituyéndolo en la ecuación 16 puede obtener el valor de  $W$ :

$$F_{A_0} = v_0 \cdot C_{A_0}$$

$$W = \left( \int_0^{0.9999} \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot (1 - X_{O_3}) \cdot p_{O_{3o}} \right]} \cdot dX_{O_3} \right) \cdot F_{A_0} \text{ [kg}_{cat.}\text{]}$$

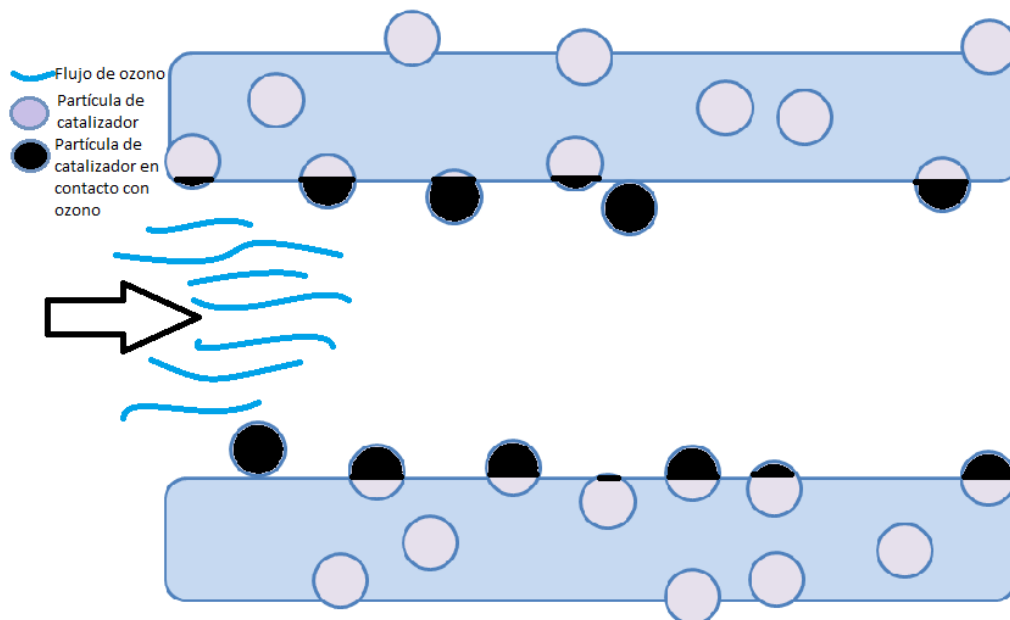
Por lo que la superficie de óxido necesaria para la realización de la reacción propuesta es el producto de  $W$  por el área específica calculada previamente:

$$Superficie_{ox.} = \text{Área}_{específica} \cdot W$$

Se recuerda que al generar un material proveniente de una mezcla de polímero y óxido, la cantidad de masa de catalizador o en lo que atañe a este punto a metros cuadrados catalíticamente activos debe ser superior a la obtenida cuando se ha considerado que se está utilizando óxido puro:

$$Superficie_{MnO_2} = Superficie_{ox. \text{ necesaria}} = \frac{\text{Área}_{específica} \cdot W}{\omega_{MnO_2}}$$

Se adjunta a continuación un esquema explicativo sobre la superficie activa disponible:



Una vez preparado el material, solamente una parte de la superficie utilizada para imprimir es la que reacciona con el ozono, la superficie interior del catalizador. La distribución de partículas de catalizador en el polímero no puede controlarse, por lo que habrá una densidad variable de

partículas a lo largo de la superficie interior del reactor. Hay que tener en cuenta además de la densidad variable de partículas la cantidad de superficie de partícula de catalizador que se encuentra disponible, es decir, no recubierta de material polimérico y que por tanto catalizará la reacción al entrar en contacto con el flujo de ozono. Por lo que dependiendo de la cantidad de catalizador empleada y de la distribución que sigan las partículas en el material polimérico se obtendrá una mayor o menor cantidad de superficie activa.

Nótese que se puede obtener los valores de velocidad de reacción en función de los metros cuadrado de óxido, y no de la masa de catalizador si se multiplica la velocidad de reacción obtenida de la integral por el área específica:

$$r_{sup} = r \cdot \text{Área}_{especifica} \left[ \frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$$

#### 4.6. Cálculo de la longitud del reactor

Se despeja el valor de longitud del reactor de la ecuación 8 para un diámetro de reactor y grado de recubrimiento fijado.

$$\text{Superficie}_{MnO_2} = \theta \cdot \pi \cdot L \cdot \Phi_R$$

$$L = \frac{\text{Superficie}_{MnO_2}}{\theta \cdot \pi \cdot \Phi_R}$$

#### 4.7. Cálculo del volumen del reactor

El volumen que ocupa el microrreactor diseñado es el producto de la longitud del reactor por la sección de su canal:

$$V_R = L \cdot \frac{\Phi_R^2}{4} \cdot 2 \cdot \pi$$



## 5. Resultados

Para la realización de los cálculos propuestos en el apartado 4 del documento Memoria del presente Trabajo Fin de Grado, Diseño del reactor, se ha utilizado el software Mathcad. En esta primera aproximación realizada en la hoja de cálculo del archivo Mathcad generado se han empleado los parámetros fijos definidos previamente, además de utilizar las fracciones máxicas máxicas de catalizador en mezcla, tanto de FEP como de PVDF, para obtener la longitud final del microrreactor a construir.

Se adjunta como anexo la totalidad del archivo Mathcad (disponible para ser comprobado en el apartado de anexo de la memoria del Trabajo Fin de Grado), con todos los pasos detallados para el cálculo de la longitud de los microrreactores resultantes de FEP y PVDF que emplean una fracción máxima de catalizador en la mezcla, dicha fracción ha sido definida previamente para cada polímero.

### *Fracción máxica máxica de catalizador*

Se adjunta una tabla que recoge todos los valores obtenidos a lo largo de esta serie de cálculos:

	Fracción máxica	Grado de recubrimiento	Densidad del material(kg/m <sup>3</sup> )	W(kg)	Superficie Óxido (m <sup>2</sup> )	Superficie de óxido real (m <sup>2</sup> )	Longitud del reactor (m)	Volumen del reactor (m <sup>3</sup> )
FEP	0,657	0,45	3445	2,956E-10	3,529E-08	5.371E-08	0,00007592	1.491E-11
PVDF	0,698	0,45	3241	2,956E-10	3,529E-08	5.056E-08	0,0000715	1.404E-11

Tabla IX. Resultados al emplear fracciones máxicas máxicas de catalizador con los fluoropolímeros seleccionados.

Como puede observarse debido a la elevada cantidad de catalizador que se emplea en estas composiciones, la longitud del microrreactor resultante es de baja magnitud, no llegando a alcanzar ni el rango de milímetros. La obtención de esta longitud de reactor es debido al flujo con el que se está trabajando, debido a las restricciones que tiene trabajar con microrreactores, solo soporta valores pequeños de flujo, del orden de microlitros por minuto tal y como se ha explicado previamente, por lo que los volúmenes a tratar de ozono en estos microrreactores son escasos también.

### *Empleo de otras fracciones máxicas y obtención de diferentes longitudes de microrreactor. Tablas de resultados y gráficos.*

Se ha decidido comprobar que longitudes de reactor pueden obtenerse modificando las fracciones máxicas, ya que a pesar de que ya se ha establecido el límite de la cantidad de material polimérico que puede combinarse con el catalizador, pero esto no quiere decir que ese límite asimilable por el catalizador pueda generar un material extrusionable por la impresora 3D. Por lo que una vez más, una restricción mecánica de la impresora hace que se deba modificar la composición por debajo del máximo posible para poder generar un material que sí que pueda ser imprimible por la impresora, debido a restricciones reológicas.

Se adjunta a continuación dos tablas, una para el FEP y otra para el PVDF con todos los parámetros calculados en la tabla anterior, pero abarcando una fracción máxica de catalizador de 0.01 a 0.5:

FEP	Fracción másica	Grado de recubrimiento	Densidad del material(kg/m <sup>3</sup> )	W(kg)	Sup. Oxido (m <sup>2</sup> )	Superficie de óxido real (m <sup>2</sup> )	Longitud del reactor (m)	Volumen del reactor (m <sup>3</sup> )	In de la longitud del reactor	In del volumen del reactor
	0,01	0,004302	2162	2,956E-10	3,529E-08	0,000003529	0,522	1,025E-07	-0,6501	-16,0934
	0,02	0,008655	2175	2,956E-10	3,529E-08	0,000001764	0,13	2,548E-08	-2,0402	-17,4854
	0,04	0,018	2200	2,956E-10	3,529E-08	8,822E-07	0,032	6,297E-09	-3,4420	-18,8832
	0,06	0,027	2226	2,956E-10	3,529E-08	5,881E-07	0,014	2,766E-09	-4,2687	-19,7059
	0,08	0,036	2253	2,956E-10	3,529E-08	4,411E-07	0,00783	1,537E-09	-4,8498	-20,2934
	0,1	0,045	2280	2,956E-10	3,529E-08	3,529E-07	0,004951	9,721E-10	-5,3082	-20,7516
	0,15	0,07	2352	2,956E-10	3,529E-08	2,353E-07	0,002134	4,189E-10	-6,1498	-21,5934
	0,2	0,097	2428	2,956E-10	3,529E-08	1,764E-07	0,001163	2,238E-10	-6,7568	-22,2203
	0,25	0,125	2509	2,956E-10	3,529E-08	1,412E-07	0,00072	1,141E-10	-7,2363	-22,8939
	0,3	0,155	2596	2,956E-10	3,529E-08	1,176E-07	0,0004833	9,49E-11	-7,6349	-23,0782
	0,35	0,187	2688	2,956E-10	3,529E-08	1,008E-07	0,0003428	6,732E-11	-7,9784	-23,4216
	0,4	0,222	2788	2,956E-10	3,529E-08	8,882E-08	0,0002531	4,97E-11	-8,2817	-23,7250
	0,45	0,259	2896	2,956E-10	3,529E-08	7,842E-08	0,0001926	3,781E-11	-8,5549	-23,9984
	0,5	0,3	3012	2,956E-10	3,529E-08	7,058E-08	0,00015	2,944E-11	-8,8049	-24,2487

Tabla X. Tabla para resultados para FEP. Fracción másica de catalizador desde 0.01 a 0.5 .

PVDF	Fracción másica	Grado de recubrimiento	Densidad del material(kg/m <sup>3</sup> )	W(kg)	Sup. Oxido (m <sup>2</sup> )	Superficie de óxido real (m <sup>2</sup> )	Longitud del reactor (m)	Volumen del reactor (m <sup>3</sup> )	In de la longitud del reactor	In del volumen del reactor
	0,01	0,003565	1792	2,956E-10	3,529E-08	0,000003529	0,63	1,237E-07	-0,4620	-15,9054
	0,02	0,007176	1803	2,956E-10	3,529E-08	0,000001764	0,157	3,073E-08	-1,8515	-17,2980
	0,04	0,015	1827	2,956E-10	3,529E-08	8,822E-07	0,039	7,583E-09	-3,2442	-18,6974
	0,06	0,022	1852	2,956E-10	3,529E-08	5,881E-07	0,017	3,326E-09	-4,0745	-19,5215
	0,08	0,03	1877	2,956E-10	3,529E-08	4,411E-07	0,009399	1,846E-09	-4,6672	-20,1102
	0,1	0,038	1903	2,956E-10	3,529E-08	3,529E-07	0,005934	1,65E-09	-5,1271	-20,2225
	0,15	0,059	1971	2,956E-10	3,529E-08	2,353E-07	0,002546	4,999E-10	-5,9732	-21,4166
	0,2	0,081	2044	2,956E-10	3,529E-08	1,764E-07	0,001381	2,712E-10	-6,5849	-22,0282
	0,25	0,106	2123	2,956E-10	3,529E-08	1,412E-07	0,000851	1,671E-10	-7,0691	-22,5124
	0,3	0,132	2208	2,956E-10	3,529E-08	1,176E-07	0,0005682	1,116E-10	-7,4730	-22,9161
	0,35	0,16	2300	2,956E-10	3,529E-08	1,008E-07	0,0004008	7,869E-11	-7,8220	-23,2655
	0,4	0,191	2400	2,956E-10	3,529E-08	8,882E-08	0,000294	5,773E-11	-8,1319	-23,5752
	0,45	0,225	2509	2,956E-10	3,529E-08	7,842E-08	0,0002222	4,363E-11	-8,4119	-23,8553
	0,5	0,262	2629	2,956E-10	3,529E-08	7,058E-08	0,0001718	3,373E-11	-8,6692	-24,1126

Tabla XI. Tabla para resultados para PVDF. Fracción másica de catalizador desde 0.01 a 0.5 .

Para poder ofrecer una visión más completa de estos resultados obtenidos se han generado 3 gráficos con las tablas de resultados obtenidos, comparando los resultados obtenidos empleando FEP con los obtenidos empleando PVDF.

Como puede observarse en las tablas generadas, si se compara los resultados de longitud de reactor en función de la fracción másica de catalizador para los polímeros FEP y PVDF, puede observarse que se consigue una longitud de reactor similar. Por lo tanto se puede afirmar que a la hora de la selección del material, como éste no tiene un gran impacto en la longitud final necesaria de reactor, el material debe ser seleccionado atendiendo a otros factores como precio de material y propiedades físicas y químicas que requieren las condiciones de operación.

Se ha comparado entre materiales la evolución del grado de recubrimiento en función de la fracción másica de catalizador, la densidad del material generado en función de la fracción másica y la longitud y el volumen del microrreactor en función de la fracción másica. En las representaciones gráficas de la longitud y volumen del microrreactor se ha decidido calcular el logaritmo neperiano de los mismos para facilitar su visualización en los gráficos:

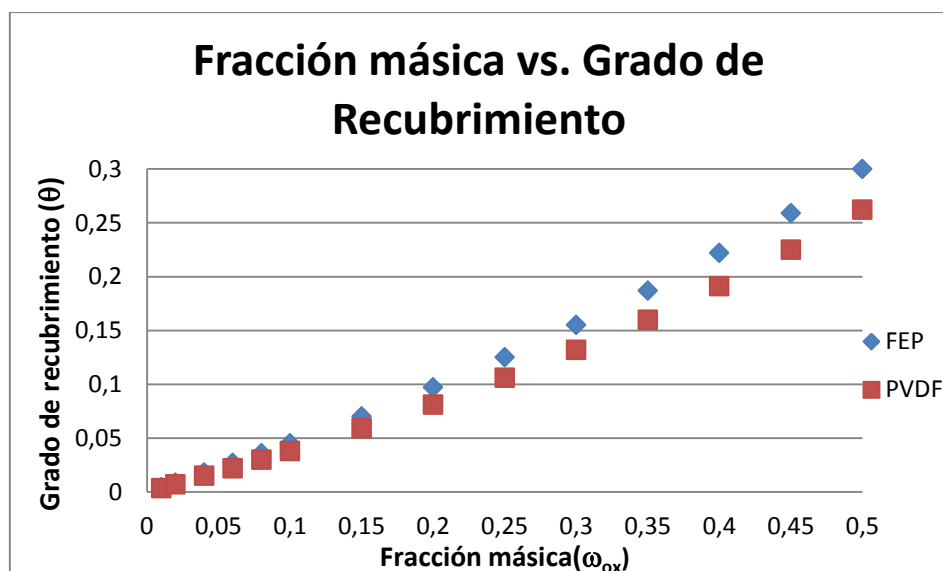


Gráfico I. Fracción másica vs. Grado de Recubrimiento.

Como se aprecia en el gráfico I, el grado de recubrimiento presenta una relación directamente proporcional a la fracción másica, presentando un comportamiento no lineal. Se puede deducir que es un resultado completamente coherente ya que aportando una mayor cantidad de catalizador a la mezcla se consigue una mayor superficie catalíticamente activa, es decir una superficie total de contacto que presenta una mayor cantidad de catalizador.

A continuación se adjuntas los gráficos que relación la fracción másica de óxido en la mezcla con el logaritmo neperiano de la longitud del microrreactor y con el logaritmo neperiano del volumen del microrreactor.

La longitud del microrreactor debe presentar una relación inversamente proporcional a la fracción másica, ya que al disponer de una mayor cantidad de catalizador la longitud necesaria del canal del reactor debe ser menor.

El volumen del reactor es proporcional a la longitud del reactor al mantener la sección del canal del microrreactor constante.

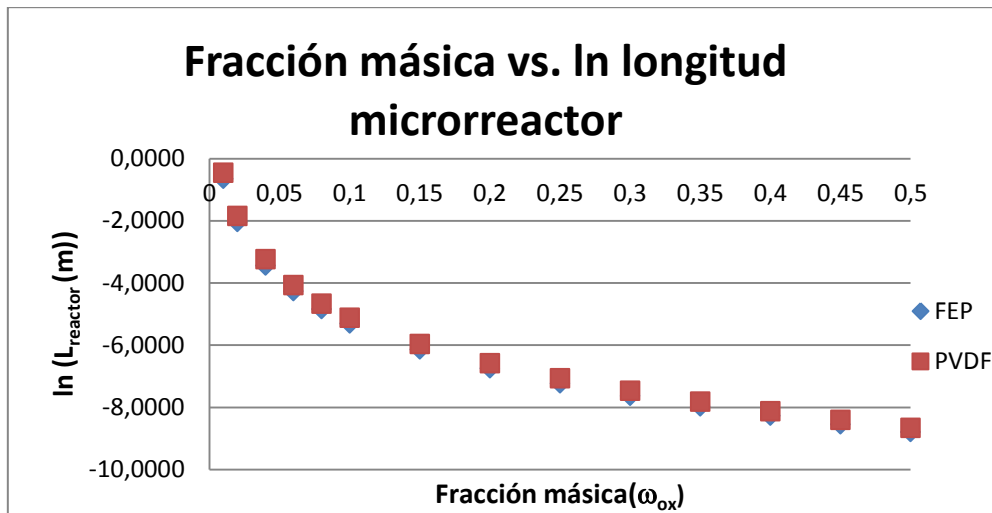


Gráfico II. Fracción másica vs. ln Longitud del Microrreactor.

Como es de esperar se cumple el comportamiento explicado previamente. Lo que hay que destacar en este gráfico es la velocidad con que evoluciona la longitud del microrreactor a medida que va aumentando la fracción másica de óxido empleado. Se puede observar que para valores de fracción másica comprendidos entre 0 y 0,1 el cambio es mucho más brusco y la longitud de microrreactor necesario disminuye más rápidamente que entre los valores de fracción másica comprendidos entre 0,1 y 0,5, que presentan una tendencia asintótica.

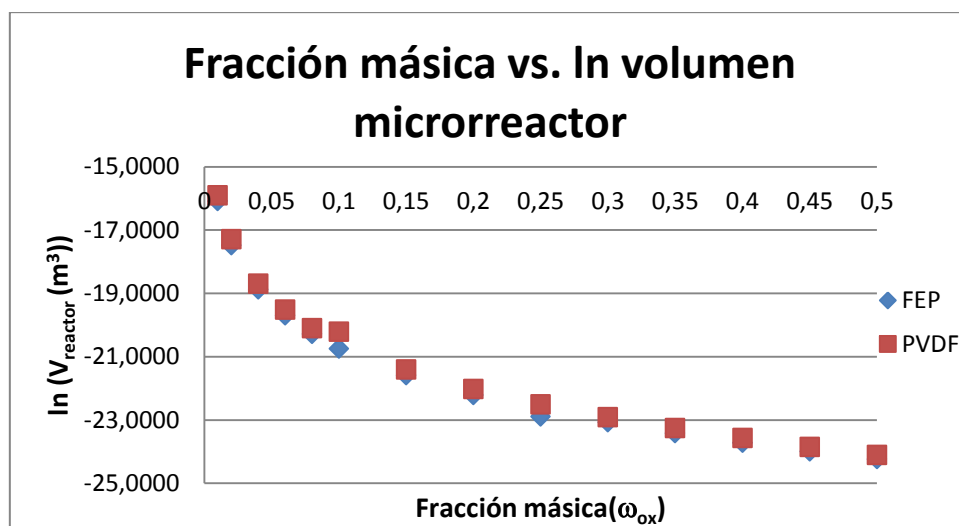


Gráfico III. Fracción másica vs. ln Volumen del Microrreactor.

Como puede observarse en el gráfico III, la evolución del volumen del reactor en función de la fracción másica sigue el mismo comportamiento que la de la longitud del reactor, como ya se había constatado previamente.

Por último comentar en este apartado de resultados que después de realizar diferentes ensayos de mezcla, la impresora no puede aceptar un material que presente una fracción

másica de óxido superior al 10%, ya que a medida que se va aumentando la carga de catalizador en la mezcla, la viscosidad de este aumenta y hace imposible la impresión del material en la impresora.

### *Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS*

Después de la preparación del material compuesto, se tomaron imágenes mediante tecnología SEM a diferentes aumentos para comprobar si en la muestra preparada, que presenta un 1% en fracción másica de catalizador, se podía detectar la presencia del óxido de manganeso IV.

Se muestran a continuación las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de la muestra en cuestión:

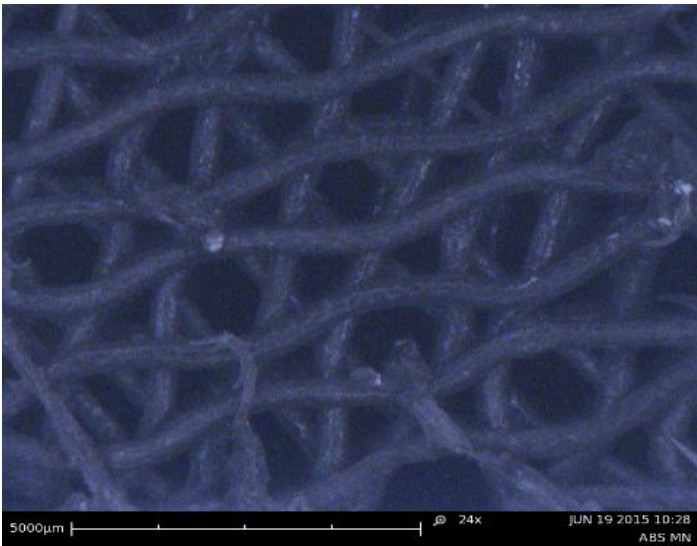


Imagen XXI. Imagen de la muestra tomada a 24 aumentos. Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

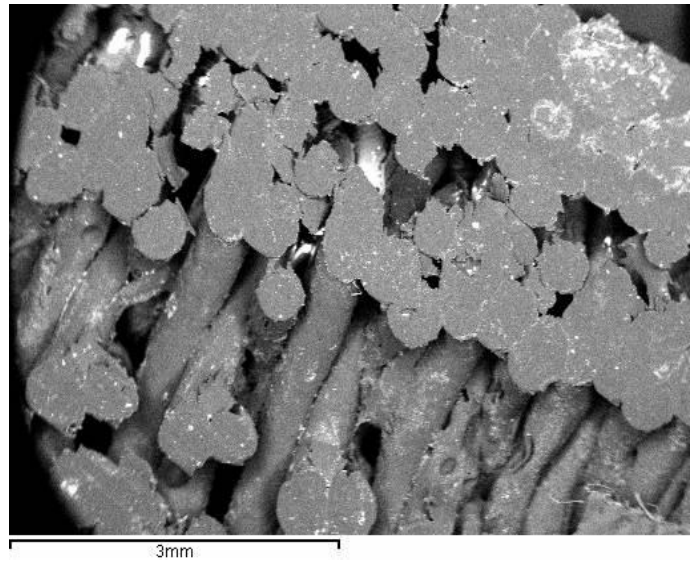


Imagen XXII. Imagen de la muestra tomada a 20 aumentos. Servicio de microscopía. Campus de Vera

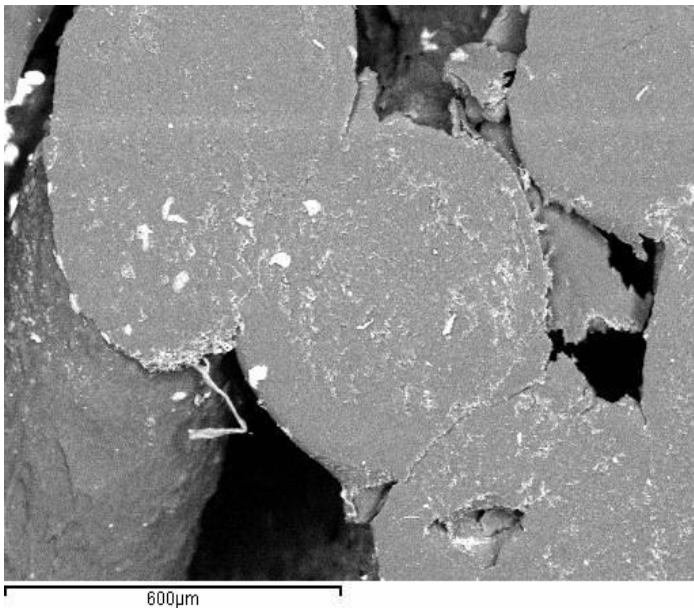


Imagen XXIII. Imagen de la muestra tomada a 100 aumentos. Servicio de microscopía. Campus de Vera

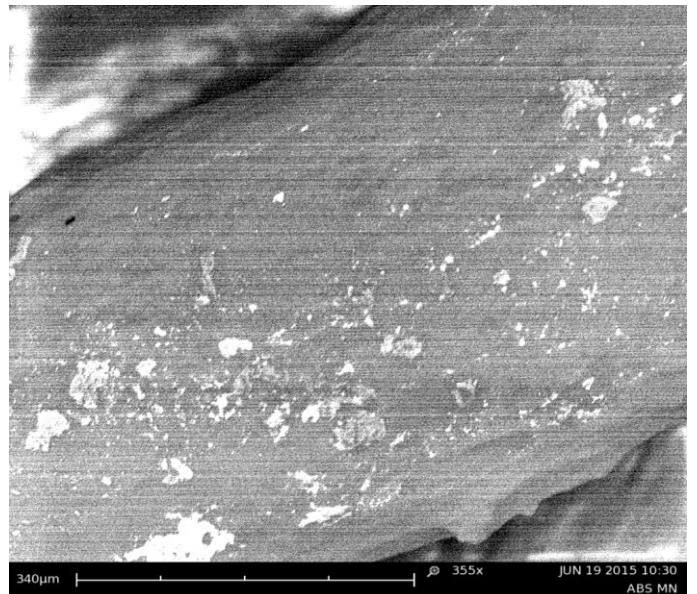


Imagen XXIV. Imagen de la muestra tomada a 355 aumentos. Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.



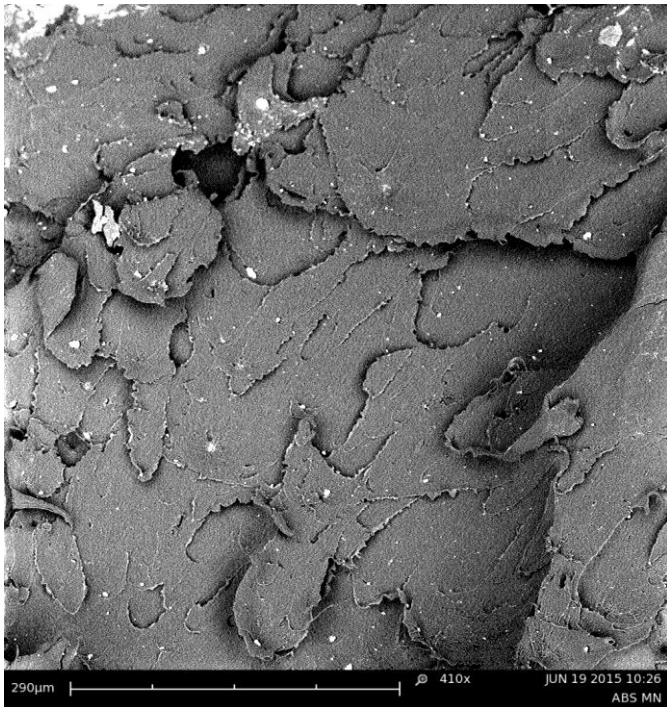


Imagen XXV. Imagen de la muestra tomada a 410 aumentos. Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

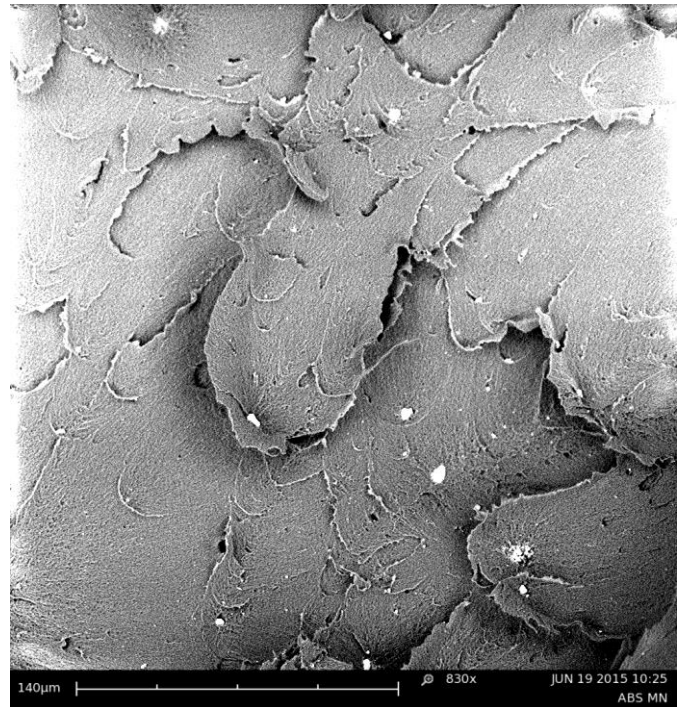


Imagen XXVI. Imagen de la muestra tomada a 830 aumentos. Santiago Ferrandiz Bou, departamento de mecánica y materiales, campus de Alcoi.

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, abreviado SEM) emplea un haz de electrones para formar una imagen, los microscopios convencionales emplean un haz de luz para formar la imagen. La microscopia SEM permite generar imágenes de elevada resolución, pudiendo alcanzar valores de resolución nanométrica, como puede comprobarse en la escala de las imágenes adjuntas.

Los electrones son acelerados mediante un campo eléctrico que puede variar entre los cientos de voltios y decenas de miles de voltios. Dependiendo del campo eléctrico aplicado se puede usar la tecnología SEM para el análisis de un material u otro.



Imagen XXVII. Imagen de un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM6300. Imagen tomada del servicio de microscopía electrónica de la Universitat Politècnica de València.

Una vez el haz incide sobre la muestra a analizar, se dan una sucesión de interacciones entre los electrones del propio haz y los átomos que componen la muestra. La energía que pierden los electrones provenientes del haz al impactar con la muestra puede generar electrones secundarios, la dispersión de electrones, produciendo así nuevos tipos de emisiones, que pueden perjudicar la visualización de la muestra, como la aparición de puntos brillantes en las imágenes.

Como puede observarse en las imágenes obtenidas de la microscopía SEM se van mostrando ordenadamente en función del número de aumentos aplicado, intentando descubrir partículas de catalizador tanto en la superficie de la muestra como en el interior de la misma. A priori después de observar todas las imágenes no parece apreciarse partículas de catalizador dispersas en la mezcla, esto puede ser debido a la baja cantidad de catalizador utilizado en la preparación de la muestra, recordamos que contiene una fracción másica de un 1% de catalizador; porqué desafortunadamente en las zonas donde se ha tomado la imagen no se han encontrado partículas de catalizador o simplemente porque no pueden identificarse. Sí que se observan unos pequeños puntos brillantes en las imágenes 5 y 6, pero no puede confirmarse si efectivamente son partículas de catalizador o son electrones que han impactado en la superficie de la muestra liberando energía.

Se ha empleado una técnica auxiliar para identificar los puntos brillantes presentes en las imágenes SEM, la EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), una técnica empleada en el análisis elemental, en este caso para la búsqueda del elemento Manganeso en la muestra. Se lleva a cabo mediante la interacción de una fuente de rayos X que es excitada y la muestra. Se va variando la energía empleada, cada elemento tienen asociado un pico representativo en el gráfico para una determinada energía. Una vez realizado el ensayo, no pudo demostrarse que la muestra de material tuviera óxido de manganeso, esto quiere decir que para la cantidad de catalizador introducida en la muestra la técnica no presenta la sensibilidad adecuada para la detección del manganeso en la muestra de material analizada. Por lo tanto los puntos brillantes que se observan en las imágenes SEM no tienen por qué ser partículas de  $MnO_2$ . No se adjunta el gráfico generado en la EDS al no haber encontrado el pico asociado al elemento manganeso en la muestra.

Para determinar si son partículas o no sería necesario realizar otros ensayos que pudieran confirmar la presencia de partículas de catalizador en dichas zonas, pero como esto no es el objeto de estudio del presente Trabajo Fin de Grado, no se ha ahondado más, dado que se ha conseguido lo establecido en los objetivos del Trabajo de Fin de Grado, la impresión 3D de un microrreactor partiendo de una mezcla de polímero y partículas de un óxido.



## 6. Conclusiones

Como se ha expuesto en el apartado de objetivos del presente Trabajo Fin de Grado ha consistido en utilización de la tecnología de impresión 3D para la fabricación de reactores o al menos soportes catalíticos a escala micrométrica para operar con microfluidos para la reacción de descomposición del ozono en oxígeno en presencia del catalizador óxido de manganeso IV.

A lo largo de la elaboración del documento Memoria, se ha hecho especial hincapié en la recopilación y estructuración de unas nociones básicas sobre microrreactores y microfluidica, así como la impresión 3D. Unas nociones que abarcan desde sus inicios, sus ventajas y desventajas y su proyección futura en el mundo de la industria, concretamente en la industria química. Estas son las conclusiones resultantes:

- Además de su uso en la industria, los microrreactores ofrecen, por sus múltiples ventajas, una herramienta de gran utilidad en el campo de la investigación. Ya sea por su posibilidad de escalado o por la facilidad que supone implantar un sistema de control y regulación de las condiciones de operación que puede llevar a cabo.

- La utilización de la técnica de impresión 3D basada en la tecnología FDM ha permitido la impresión de un composite, compuesto por un polímero y partículas de catalizador. Se ha seleccionado esta técnica entre otras de impresión 3D por ser la opción más económica, permitiendo ésta, el uso de un diseño pensado para la fabricación de un prototipo como un producto final.

- Es necesario continuar investigando y desarrollando la tecnología de impresión 3D. Se debe mejorar las prestaciones de los equipos disponibles, para conseguir una mayor resolución y mayor precisión de impresión, y permitir que investigadores científicos contribuyan al desarrollo de las diversas tecnologías de impresión 3D disponibles. Hay que ampliar el catálogo de materiales disponibles para la impresión 3D para permitir una evolución en el mundo industrial y conseguir que la impresión 3D presente una alternativa viable a las técnicas convencionales de fabricación establecidas. La impresión 3D es una técnica de fabricación que según muchos expertos puede suponer la nueva revolución industrial por la variedad de aplicaciones industriales que puede suponer si se desarrollan los aspectos destacados previamente en este punto, especialmente en la preparación de la mayor variedad posible de materiales para la impresión.

- Ha sido posible la fabricación de un material nuevo a partir de un polímero y partículas de catalizador, que puede utilizarse en una impresora 3D como 'tinta' de impresión, que permite realizar una reacción de descomposición activada catalíticamente. Esto no implica que sea más útil la fabricación de un microrreactor, que la fabricación de un soporte catalítico que luego será introducido en un reactor o microrreactor, dependiendo de las circunstancias se deberá barajar que es lo más adecuado.

- Gracias a la facilidad de diseño mediante un simple programa de CAD y la posibilidad de compartir un diseño en un archivo digital, que puede ser modificado o que puede ser tomado como una base para un diseño posterior. Esto permite la fabricación de estructuras de elevada complejidad a escala micrométrica mediante la tecnología de impresión 3D, que sean fácilmente modificables y que puedan compartirse globalmente.

•Uno de los principales problemas observado en el apartado de resultados a la hora de la caracterización de la muestra ha sido no poder confirmar la presencia de partículas de catalizador en las imágenes tomadas por SEM, pero se debe suponer que sí, pues inmediatamente se mezcló el polímero con las partículas de catalizador se obtuvo un material de color negro debido a la adición del óxido de manganeso IV. Este problema puede ser debido a la dispersión de las partículas en el polímero, es decir como éstas se distribuyen a lo largo del polímero una vez se mezcla y es extrusionado el nuevo material. Es de suponer que, si se analizara una muestra cargada con una mayor fracción másica de catalizador deberían encontrarse partículas durante la caracterización.

•Mediante la ecuación cinética propuesta y desarrollando los cálculos propuestos en el documento Mathcad se ha conseguido relacionar la fracción de catalizador utilizada en la preparación del composite con la longitud necesaria de microrreactor para llevar a cabo la reacción de descomposición del ozono.

•Se debe insistir que esto es sólo el inicio de la utilización de técnicas de impresión 3D en la fabricación de dispositivos, como reactores, o de soportes catalíticos. Solamente se ha querido demostrar que a día de hoy ya es posible utilizar la tecnología de impresión 3D para la fabricación de reactores o soportes catalíticos. Se deben realizar una mayor cantidad de investigaciones para confirmar el potencial que puede suponer la impresión 3D para asentar las bases de ésta tecnología de fabricación para poder aplicarla con todo el rigor que requiere el campo de la ciencia e ingeniería.

## 7. Anexo

### ARCHIVO MATHCAD TFG

-Constantes cinéticas y condiciones de presión y temperatura iniciales en la descomposición del ozono.

$$\begin{aligned}
 k_1 &:= \frac{44.4}{60} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{bar} \cdot \text{gm}} & R_{\text{ww}} &:= 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} & P_{\text{T}} &:= 1 \cdot \text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \\
 k_2 &:= \frac{7.417}{60} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{bar} \cdot \text{gm}} & T_{\text{ww}} &:= (40 + 273.15) \cdot \text{K} & y_{\text{O}_3} &:= 0.11 \\
 k_3 &:= \frac{1.239}{60} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{gm}} & & & P_{\text{O}_3} &:= P_{\text{T}} \cdot y_{\text{O}_3} = 1.115 \times 10^4 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Se puede aplicar la ley de los gases ideales a la descomposición del ozono a bajas temperaturas  $PV = nRT$ , y calcular la concentración inicial del ozono en función de la temperatura de operación y la fracción molar de ozono.

$$C_{\text{A0}} := \frac{P_{\text{O}_3}}{T \cdot R} = 4.281 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

-Ecuación de velocidad de descomposición del ozono propuesta en función del grado de conversión.

$$r' = \frac{2 \cdot k_1 \cdot [(1 - x_A) \cdot P_{\text{O}_30}]}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot [(1 - x_A) \cdot P_{\text{O}_30}] \right]} \qquad r' = \frac{2 \cdot k_1 \cdot [(1 - x_A) \cdot C_{\text{A0}} \cdot (T \cdot R)]}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot [(1 - x_A) \cdot C_{\text{A0}} \cdot (T \cdot R)] \right]}$$

Se ha comprobado que se obtienen los mismos valores de velocidad de reacción integrando la ecuación en función de la presión parcial y en función de la concentración de ozono.

-Integración de la ecuación de velocidad para un determinado valor de conversión.

$$\text{Integral} := \int_0^{0.9999} \frac{1}{\frac{2 \cdot k_1 \cdot [(1 - x_A) \cdot P_{\text{O}_3}]}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \left[ \frac{k_1}{k_3} \cdot [(1 - x_A) \cdot P_{\text{O}_3}] \right]}} dx_A = 0.414 \frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

-Unidades de velocidad de reacción por kg de cat. para una conversión del 99%.

$$r := \frac{1}{\text{Integral}} = 2.414 \frac{\text{mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$$

-Caudal volumétrico circulante por el microdispotivo fijado entre 5 y 15 microlitros por minuto.

$$v_0 := 10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{L}}{\text{min}} = 1.667 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

-Alimentación molar.

$$F_{A0} := C_{A0} \cdot v_0 = 7.135 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

-Masa de sólidos (catalizador).

$$W_{\text{ww}} := F_{A0} \cdot \text{Integral} = 2.956 \times 10^{-10} \text{ kg} \quad \text{este valor se refiere a kg de catalizador puro}$$

-Diámetro del microreactor.

$$d_R := 500 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \quad \text{Valor típico}$$

-Sección del microrreactor.

$$s_{\text{ww}} := \pi \cdot \frac{d_R^2}{4} = 1.963 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

-Diámetro de partícula de catalizador.

$$d_p := 10 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}$$

El tamaño de partícula de catalizador proporcionado por el comercial.

-Superficie de una partícula de catalizador.

$$s_p := 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 = 3.142 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \quad \text{por partícula}$$

-Volumen partícula de catalizador.

$$v_p := \frac{4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_p}{2} \right)^3}{3} = 5.236 \times 10^{-13} \text{ L} \quad \text{por partícula}$$

-Relación superficie volumen partícula de catalizador.

$$a := \frac{s_p}{v_p} = 6 \times 10^5 \frac{1}{m} \quad \frac{m^2}{m^3}$$

-Relación superficie activa por masa de catalizador:

$$\text{area}_{\text{especifica}}(\rho_{\text{Ox}}) := \frac{s_p}{v_p} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Ox}}}$$

$$\text{area}_{\text{especifica}}\left(5.026 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}\right) = 119.379 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \text{ por partícula de catalizador}$$

-Unidades de velocidad de reacción en función de la superficie activa de catalizador:

$$r_{\text{sup}} := \frac{r}{119.379 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}} = 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \text{ por partícula de catalizador}$$

-Considerando que no se emplea catalizador puro, sino conjuntamente con otro material:

$$r_{\text{supmezcla}}(\omega_{\text{ox}}) := \frac{r}{119.379 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \cdot \omega_{\text{ox}} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{kg}}}$$

-Cálculo de la cantidad necesaria de sólidos (de catalizador), W:

$$\underline{W} := \frac{F_{A0}}{r} = 2.956 \times 10^{-10} \text{ kg}$$

-Superficie activa del material en función del tamaño de partículas de catalizador empleadas, de un cierto grado de conversión y para un flujo molar fijado:

$$\text{Sup}_{\text{act}} := W \cdot \text{area}_{\text{especifica}}\left(5.026 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}\right) = 3.529 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

-Superficie activa de una mezcla:

$$\text{sup}(\omega_{\text{ox}}) := \frac{\text{Sup}_{\text{act}}}{\omega_{\text{ox}}}$$

## Obtención del grado de recubrimiento, longitud y volumen del microrreactor

-Fracción másica de óxido

$$\omega_{\text{Ox}} = \text{Fracción}_{\text{masicaOx}}$$

-Densidad del óxido

$$\rho_{\text{Ox}} = \text{Densidad}_{\text{Ox}}$$

$$\rho_{\text{Ox}} := 5.026 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$$

-Densidad del polímero empleado

$$\rho_{\text{Pol}} = \text{Densidad}_{\text{Pol}}$$

$$\rho_{\text{FEP}} := 2150 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \rho_{\text{PVDF}} := 1.78 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} = 1.78 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

-Cálculo de la densidad aparente del material en función de la fracción másica de óxido

$$\rho_{\text{aparente}}(\omega_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Pol}}) := \frac{\frac{1}{\omega_{\text{Ox}}}}{\frac{1}{\rho_{\text{Ox}}} + \frac{\omega_{\text{Ox}}}{\rho_{\text{Pol}}} - 1}$$

$$\rho_{\text{material}}(v_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Pol}}) := \rho_{\text{Pol}} + v_{\text{Ox}} \cdot (\rho_{\text{Ox}} - \rho_{\text{Pol}}) \quad \text{Ecuación propuesta por el tutor}$$

-Cálculo de la fracción volumétrica del Óxido

$$v_{\text{Ox}}(\omega_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Ox}}, \rho_{\text{aparente}}) := \omega_{\text{Ox}} \cdot \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{Ox}}}$$

$$v(\omega_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Ox}}, \rho_{\text{Pol}}) := \frac{\omega_{\text{Ox}}}{\frac{\rho_{\text{Ox}}}{\rho_{\text{Pol}}} \cdot (1 - \omega_{\text{Ox}}) + \omega_{\text{Ox}}} \quad \text{Ecuación propuesta por el tutor}$$

-Fracción másica(w) en función de la fracción volumétrica(v)

$$w = \frac{\text{den}_{\text{Ox}} \cdot v}{\text{den}_{\text{mat}}} = \frac{\text{den}_{\text{Ox}} \cdot v}{\frac{1}{w}} = \frac{1}{\frac{1}{\text{den}_{\text{Ox}}} + \frac{1-w}{\text{den}_{\text{pol}}}}$$

Se despeja la fracción másica de la definición de fracción volumétrica

Se emplea el despeje simbólico de la variable w en mathcad

Quedando :

$$w(v, \rho_{Pol}, \rho_{Ox}) := \frac{1}{\rho_{Pol} \left( \frac{1}{\rho_{Ox}} - \frac{1}{\rho_{Ox} \cdot v} \right) - 1}$$

Por razones de físicas y químicas no es posible mezclar más de un 45% en volumen del catalizador óxido con otros materiales.

·Fracción máscica de catalizador máxima para el FEP  $w(0.45, \rho_{FEP}, \rho_{Ox}) = 0.657$

·Fracción máscica de catalizador máxima para el PVDF  $w(0.45, \rho_{PVDF}, \rho_{Ox}) = 0.698$

-Cálculo del grado de recubrimiento  $\theta$  del nuevo material.

La fracción volumétrica es igual al grado de recubrimiento

$$\theta(\omega_{Ox}, \rho_{Ox}, \rho_{material}) := v(\omega_{Ox}, \rho_{Ox}, \rho_{material})$$

$$\theta = \frac{Sup_{Ox}}{Sup_{Tot}} = \frac{Sup_{Ox}}{Sup_{Ox} + Sup_{Pol}} = \frac{Sup_{Ox}}{Area_{Lateral}} \quad \nu = \frac{Vol_{Ox}}{Vol_{Ox} + Vol_{Pol}} = \frac{\frac{m_{Ox}}{\rho_{Ox}}}{Vol_{Total}}$$

Definición del area lateral de un cilindro

$$Area_{Lateral} = \pi \cdot d \cdot L$$

$$\theta = \frac{Sup_{Ox}}{Area_{Lateral}} = \frac{Sup_{Ox}}{(\pi) \cdot L \cdot d_R}$$

-Longitud del microrreactor:

$$L(sup_{Ox}, \theta, d_R) := \frac{sup_{Ox}}{(\pi) \cdot \theta \cdot d_R}$$

-Volumen del microrreactor:

$$V_{Reactor} = L \cdot s$$

## RESULTADOS: FEP y PVDF

-Fracción volumétrica/ grado de recubrimiento para un cierto valor de fracción másica de catalizador.

$$v_{\text{FEP}} := v(0.657, \rho_{\text{OX}}, \rho_{\text{FEP}}) = 0.45 \quad v_{\text{PVDF}} := v(0.698, \rho_{\text{OX}}, \rho_{\text{PVDF}}) = 0.45$$

$$\theta_{\text{FEP}} := v_{\text{FEP}}$$

$$\theta_{\text{PVDF}} := v_{\text{PVDF}}$$

-Densidad del nuevo material generado, dado un grado de recubrimiento fijo:

$$\rho_{\text{materialFEP}} := \rho_{\text{material}}(v_{\text{FEP}}, \rho_{\text{OX}}, \rho_{\text{FEP}}) = 3.445 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{materialPVDF}} := \rho_{\text{material}}(v_{\text{PVDF}}, \rho_{\text{OX}}, \rho_{\text{PVDF}}) = 3.241 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

-Cantidad de sólidos necesaria, W, no depende del material empleado, sino de la cinética y de la alimentación molar fijada:

$$W_{\text{FEP}} := \frac{F_{\text{A0}}}{r} = 2.956 \times 10^{-10} \text{ kg}$$

$$W_{\text{PVDF}} := \frac{F_{\text{A0}}}{r} = 2.956 \times 10^{-10} \text{ kg}$$

-Superficie catalíticamente activa del nuevo material:

$$\text{Sup}_{\text{FEP}} := W_{\text{FEP}} \cdot 119.379 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} = 3.529 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

$$\text{Sup}_{\text{PVDF}} := W_{\text{PVDF}} \cdot 119.379 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} = 3.529 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

$$\text{sup}_{\text{FEPmezcla}}(\omega_{\text{OX}}) := \frac{\text{Sup}_{\text{FEP}}}{\omega_{\text{OX}}}$$

$$\text{sup}_{\text{PVDFmezcla}}(\omega_{\text{OX}}) := \frac{\text{Sup}_{\text{PVDF}}}{\omega_{\text{OX}}}$$

$$\text{sup}_{\text{FEPmezcla}}(0.657) = 5.371 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

$$\text{sup}_{\text{PVDFmezcla}}(0.698) = 5.056 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

-Longitud del reactor para una fracción másica de catalizador fijada:

$$L_{\text{FEP}} := L(\text{sup}_{\text{FEPmezcla}}(0.657), \theta_{\text{FEP}}, d_{\text{R}}) = 7.592 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$L_{\text{PVDF}} := L(\text{sup}_{\text{PVDFmezcla}}(0.698), \theta_{\text{PVDF}}, d_{\text{R}}) = 7.15 \times 10^{-5} \text{ m}$$

-Volumen del microrreactor dado su diámetro:

$$V_{\text{FEP}} := L_{\text{FEP}} \cdot s = 1.491 \times 10^{-11} \cdot \text{m}^3 \quad V_{\text{PVDF}} := L_{\text{PVDF}} \cdot s = 1.404 \times 10^{-11} \cdot \text{m}^3$$



## DESARROLLO DE LAS ECUACIONES PROPUESTAS

-ECUACIÓN 3.

$$\begin{aligned}\rho_{material}(\rho_{polimero}, \rho_{\acute{o}xido}, \omega_{MnO_2}) &= \frac{masa_{Total}}{Volumen_{total}} = \frac{\frac{masa_{MnO_2}}{\omega_{MnO_2}}}{\frac{masa_{Pol.}}{\rho_{Pol.}} + \frac{masa_{MnO_2}}{\rho_{MnO_2}}} = \\ &= [Operando finalmente queda] = \frac{1}{\frac{\omega_{MnO_2}}{\frac{1}{\frac{1}{\rho_{MnO_2}} + \frac{\omega_{MnO_2} - 1}{\rho_{Pol.}}}}}\end{aligned}$$

-ECUACIÓN 4.

$$v = \frac{V_{MnO_2}}{V_{Total}} = \frac{\frac{masa_{MnO_2}}{\rho_{MnO_2}}}{\frac{masa_{Total}}{\rho_{aparente}}} = \frac{masa_{MnO_2}}{masa_{Total}} \cdot \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{MnO_2}} = \omega_{MnO_2} \cdot \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{MnO_2}}$$

## 8. Bibliografía

Ahn S.H., Montero M., Odell D., Roundy S & Wright P.K.; (2002) Anisotropic properties of fused deposition modeling ABS; *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 8 , No. 4, pp. 248 – 257.

Anderson K.B., Lockwood S.Y., Martin R.S. & Spence D.M.; (2013) A 3D Printed Fluidic Device that Enables Integrated Features; *Anal. Chem.*, Vol. 85, pp. 5622-5626.

Au A.K., Lee W. & Folch A.; (2008) *Lab Chip*, No. 8, pp.1365-1373.

Boschetto A., Giordano V., Veniali F.; (2012) Modelling micro geometrical profiles in fused deposition process ; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, No. 61, pp. 945–956.

Brandrup J., Immergut E.H. & Grulke E.A.; (1999) *Polymer Handbook* 4<sup>th</sup> Edition; Wiley-Interscience.

Brivio M., Verboo W. & Reinhoudt D.N.; (2006) *Lab. Chip*, No. 6, pp. 329-344.

Chambers R.D. & Spink R.C.H; (1999) *Chem. Commun.*, No. 10, pp. 883-884.

Charpentier J.C.; (2002) The triplet ‘molecular processes-product-process’ engineering: the future of chemical engineering?; *Chem. Eng. Sci.*, No. 57, pp.4667-4690.

Chen G., Yue J. & Yuan Q.; (2008) Gas-Liquid Microreaction Technology: Recent Developments and Future Challenges; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, No. 16, pp. 663-669.

Chevalier B. & Schmidt F.; (2008) Corning microreaction technology, a process intensification solution designed for industrial production, *Chem. Today*, No. 26, pp.2-3.

Ebnesajjad S.; (2013) *Introduction to Fluoropolymers-Materials, Technology and Applications*; William Andrews, Elsevier.

Ehmann K.F., Bourell D., Culpepper M.L. , Hogdson T.J., Kurfess T.R., Madou M., Rajurkar K. & DeVor R.; (2007), *Micromanufacturing-International Assessment of Research and Development*; Springer.

Erkal J.L. , Selimovic A., Gross B.C., Lockwood S.Y., Walton E.L., McNamara S., Martin R.S. & Spence D.M.; (2014) *Lab Chip*, No. 14, pp. 2023-2032.

Fletcher P.D.I., Haswell S.J. & Zhang X.; (2002) *Lab. Chip*, No. 2, pp. 102-112.

Gibson I., Rosen D.W. & Stucker B.; (2010) *Additive Manufacturing Technologies-Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*; Springer.

Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C. & Spence D.M.; (2014) *Anal. Chem.*, Vol. 86, pp. 3240-3253.

Günther A. & Jensen K.F.; (2006) *Lab. chip*, No. 6, pp. 1487-1503.

Hessel V., Hardt S. & Löwe H.; (2004) *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modeling and Reactions*; Wiley-VCH, Weinheim.

Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G.; (2005) Chemical Micro Process Engineering; Wiley-VCH, Weinheim.

Hull C.W.; Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography; US Patent 457533, March 11, 1986.

Jensen K.F.; (2001) Microreaction Engineering-Is small better?; Chem. Eng. Sci., No. 56, pp. 293-303.

Johnston H.S.; (1968) Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species; NSRDS-NBS 20.

Kobayashi J., Mori Y., Okamoto K., Akiyama R., Ueno M., Kitamori T. & Kobayashi S.; (2004) A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions; Science, No. 304, pp.1305-1308.

Kockman N.; (2006) Micro Process Engineering, Advanced Micro & Nanosystems; Wiley-VCH.

Kitson P.J., Rosnes M.H., Sans V., Dragone V. & Cronin L.; (2012) Configurable 3D-printed microfluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, Lab Chip, No. 12, pp. 3267-3271.

Lee W., Lee V., Polio S., Keegan P., Lee J.H., Fisher K., Park J.K. & Yoo S.; (2010) S. Biotechnol. Bioeng, No. 105, pp. 1178-1186.

Lee K.G., Park K.J., Seok S., Shin S., Kin D.H., Park J.Y., Heo Y.S., Lee S.J. & Lee T.J.; (2014) 3D printed modules for integrated microfluidic devices; RSC Adv. , 4-32876.

Legube B., Vel Leitner N.K.; (1993) Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment; Catalysis Today, No. 53, pp. 61-72.

Levenspiel O.; (2002) El minilibro de los reactores químicos; Ed. Reverté.

Levenspiel O.; (2004) Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3ª Edición; Ed. Limusa Wiley.

Lu X., Yang B., Chen J. & Sun R.; (2009) Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process; Journal of Hazardous Materials, No.161, pp. 241-245.

Madou M.J.; (2002) Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization; Boca Raton: CRC, pp. 752.

McMullen J.P. & Jensen K.F.; (2010) Integrated Microreactors for Reaction Automation: New Approaches to Reaction Development; Annu. Rev. Anal. Chem. , Vol. 3, pp. 19-42.

de Mello A.J.; (2006) Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems; Nature 442.

Mitchell M.C., Spikmas V. & de Mello A.J.; (2001) Analyst No. 126, pp. 24-27.

Monzón M.D., Gibson I. , Benítez A.N., Lorenzo L., Hernández P.M., Marrero M.D.; (2013) Process and material behavior modeling for a micro-additive fused deposition; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* , No.67, pp. 2717–2726.

Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B.; (2012) The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Applied Catalysis B.: Environmental* , No. 99, pp. 27-42.

Oyama S.T. & Dhandapani B.; (1995) Kinetics and Mechanisms of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst; *Chemistry Letters*.

Oyama S.T. & Dhandapani B.; (1997) Review: Gas phase ozone decomposition catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* , No. 11, pp. 129-166.

Oyama S.T., Li W. & Gibbs G.V.; (1998) Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst 1; *J. Am. Chem. Soc.*, No. 120, pp. 9041-9046.

Oyama S.T. & Li W.; (1998) Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst 2; *J. Am. Chem. Soc.*, No. 120, pp. 9047-9052.

Oyama S.T.; (2000) Chemical and Catalytic Properties of Ozone; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. 42, No. 3 , pp.279-322.

Pais A.; (2000) Raffiniert ist der Herrgott...Albert Einstein-Eine wissenschaftliche Biographie Spektrum Akademischer Verlag, Heilderberg, Chapters 4 & 5.

PRUSA i3 build manual.

Rayegani F. & Onwubolu G.C.; (2014) Fused deposition modeling (FDM) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (GMDH) and differential evolution (DE).

Roca A., Halasa T.M., Chica A., Cardona S.C., Javier Navarro-Laboulais; Kinetic Analysis of Ozone Gas Decomposition on MnO<sub>2</sub> Catalyst Supported on Alumina. *International Ozone Association 22<sup>nd</sup> World Congress & Exhibition*; Barcelona, June 2015.

Roca A., Halasa T.M., Chica A., Cardona S.C., Javier Navarro-Laboulais; Kinetic Rate Constants Determination of Ozone Gas Decomposition on MnO<sub>2</sub> Catalysts. *7<sup>th</sup> European Meeting on Chemical Industry and Environment*; Tarragona, Spain, June 2015.

Sahoo H.R., Kralj J.G. & Jensen K.F.; (2006) Proc. Of the 10<sup>th</sup> International Conference on Miniaturised Systems for Chemistry and Life Sciences (uTAS 2006); November 5-9, Tokyo ,Japan, pp. 1029-1031.

Sahoo H.R., Kralj J.G. & Jensen K.F.; (2007) *Angew. Chem. Int. Ed.*, No. 46, pp. 5704-5708.

Shallan A.I., Smejkal P., Corban M., Guijt R.M. & Breadmore M.C.; (2014) *Anal. Chem.*, Vol. 86, pp. 3124-3130.

Singamneni S., Roychoudhury A., Diegel O., Huang B.; (2012) Modeling evaluation of curved layer fused deposition; *Journal of Materials Processing Technology*, No. 212, pp. 27-35.

SPIE-Professional. Chuck Hall: Pioneer in Stereolithography; <http://spie.org/x91418.xml>(accessed September 27, 2013).

Symes M.D., Kitson P.J., Yan J., Richmond C.J., Cooper G.J.T., Bowman R.W., Vilbrandt T. & Cronin L.; (2012) Nature Chemistry Vol. 4.

Waldabaur A., Rapp H., Laenge K., Rapp B.E.; (2011) Let there be chiptowards rapid prototyping of microfluidic devices: one-step manufacturing processes; Anal. Methods, No. 3, pp. 2681-2716.

Waldbaur A., Carneiro B., Hettich P., Wihelm E. & Rapp B.E.; (2013) E. Microfluidics and Nanofluidics , No. 15.5, pp. 625-635; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Wohler's Report 2011

Wong K.V. & Hernandez A.; (2012) A review of Additive Manufacturing; International Scholarly Research Network ISRN Mechanical Engineering, Volume 2012, Article ID 208760.

Wörner M.; (2012) Numerical modeling of multiphase flows in microfluidics and micro process engineering: a review of methods and application, Springer-Verlag.

Wirth T.; (2013) Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH.

Vaezi M., Seitz H. & Yang S.; (2013) A review on 3D micro-additive manufacturing technologies, Int. J. Adv. Manuf. Technol., No. 67, pp. 1721-1754.

TCE interview, limited only by your imagination, Ricky Wildman (University of Nottingham) talks to Helen Tunnicliffe about the revolutionary potential of 3D printing, September 2014.

[www.professionalplastics.com](http://www.professionalplastics.com) (Visitada en junio de 2015)

[www.fluorotherm.com](http://www.fluorotherm.com) (Visitada en junio de 2015)

[regrap.me](http://regrap.me) (Visitada en julio de 2015)

[regrap.org](http://regrap.org) (Visitada en julio de 2015)

[www.3Dhubs.com](http://www.3Dhubs.com) (Visitada en julio de 2015)

[www.Imprimalia3D.com](http://www.Imprimalia3D.com) (visitada en junio 2015)

[www.plastic2print.com](http://www.plastic2print.com) (Visitada en julio de 2015)

[www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com) (visitada en junio de 2015)

[www.sakata3d.com](http://www.sakata3d.com) (Visitada en julio de 2015)

# **DOCUMENTO II: PRESUPUESTO**



# Índice

## Documento II: Presupuesto

1. Presupuesto Parcial.....	96
1.1. Preparación del nuevo material.....	96
1.1.1. Preparación del catalizador y del polímero.....	96
1.1.2. Mezcla y extrusión del nuevo material .....	96
1.1.3. Coste de la preparación del nuevo material .....	97
1.2. Preparación de muestra del nuevo material.....	97
1.2.1. Diseño 3D .....	97
1.2.2. Impresión 3D .....	97
1.2.3. Coste de la preparación de muestra del nuevo material.....	98
1.3. Materiales auxiliares .....	98
1.4. Caracterización morfológica el nuevo material .....	98
1.5. Mano de obra.....	99
2. Presupuesto Total .....	100



## 1. Presupuesto Parcial

Previamente a la consignación de costes de cada material y equipo empleado en el presupuesto parcial, se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones que se llevan a cabo a lo largo del documento Presupuesto:

-El precio reflejado de algunos elementos empleados en el presente Trabajo Fin de Grado, que ya se encontraban en el laboratorio y que por tanto no se han adquirido exclusivamente, es el precio de amortización de dichos bienes, considerados como maquinaria (fijando la amortización en un plazo de diez años), teniendo en cuenta para cada bien la cantidad de tiempo que ha sido utilizado. Cada elemento al que se le ha aplicado el coste de amortización se resalta mediante un asterisco.

-En lo relativo a “Gastos generales” debe saberse que se encuentran incluidos conceptos como electricidad, mantenimiento y reparación de equipos, etc.

### 1.1. Preparación del nuevo material

#### 1.1.1. Catalizador y polímero

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
1	u	Filamento ABS, 3mm $\phi$ , 1Kg de ABS	22,75	22,75
1	u	Óxido de Manganeso IV. Paquete 1 Kg, diámetro partículas 10 micras.	80,48	80,48
TOTAL elementos de catalizador y polímero				103,23

#### 1.1.2. Mezcla y extrusión del nuevo material

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
1	u	Filastruder	299,99	299,99
1	u	Boquilla 3 mm	8,00	8,00
1	u	Extrusionadora primaria de doble usillo industrial (*)	387,21	387,21
1	u	Molino convencional (*)	87,53	87,53
TOTAL elementos de mezcla y extrusión del nuevo material				782,73

### 1.1.3. Coste de la preparación del nuevo material

Capítulo	Concepto	Importe (€)
1.1.1.	Catalizador y polímero	103,23
1.1.2.	Mezcla y extrusión del nuevo material	782,73
TOTAL	Preparación del nuevo material	885,96

## 1.2. Preparación de muestra del nuevo material

### 1.2.1. Diseño 3D

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
1	u	3D Slicer	0,00	0,00
1	u	Licencia AutoCAD (*)	128,77	128,77
1	u	Ordenador	487,89	487,89
TOTAL elementos del diseño 3D				616,66

### 1.2.2. Impresión 3D

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
1	u	Impresora PRUSA i3	399,00	399,00
1	u	Boquilla 3mm	8,00	8,00
TOTAL elementos de la impresión 3D				407,00

### 1.2.3. Coste de la preparación de muestra del nuevo material

Capítulo	Concepto	Importe (€)
1.2.1.	Diseño 3D	616,66
1.2.2.	Impresión 3D	407,00
TOTAL	Preparación de muestra del nuevo material	1023,66

### 1.3. Materiales auxiliares

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
1	u	Balanza	11,89	11,89
1	u	Vaso precipitados 500mL	6,28	6,28
1	u	Sierra de arco	7,45	7,45
TOTAL elementos de los materiales auxiliares				25,62

### 1.4. Caracterización morfológica el nuevo material

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Importe (€)
6	h	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). JEOL JSM 6300	13,00	78,00
2	h	Detector de rayos X (EDS/WDS). JEOL JSM 6300	13,00	26,00
TOTAL elementos de la caracterización morfológica del nuevo material				104,00

### 1.5. Mano de obra

<b>Cantidad</b>	<b>Ud</b>	<b>Concepto</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Importe (€)</b>
260	h	Ingeniero Químico	30,00	7.800,00
40	h	Técnico de Laboratorio. Montaje, preparación material y preparación muestra.	20,00	800,00
TOTAL elementos de la mano de obra				8.600,00

## 2. Presupuesto Total

Capítulo	Concepto	Importe (€)
1.1.	Preparación del nuevo material	885,96
1.2.	Preparación de muestra del nuevo material	1.023,66
1.3.	Material auxiliar	25,62
1.4.	Caracterización morfológica del material	104,00
1.5.	Mano de obra	8.600,00
TOTAL		10.639,24

Asciende el Presupuesto anterior a la cantidad expresada de DIEZ MIL SEISCIENTOS TREINTA Y NUEVE EUROS CON VEINTICUATRO CÉNTIMOS.

TOTAL PRESUPUESTO	10.639,24
15% Gastos generales y cargas fiscales	1.595,89
SUMA	12.235,13
21% IVA	2.569,38
PRESUPUESTO TOTAL	14.804,51

Asciende el Presupuesto Total o de Inversión, IVA incluido, a la cantidad expresada de CATORCE MIL OCHOCIENTOS CUATRO EUROS CON CINCUENTA Y UNO CÉNTIMOS.