



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

**Manufactura aditiva de monolitos
hexahelicoidales de Dióxido de titanio**

TESIS

que para optar por el grado de
Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta

I.Q. Mariel Rodríguez Hernández

Tutor principal

Dra. Fabiola Méndez-Arriaga

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Miembros del comité tutor

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

Facultad de Ingeniería, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., mayo, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ALUMNA: MARIEL RODRIGUEZ HERNANDEZ

En respuesta a la solicitud de asignación de jurado, el comité académico del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales ha designado el siguiente sínodo:

Presidente Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Primer vocal Dra. Fabiola Méndez-Arriaga

Segundo vocal Dr. José Israel Bentacourt Reyes

Tercer vocal Dr. Alberto Rosas Aburto

Secretario Dr. Alberto Caballero Ruíz

TUTOR DE TESIS

Dra. Fabiola Méndez-Arriaga

Mis agradecimientos

A Dios por permitirme seguir con fuerza, salud, sueños y con mi familia a mi lado.

A mis padres, Luz María y Raúl que son una fuerza impulsándome día a día y por su su amor incondicional.

*A mi compañero de vida Leonardo Salazar por su amor sincero, que sin su apoyo incondicional el camino para poder lograr éste objetivo hubiese sido muy difícil.
“Gracias mi Flaqui”.*

A mi Jazzi y Kristy que siempre me iluminaron en vida con su presencia y ahora desde el cielo.

A mis padres políticos Araceli y José Antonio por abrirme las puertas de su hogar como una hija, por las horas de ameno tiempo con ustedes, por sus consejos y su gran apoyo en todos los sentidos.

A “Lenguaje del corazón” por darme su tiempo y consejos de vida.

A mi asesora Dra. Fabiola Méndez por su guía, inspiración y confianza.

A mi comité tutor Dra. Rosalba Castañeda y Dr. Miguel Hernández por su apoyo, tiempo y recomendaciones.

A Dr. Israel Betancourt por su increíble apoyo moral y académico.

A la Dr. Gabriela Díaz y Dr. Alberto Caballero por sus excelentes comentarios, sugerencias y tiempo para la mejora del presente trabajo.

A la Dra. Adriana Tejeda y la Dra. Lourdes Soledad por su apoyo en la técnica de Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido, respectivamente.

“A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella y de su comunidad”.

“Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca nacional para estudios de posgrado que se me otorgo con número 1014978, la cual me permitió dedicarme de tiempo completo a mis estudios”.

ÍNDICE

GLOSARIO.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	12
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Problemática medioambiental y contaminantes de preocupación emergente	15
1.2 Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis heterogénea.....	16
1.3 Fotosemiconductor Dióxido de titanio (TiO ₂) y reactores solares.....	17
1.4 TiO ₂ en suspensión vs. TiO ₂ inmovilizado	18
1.5 Manufactura aditiva y Fotocatálisis.....	18
1.6 Modificadores reológicos	19
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	21
CAPÍTULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
3.1 Manufactura aditiva	22
3.1.1 Materiales en la Manufactura aditiva.....	25
3.1.2 Selección de tecnología y proceso de diseño.....	27
3.1.2.1 Topología.....	30
3.1.3 Caracterización genérica de la pieza manufacturada.....	31
3.2 Manufactura aditiva de cerámicos	32
3.2.1 Manufactura aditiva por Láser	34
3.2.1.1 Fotopolimerización en tina (VAT).....	35
3.2.1.2 Fusión de cama de polvo.....	35
3.2.2 Extrusión de material	36
3.2.2.1 Freeze-Form Extrusion	39
3.2.2.2 Ceramic On-Demand Extrusion	39
3.2.2.3 Direct Ink Writing	40
3.2.2.4 Aplicaciones.....	40
3.2.2.5 Comparativa con otras tecnologías.....	42

3.2.3 Post-procesamiento en piezas manufacturadas de cerámicas	42
3.2.3.1 Tratamiento térmico en cerámica	43
3.3 Extrusión de material: Material húmedo cerámico	43
3.3.1 Fuerzas estabilizadoras en una suspensión coloidal cerámica	44
3.3.1.1 Interacción electro-estérica	44
3.3.1.2 Intercambio iónico-aniónico en la capa de Stern	46
3.3.1.3 Puentes de Hidrógeno	46
3.3.2 Polielectrolitos	46
3.3.2.1 Polielectrolitos en forma de cepillo	48
3.3.3 Reología en las suspensiones cerámicas para la manufactura aditiva	49
3.3.3.1 Comportamiento pseudoplástico	49
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
4.1 Valoración y desarrollo del proceso de extrusión de material para la pasta cerámica de TiO ₂	51
4.2 Equipos e instrumentos de manufactura aditiva	53
4.3 Proceso del diseño de la pieza monolítica manufacturada	54
4.4 Conformación de la pasta de TiO ₂ Y TiO ₂ /PAA-NH ₄	55
4.5 Evaluación de los parámetros de manufactura aditiva	56
4.5.1 Parámetros de manufactura para la pasta de composición TiO ₂ /H ₂ O	56
4.4.2 Parámetros de manufactura para la pasta de composición TiO ₂ /PAA-NH ₄	57
4.6 Postproceso: Tratamiento térmico	58
4.7 Pruebas de esfuerzo de compresión	58
4.8 Técnicas de caracterización: DRX Y SEM	59
CAPÍTULO 5 RESULTADOS	60
5.1 Diseño hexahelicoidal y su optimización topológica	60
5.2 Composición y comportamiento de la pasta de TiO ₂ y TiO ₂ /PAA-NH ₄	65
5.3 Efecto de la relación de flujo de depósito/velocidad del cabezal	71
5.4 Tratamiento térmico y pruebas de compresión	76
5.5 Caracterización de la pieza monolítica manufacturada a través de DRX Y SEM	81
5.6 Proyección de los monolitos manufacturados para su uso en aplicaciones fotocatalíticas	85
5.7 Discusión	87
CONCLUSIONES	91
REFERENCIAS	92

ANEXO A.....	98
ANEXO B.....	99
ANEXO C.....	100

GLOSARIO

3DGP	3D Gel Printing	Impresión 3D en gel
ABEF	Aqueous Based Extrusion Fabrication	Fabricación extruida base acuosa
AOP	Advanced Oxidation Process	Proceso de oxidación avanzada
BJ	Binder Jetting	Inyección de aglutinante
CAD	Computer Aided Desing	Diseño asistido por ordenador
	Computer Aided Manufacturing of	Fabricación asistida por computadora de
CAM-LEM	Lamination Engineering Materials	materiales de ingeniería de laminación
CODE	Ceramic On-Demand Extrusion	Extrusión de cerámica sobre demanda
CSL	Ceramic stereolithography	Estereolitografía de cerámica
DfAM	Design for Additive Manufacturing	Diseño para la manufactura aditiva
DFM	Design for manufacture and assembly	Diseño para la manufactura y ensamble
DIP	Direct Inkjet Printing	Impresión de inyección de tinta directa
DIW	Direct Ink Writing	Escritura de tinta directa
DLP	Digital light Projection	Proyección de luz digital
dLS/diS	Direct/indirect Laser Sintering	Sinterización por láser directa/indirecta
FDC	Fused Deposition of Ceramics	Depósito fundido de cerámica
FEF	Freeze-Form Extrusion	Extrusión de forma congelada
FEF	Free-Form Extrusion	Extrusión de forma libre
JM	Jetting Material	Material inyectado
LENS	Laser engineered net shaping	Modelado de redes de ingeniería láser
	Lithografy based Ceramic	Fabricación de cerámica basada en
LCM	Manufacturing	litografía
MJS	Multiphase Jet Solidification	Solidificación multifásico por chorro
	Extrusion-Based AM Using	Fabricación aditiva basada en extrusión
PHASE*	Photoinitiated Polymerisation	mediante polimerización fotoiniciada
PLS	Projection-based stereolithography	Estereolitografía por proyección
RC	Robocasting	Robocasting
SLM	Selective Laser Melting	Fundición selectiva laser
SLS	Selective Laser Sintering	Sinterización selectiva laser
	Self-Propagating Photopolymer	Guías de ondas de fotopolímero
SPPW	Waveguide	autopropagantes
SSL	Scanning-based stereolithography	Estereolitografía por escaneo
T3DP	Thermoplastic 3D Printing	Impresión 3D termoplástica
ZPP	Two-Photon Photopolymeration	Fotopolimerización por dos fotones

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Objetivos medioambientales propuestos por la ONU para el desarrollo sostenible en el año 2030.....	15
Figura.1.2 a) Nanotitania estructurada (Elkoro and Casanova, 2018), b) Manufactura aditiva de arquitecturas celulares mesoporosas jerárquicas de TiO ₂ , c) Estructuras periódicas de ZnO (Tubío, 2016) y d) Monolitos de Au/TiO ₂ (Elkoro et al., 2019).	20
Figura 3.1 Descripción general del principio de funcionamiento de la manufactura aditiva (Srivatsan et al., 2016).	22
Figura 3.2 Industrias que utilizan la tecnología de manufactura aditiva. Información obtenida a partir de una encuesta a 175 empresas que ejemplifica a más de 100,000 clientes y usuarios (Datos tomados del Informe Wohlers 2018 (Zhang et al., 2021).	24
Figura 3.3. Categorización de los procesos de la manufactura aditiva según tipo de material que se utiliza. Esquemas de los procesos tomados de (Zhang et al., 2021).	26
Figura 3.4 Pasos del proceso de creación de una pieza hecha a través de manufactura aditiva (2016; Gibson et al., 2010; Sofiane Guessasma, 2015; Srivatsan et al., 2016).	27
Figura 3.5 Pasos fundamentales a desarrollar en el proceso de diseño (Wiberg et al., 2019).....	28
Figura 3.6 Rentabilidad para prototipos y series a pequeña escala de los procesos de CIM vs MA (Homa and Schwentenwein, 2015)	33
Figura 3.7 Técnicas de manufactura aditiva aplicadas a materiales cerámicos (Lakhdar et al., 2021). Ver Glosario.....	34
Figura 3.8 Clasificación de LAM. Esquema modificado de (Pfeiffer et al., 2021).	34
Figura 3.9 Esquemas de los procesos pertenecientes a LAM a) VAT y b) PBF, tomados de (Pfeiffer et al., 2021; Woesz, 2008).	36
Figura 3.10 Esquema general del proceso de extrusión de material. Esquema modificado de (Gibson et al., 2010).	37
Figura 3.11 Esquema del proceso de construcción de piezas a través de CODE.(Li et al., 2018).....	39
Figura 3.12 A) Pieza manufacturada con FDM, a) HA con PLA b) PLA puro (Corcione et al., 2019) y B) Monolito manufacturado de zeolita y carbón activado con dimensiones de 30 × 30 × 43 mm ³ (Regufe et al., 2019).	41
Figura 3.13 Diagrama esquemático que ilustra las interacciones entre partículas para los tres tipos principales de materiales húmedos cerámicos en la DIW: suspensiones coloidales, hidrogel y organogel.	44
Figura 3.14 Modelo del punto de cero carga.....	45
Figura 3.15 Esquema de algunas estructuras moleculares de los polielectrolitos a) homopolímero b) copolímero al azar b) copolímero en bloque y d) copolímero ramificado, donde A = unidad de anclaje de la partícula y B y C) unidades solubles (Marco-Buj, 1998).	47
Figura 3.16 Estructura química del a) poli(ácido acrílico) (PAA) y b) poliacrilato de amonio (PAA-NH ₄).	48
Figura 3.17 Esquema de las capas de polímero injertado en a) configuración de "torta" b) configuración de "hongo" (derecha, fila superior) y c) configuración de "cepillo".....	48
Figura 3.18 Esquema de cepillos de polielectrolitos planos y esféricos: Las cadenas largas de polielectrolitos se fijan densamente a una superficie plana o curva. La concentración de iones dentro de la capa del cepillo puede ser marcadamente diferente de la concentración de iones afuera.....	49
Figura 3.19 Materiales viscosos: newtoniano (negro), pseudoplástico (verde), dilatante (rojo), plástico de Bingham (azul) y plástico no lineal (púrpura). a) esfuerzo cortante vs tasa de cizallamiento. b) viscosidad aparente frente a tasa de cizallamiento (del-Mazo-Barbara and Ginebra, 2021).	50

Figura 4.1 Diagrama de flujo de las principales dificultades técnicas observadas en el desarrollo del proceso de extrusión.	51
Figura 4.2 Pasos críticos en la evolución del proceso de extrusión para el sistema de manufactura aditiva adaptado, haciendo uso de pasta cerámica de TiO ₂	52
Figura 4.3 Sistema de manufactura aditiva adaptado para el desarrollo y evaluación del proceso de extrusión de TiO ₂ . Esquema modificado de (Mendez-Arriaga et al., 2019).	54
Figura 4.4. Pasos realizados para el proceso de diseño de la pieza monolítica a manufacturar.	55
Figura 5.1 a) Pieza manufactura con puentes depositados bandeados b ₁) Diseño CAD de modelo preliminar tipo panel b ₂) Pieza manufacturada de diseño tipo panel con aumento de diámetro en el filamento depositado, ocasionado por el doble paso de trayectoria de manufactura c ₁) Trayecto de depósito y pieza manufacturada de geometría hexa-“M” con menor número de soporte en diseño c ₂) Trayecto de depósito y pieza manufacturada de geometría hexa-“M” donde se optimiza la trayectoria y se realiza un aumento de soportes.	61
Figura 5.2 Pruebas preliminares de manufactura con geometría hexa- “M” evaluando diferente relación flujo-velocidad de manufactura, vista superior y lateral.	62
Figura 5.3 Evolución del diseño CAD de hexagonal-hueca a hexahelicoidal en Fusion 360.	62
Figura 5.4 a) Trayectoria en código G generada por el Software gratuito Slic3r b) Trayectoria en código G optimizada manualmente.	63
Figura 5.5 Monolito manufacturado hexahelicoidal a) Descripción de los 4 pasos de rotación, vista lateral. b) Vista superior del monolito, numero de hélices y trayectoria tipo soporte circular (circulo punteado azul) . Ambos casos con capa exterior bandeada.	64
Figura 5.6 Monolito manufacturado hexahelicoidal vista lateral, donde se observa capas depositadas con poco soporte, y vista superior. *Las flechas indican el desplazamiento en trayectoria necesario para mejorar el soporte.	64
Figura 5.7 Trayectorias de manufactura vista en CN corrector a) 4 pasos de rotación de hélices b) 6 pasos de rotación de hélice c) 6 pasos de rotación de hélices sin soporte (circulo medio).	65
Figura 5.8 a) Diseño preliminar tipo panel. Pieza manufacturada a las composiciones b) 45% m/v y c) 50% de TiO ₂ de carga sólida.	66
Figura 5.9 Piezas manufacturadas hexahelicoidales a la composición de carga sólida de TiO ₂ a: a) 48 % b) 49% c) 50 % y d) 51% m/v.	66
Figura 5.10 Observaciones de la fluidez de la pasta a 3, 4 y 5% v/v de NaOH con distintas cantidades de PAA-NH ₄	68
Figura 5.11 a) Pasta de TiO ₂ /PAA-NH ₄ a sus diferentes composiciones y b) evaluación en el proceso de manufactura a las composiciones b ₁) 1.5 y b ₂) 2.5 % de PAA-NH ₄	68
Figura 5.12 Descripción de la interacción del PAA-NH ₄ /H ₂ O con la superficie de partícula de TiO ₂ a través de hipótesis formulada, donde se describen las posibles interacciones electrostáticas a través de la teoría que Grahame propone. *IH _p y oHp, plano interior de Helmholtz y plano exterior de Helmholtz, respectivamente*.	70
Figura 5.13 Diferentes muestras de piezas manufacturadas de TiO ₂ a diferentes tiempos de manufactura.	71
Figura 5.14 Fenómenos reológicos que presentan la pasta de TiO ₂ /PAA-NH ₄ a) Dilatación en boquilla de 0.4 mm b) “Efecto curling “presente en boquilla de 0.4 mm c) Boquilla de 1.0 mm sin “efecto curling”.	72
Figura 5.15 Vista superior de piezas manufacturadas evaluando la relación de tamaño de boquilla con la altura de capa de depósito en piezas manufacturadas. a) 0.4 mm con 0.35 mm b) 0.6 mm con 0.55 mm c) 0.8 con 0.75 mm y d) 1mm con 0.95.	72
Figura 5.16 Derivaciones en la pieza manufacturada al modificar el tamaño de boquilla (↻) y altura de depósito a) ↻ 0.6 y 0.8 mm a ↑0.75 mm y b) ↻ 0.5, 0.6 y 0.8 mm a ↑0.95 mm.	73

Figura 5.17 Evaluación y resultados de la manufactura de las piezas monolíticas aplicando los siguientes flujos de depósito 0.57, 0.67, 0.77 y 0.87 mL·min ⁻¹ con una velocidad del cabezal constante de 140-216 mm·s ⁻¹ .	75
Figura 5.18 Fotografías a través de un microscopio óptico de los monolitos manufacturados de TiO ₂ con post-procesamiento térmico a) TiO ₂ b) TiO ₂ /PAA-NH ₄ .	80
Figura 5.19 Piezas monolíticas manufacturadas a 6 y 9 pasos de rotación, a) con soporte y b) sin soporte. a _m = altura de monolito.	81
Figura 5.20 Imágenes comparativas del modelo CAD de diseño hexahelicoidal y el monolito manufacturado de TiO ₂ con post-procesamiento.	81
Figura 5.21 Difractogramas de los monolitos manufacturados de a) TiO ₂ /H ₂ O y b) TiO ₂ /PAA-NH ₄ . Muestras tomadas posteriormente a la aplicación del tratamiento térmico. Análisis realizado a través del método de polvo.	82
Figura 5.22 Micrografías SEM a) 50.00 KX / 100nm b) 75.00 KX /200 nm de las piezas monolíticas manufacturadas de TiO ₂ y TiO ₂ / PAA-NH ₄ posterior a postratamiento térmico.	84
Figura 5.23 Histogramas de distribución de longitud de partícula de las muestras de a) TiO ₂ y TiO ₂ / PAA-NH ₄ .	84
Figura 5.24 Micrografías las piezas monolíticas manufacturadas de TiO ₂ y TiO ₂ / PAA-NH ₄ posterior a postratamiento térmico a 5.00 K con 400 nm de rango de medida.	85
Figura 5.25 Pieza monolítica manufacturada con diseño hexahelicoidal a) expuesta a un haz de luz y b) dentro de un tubo de cuarzo con 12 piezas en su interior (área irradiada total 600 cm ²).	87
Figura 5.26 Piezas manufacturadas de resina fotosensible con TiO ₂ de tipo red estructural con diferente porcentaje de porosidad a) pieza verde y b) pieza sinterizada (Guo et al., 2019).	88
Figura 5.27 Discos manufacturados de PLA y PLA/TiO ₂ a través de proceso de extrusión y sus respectivas micrografías (SEM). a) Disco PLA; b) Disco PLA/TiO ₂ ; c) Micrografía de la superficie del disco PLA y d) su sección transversal; e) Micrografía de la superficie del disco PLA/TiO ₂ y f) su sección transversal.	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Categorías de procesos de manufactura aditiva según lo descrito por la norma ISO /ASTM 52900:2021 (ISO, 2021; Zhang et al., 2021).	23
Tabla 3.2 Etapas principales que constituyen a la DfAM y algunas herramientas computacionales de apoyo (Alfaify et al., 2020; Taborda et al., 2021):	29
Tabla 3.3 Descripción general de las tecnologías de extrusión de materiales que se han utilizado para dar forma a cerámicas avanzadas.	38
Tabla 3.4 Habilidades y usos de los polielectrolitos (Stuart et al., 2005).	46
Tabla 4.1 Datos evaluados de flujo, velocidad del cabezal y tiempo de manufactura.	57
Tabla 4.2 Flujos de depósitos a una sola velocidad máxima aplicada. Seleccionando la boquilla de tamaño 0.8 mm y evaluando la manufactura de geometría hexahelicoidal con y sin soporte.	57
Tabla 4.3 Descripción de las características de las piezas monolíticas manufacturadas que se evaluaron para la prueba de resistencia de compresión.	59
Tabla 5.1 Parámetros seleccionados para la manufactura de piezas hexahelicoidales con las pastas de TiO ₂ y TiO ₂ /PAA-NH ₄ .	75
Tabla 5.2 Porcentaje de reducción de dimensiones del monolito manufacturado posterior al tratamiento térmico.	80
Tabla 5.3 Parámetros de red promedio, su desviación estándar y porcentaje de error en comparativa con las hojas de dato para las fases rutilo y anatasa presentes en las muestras de las piezas monolíticas manufacturadas de TiO ₂ y TiO ₂ /PAA-NH ₄ con postproceso.	82

Tabla 5.4 Resultados del análisis semicuantitativo para la cuantificación de las fases del TiO_2 de las piezas manufacturadas con postratamiento térmico..... 83

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 4.1 Curva de calentamiento de la rampa térmica.	58
Gráfica 5.1 Variación del pH respecto a la cantidad del PAA- NH_4 , en una solución acuosa con contenido de 5% v/v de NaOH.	69
Gráfica 5.2 Comparación del esfuerzo de compresión resultante para piezas manufacturadas con a) con TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ b) Con y sin soporte. *Ambas Gráficas se mantienen con el mismo intervalo * ..	77
Gráfica 5.3 Esfuerzos de compresión soportados para piezas con y sin soporte para los monolitos post-procesamiento térmico con diseño hexahelicoidal.	78
Gráfica 5.4 Dimensiones finales a) diámetro y b) altura de las piezas monolíticas manufacturadas a temperatura ambiente y con tratamiento térmico. Visualización del efecto de dilatación que proporciona el PAA- NH_4 en la mezcla.	79

RESUMEN

La crisis medioambiental derivada de las actividades antropogénicas y reflejada en los altos niveles de contaminación en cuerpos de agua, ha motivado a amplios sectores técnicos y científicos a buscar soluciones que logren mitigar y desacelerar el deterioro de las fuentes primarias de abastecimiento de agua que proveen amplios sectores poblacionales en todo el mundo.

Procesos tales como los de oxidación avanzada con el empleo de la energía solar y materiales semiconductores catalíticos como el dióxido de titanio (TiO_2), han demostrado ser una alternativa sustentable para el tratamiento de efluentes contaminados con sustancias altamente recalcitrantes. El estado natural sólido pulverizado del catalizador TiO_2 , usualmente utilizado, forma una suspensión cuando entra en contacto con el cuerpo de agua que al ser expuesta a la energía solar promueven las reacciones fotocatalíticas. El evidente proceso de separación del TiO_2 , una vez logrado el objetivo de la degradación de los compuestos contaminantes del efluente tratado, hace impráctico hasta el día de hoy la aplicación de esta tecnología pese a sus notables eficiencias. Por otra parte, el reciente avance y desarrollo de las tecnologías para la creación de piezas o materiales sólidos estructurados mediante métodos como la manufactura aditiva, aparece de forma novedosa como una herramienta para la creación de monolitos con propiedades semiconductoras y fotocatalíticas con propósitos ambientales como el tratamiento de agua de forma sustentable.

Este trabajo de investigación pretende contribuir con el estudio de los parámetros involucrados, limitaciones del diseño y el desarrollo que conlleva la aplicación de la manufactura aditiva usando el proceso de “extrusión de material” para la elaboración de un monolito del semiconductor TiO_2 , así como el estudio del efecto que provoca la presencia del dispersante poliácido acrílico de amonio (PAA- NH_4) en la conformación del material y los cambios técnicos en el proceso de manufactura que éste provoca.

En particular, se logró la obtención de monolitos de TiO_2 con un 49% de carga sólida con una geometría hexahelicoidal previamente diseñada, la cual es favorable para la activación de la máxima superficie fotocatalítica, ésta fue posteriormente sometida a un tratamiento térmico de 350°C a través de un cronograma de temperatura. Logrando una resistencia máxima de compresión de 299.2 KPa y un área superficial macroscópica de 50 cm^2 manteniendo una relación de fases cristalinas anatasa:rutilo de 82.9:17.2%. El empleo de PAA- NH_4 , con previo ajuste de pH alcalino, logró crear distintas consistencias en su mezcla con TiO_2 y agua desionizada. En esas condiciones, la pieza final soportó hasta 166.5 KPa de compresión mecánica incrementando su área superficial macroscópica hasta 52 cm^2 y observándose una ligera mayor formación de la fase anatasa (84.4%).

Los anteriores resultados ayudan a comprender el efecto de la presencia de un agente dispersante en el desarrollo de la manufactura aditiva con material semiconductor en polvo con el objeto crear lechos monolíticos fotocatalíticos que no requieran una posterior recuperación y a la vez, estos lechos sean capaces de ser reutilizados de forma duradera para su uso fotoreactores solares.

ABSTRACT

The current environmental crisis resultant from anthropogenic activities brings consequence high levels of contamination in bodies of water. This has motivated to scientific and other technical sectors to search for solutions to mitigate and decrease the deterioration of the primary sources of water supply, which are used as a water principal providers of a lot of populations or communities around the world.

Processes such as advanced oxidation using the use of solar energy and catalytic semiconductor materials such as titanium dioxide (TiO_2) have proven to be a sustainable alternatives for the treatment of effluents contaminated with highly recalcitrant substances.

The pulverized solid natural state of the TiO_2 catalyst forms a suspension when it interacts with the water body, then is exposed to solar energy to promote the photocatalytic reactions. The evident separation process of TiO_2 , once the objective of the degradation of the polluting compounds of the treated effluent has been achieved, makes the application of this technology impractical until today, despite its notable efficiencies. On the other hand, the recent advance and development of technologies for the formation of parts or structured solid materials through methods such as additive manufacturing appears as a new tool for the creation of monoliths with semiconductor and photocatalytic properties for environmental purposes such as sustainable water treatment.

The research work proposes to contribute to the study of parameters and limitations that involved the design and manufacturing with an additive manufacture using extrusion process for the elaboration of a monolith composed of TiO_2 and the effect caused by the presence of the ammonium polyacrylate dispersant (PAA-NH_4) was evaluated in the paste development, as well as its technical printing changes that promote.

In particular, TiO_2 monoliths with 49% solid charge and a previously designed hexahelical geometry were obtained, which is favorable for the activation of the maximum photocatalytic surface, subsequently, it applied a thermal treatment of 350°C through a temperature schedule achieving a maximum compressive strength of 299.2 KPa and a macroscopic surface area of 50 cm^2 maintaining anatase:rutile crystalline phase ratio of 82.9:17.2%. The use of PAA-NH_4 , after adjusting the alkaline pH, accomplish to creates different consistencies in its mixture with TiO_2 and deionized water. Under these conditions, the final piece withstood up to 166.5 KPa of mechanical compression, increasing its macroscopic surface area up to 52 cm^2 and observing a slightly higher formation of the anatase phase (84.4%).

The previous results help to understand the effect of the presence of dispersant agent for applying additive manufacturing technology using a semiconductor powder material, taking as objective to create photocatalytic monolithic beds which must not needed a post-recovery and at the same time, these beds are capable of being reused in a lasting way for its using in a solar photoreactors.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática medioambiental y contaminantes de preocupación emergente

Dentro de los objetivos de desarrollo sostenible de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) para el año 2030, ha sido muy clara la expresión sobre la necesidad de fomentar la prosperidad para el planeta y las personas dada la proximidad de un colapso medioambiental a consecuencia del calentamiento global, la escasez y poca disponibilidad de agua, así como de energía segura y sostenible ver *la Fig. 1.1*.



Figura 1.1 Objetivos medioambientales propuestos por la ONU para el desarrollo sostenible en el año 2030.

En el rubro del recurso hídrico, se desea garantizar para el año 2030 la disponibilidad y ordenación sostenible en el tema relacionado a la obtención de *Agua Limpia y Saneamiento para todos*, así como con el de la *Vida Bajo el Agua*; asimismo, garantizar que se conserven y utilicen de forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos. Sin embargo, para lograr estos objetivos a nivel mundial es necesario indagar con profundidad las problemáticas inherentes en dichos rubros y que hoy en día siguen latentes sin contar con soluciones tecnológicas que les hagan frente. Uno de estos problemas, se relaciona a la contaminación de acuíferos, en particular de contaminantes de preocupación emergente.

Por ejemplo, sustancias contaminantes que contienen ingredientes farmacéuticos activos (IFA) que se introducen al medioambiente de diversas formas. Este tipo de sustancias se encuentran presentes en gran cantidad contaminando ríos, aguas subterráneas y mares, los cuales afectan directamente al ecosistema marino y al ser humano, convirtiéndose en un riesgo

para la salud mundial, ya que se han relacionado con el creciente problema de la resistencia a los antimicrobianos (RAM) y al aumento de superbacterias resistentes a los antibióticos. Los IFA tienen varias formas de llegar al medio ambiente. Por ejemplo:

1. A través de su uso y excreción por parte de consumidores humanos y animales,
2. Por eliminación inadecuada de medicamentos no utilizados o vencidos, y
3. A través de las aguas residuales contaminadas con IFAs que descargan las plantas farmacéuticas (Rhone, 2020).

Un estudio elaborado por Wilkinson y más de 123 colaboradores (Wilkinson, 2022), concluye que la presencia de los IFAs en el medio ambiente de forma global puede representar un riesgo tanto para la ecología acuática como para el incremento en la RAM y puede poner en riesgo el logro de los objetivos de ONU. Se llegó a esta conclusión a través de analizar las concentraciones de 61 IFAs en 104 países, revelando que éstos se encuentran presentes en los ríos de todos los continentes, donde los 3 países con mayor concentración son Pakistán, Bolivia y Etiopía. México se posicionó en el lugar 61. Además, reportaron que los IFAs detectados en todos los continentes son la cafeína, nicotina, paracetamol y la cotinina. También reportan que los contaminantes con las concentraciones más altas fueron el paracetamol, cafeína, metformina, fexofenadina, sulfametoxazol (antimicrobiano), metronidazol (antimicrobiano) y gabapentina (Wilkinson, 2022).

1.2 Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis heterogénea

Algunas alternativas comunes para abordar las aguas residuales contaminadas con IFAs son la oxidación térmica, los procesos de oxidación avanzada (POAs), el carbón activado, la ozonación, entre otras. En particular, los POAs se caracterizan por ser procesos con la capacidad de explotar la alta reactividad de los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) para iniciar reacciones redox logrando eficiencias de eliminación y mineralización elevadas. Los POAs son efectivos para la eliminación de contaminantes orgánicos, debido a la no selectividad del $\bullet\text{OH}$ y la generación de diversas especies reactivas de oxígeno, como $\text{O}_2\bullet^-$, O_2 , y $\text{HO}_2\bullet$ para lograr la mineralización completa. Dentro de los POAs, existen distintos métodos para la producción de estas especies oxidantes, tal como: fotólisis UV/ H_2O_2 , electrocatálisis, la reacción de Fenton, sonólisis, fotocátalisis, etc.

La fotocátalisis, es un proceso en el que su principal fuerza impulsora consiste en la absorción de energía fotónica igual o mayor a la brecha de energía del material catalítico. Su activación puede lograrse a través de la exposición al espectro solar, haciendo que sea una tecnología más amigable con el medio ambiente. La fotocátalisis ha demostrado ser viable en el tratamiento de efluentes contaminados, pero también para la generación de hidrógeno (H_2) a partir de la disociación del agua, siendo a su vez una alternativa y vía de solución en el área energética. De manera general, la fotocátalisis se puede dividir en dos vertientes: la homogénea y la heterogénea, ésta última básicamente se desarrolla en cuatro pasos generales (deLasa, Serrano, & Salaices, 2005; Linsebigler, Lu, & Yates, 1995):

- i) Creación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) a través de absorción de fotones que tienen valores de energía superiores a la banda prohibida de semiconductores para excitar electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).
- ii) Interacción de los pares (e^-/h^+) con el sustrato adsorbido, agua, OH^- y O_2 .
- iii) Evolución de reacciones de foto-oxidación y foto-reducción en agentes adsorbidos para la creación dos principales agentes oxidantes: $\text{OH}\cdot$ y H_2O_2 .
- iv) Interacción de agentes oxidantes con las moléculas contaminantes adsorbidas promoviendo su degradación a un producto intermediario o a su mineralización

El material fotocatalizador requiere tener una elevada área irradiada, una buena interacción entre su superficie y los fotones para promover la generación de pares (e^-/h^+), estabilidad química, respuesta inalterable después de varios ciclos de uso, facilidad para su recuperación y reciclaje, etc. En cuanto a su activación con el espectro solar es deseable que el fotosemiconductor tenga la capacidad de absorber en el espectro visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) como lo es el caso de fotocatalizadores como Bi_2O_3 ($\lambda_{\text{abs}} = 443 \text{ nm}$), WO_3 ($\lambda_{\text{abs}} = 443 \text{ nm}$), CeO_2 ($\lambda_{\text{abs}} = 422 \text{ nm}$), Cu_2O ($\lambda_{\text{abs}} = 564\text{-}620 \text{ nm}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{abs}} = 539 \text{ nm}$) etc.

1.3 Fotosemiconductor Dióxido de titanio (TiO_2) y reactores solares

Amplios estudios previos han demostrado que el fotocatalizador por excelencia para aplicaciones de remediación ambiental es el dióxido de titanio (TiO_2), aún pesar de que absorbe mayoritariamente energía en la región ultravioleta (3-4% de la energía solar que llega a la superficie terrestre) y tiene una indeseable alta tasa de recombinación de pares (e^-/h^+). Esto a causa de su relativo gran rendimiento, alta estabilidad química en amplios rangos de pH, gran abundancia y bajo costo.

En cuanto a la implementación de la fotocatalisis heterogénea solar, se logra a través del uso de fotoreactores que ofrecen mejor recepción del espectro solar, entre los comunes se encuentran los llamados colectores cilindroparabólicos, colectores no concentradores o los colectores parabólicos compuestos (CPC) que son mayormente preferidos a nivel laboratorio y a escala planta piloto.

Los fotoreactores son equipos que están conectados comúnmente a un sistema de recirculación, en el cual fluye una solución acuosa con el contaminante y con un fotocatalizador en estado suspendido. En el caso de la producción de H_2 el proceso es similar, a diferencia que dentro de la solución acuosa hay agentes de sacrificio y el sistema es hermético. Es importante recalcar que las paredes del reactor deben ser capaces de transmitir la radiación solar, por lo que los materiales deben ser transparentes, tales como los polímeros fluorados y acrílicos, varios tipos de vidrio, así como, el cuarzo que tiene una excelente transmitancia UV.

Cabe mencionar que existen complicaciones convencionales en el funcionamiento de un fotoreactor, como son: mantener contacto con el reactivo y el fotocatalizador, los patrones de flujo, la mezcla, la transferencia de masa, el control de la temperatura y hacer que la

distribución de la luz solar dentro del reactor sea uniforme. Un aspecto adicional que limita la eficiencia del reactor fotocatalítico es el llamado problema de "ensuciamiento", producido por el fotocatalizador adherido a las superficies del reactor cuando éste es usado en suspensión. Por ejemplo, la adhesión de unos pocos polvos de TiO_2 en las paredes del reactor puede producir una reducción importante del flujo de radiación que ingresa al reactor fotocatalítico (Spasiano, Marotta, Malato, Fernandez-Ibanez, & Di Somma, 2015). **Es por lo anterior y por la dificultad de recuperación y reuso del fotocatalizador en suspensión, que la fotocatalisis heterogénea no es una tecnología aplicada a gran escala hoy en día.**

1.4 TiO_2 en suspensión vs. TiO_2 inmovilizado

El uso de un fotocatalizador inmovilizado excluye la necesidad de adicionar operaciones unitarias dirigidas a la separación del fotocatalizador en el seno del medio acuoso, reflejándose en ahorros de costos operativos y de mantenimiento durante su aplicación. Los esfuerzos de la comunidad científica se han direccionado en lograr la inmovilización del fotocatalizador a través de su fijación sobre una superficie inerte con técnicas como, el recubrimiento por inmersión a partir de suspensión, recubrimiento por pulverización, pulverización catódica o pulsación por láser, métodos relacionados con sol-gel, depósito electroforética, etc., y probando diferentes tipos de sustratos; por ejemplo, perlas de vidrio, tubos o fibra de vidrio, cuarzo, acero inoxidable, aluminio, carbón activado y sílice (Hosseini, Borghei, Vossoughi, & Taghavinia, 2007).

Existe una forma innovadora y aún poco explorada para lograr inmovilizar el material fotocatalítico y es por medio de su transformación en piezas monolíticas que mejoran la transferencia de masa y recepción de energía al interior del reactor (Méndez-Arriaga et al., 2019). Tal como se menciona en algunos trabajos publicados recientemente, la manufactura de monolitos reactivos tiene ventajas como, la maximización de su superficie e interacción de la luz mejorando significativamente la actividad fotocatalítica (Elkoro & Casanova, 2018), alta relación superficie-volumen y porosidad (C. R. Tubío et al., 2016) resultando en un aumento de área superficial activa (Viskadorakis, Sevastaki, & Kenanakis, 2018), reciclaje del fotocatalizador hasta en diez ciclos consecutivos (Díaz-Marta & Tubío, 2017; Elkoro, Soler, Llorca, & Casanova, 2019). Cada uno de los estudios anteriores consiguieron la creación de estos monolitos a partir del uso del proceso de extrusión de material, perteneciente a la tecnología de la Manufactura Aditiva.

1.5 Manufactura aditiva y Fotocatálisis

El estudio de la Manufactura Aditiva (MA) no es de sorprender ante este tipo de aplicación, dado que esta tecnología al ser un proceso en el que la fabricación de componentes se realiza a través del depósito de material capa por capa sobre una base/ sustrato o sin él, le permite que la pieza final pueda tener una alta complejidad en su forma y una personalización, consiguiendo que se pueda adaptar a los requisitos de mejora para un monolito fotocatalítico,

es decir, que contenga una forma específica beneficiosa para la captación de luz y una buena transferencia hidráulica de masa dentro del fotoreactor.

Conociendo los beneficios que se pueden conseguir ante la aplicación fotocatalítica en cualquiera de sus áreas de aplicación, resulta conveniente estudiar las ventajas y desventajas que puede llegar a tener el proceso de manufactura aditiva de un fotocatalizador partiendo de que este debe mantener, en la medida de lo posible, sus propiedades químicas sin alteración significativa (pureza, fases cristalinas y capacidad de adsorción para la evolución de las reacciones oxido-reducción). Razón por la cual se prefiere hacer uso del proceso de extrusión de material, para la fabricación de monolitos fotocatalíticos.

Uno de las técnicas del proceso de extrusión de material es *Direct Ink Writing* (DIW, por sus siglas en inglés de), **“proceso que se tomó como referencia de estudio y con semejanza en las características del proceso que se desarrolló en el presente trabajo”**, ya que este consiste en ser un proceso amigable ante las restricciones antes mencionadas, debido a que se desarrolla a temperatura ambiente (promoviendo la permanencia de la cristalinidad necesaria del material) y evita el uso excesivo de agentes orgánicos adicionales (evitando el envenenamiento del fotocatalizador).

1.6 Modificadores reológicos

La DIW surgió principalmente para la creación de piezas de alta carga sólida de cerámica, razón por la cual hace uso de suspensiones coloidales o pastas para el depósito capa por capa, por ello, conocer su comportamiento reológico (fluidez, homogeneidad, comportamiento pseudoplástico, etc.) es un factor muy importante, ya que dichas propiedades reológicas deben ser adecuadas para permitir fluir la pasta desde un pequeño orificio y mantener su forma posteriormente. De hecho, es común el uso de aditivos orgánicos (<2 vol. % o ≤ 1 wt.%) como modificadores reológicos que permiten ajustar las fuerzas de interacción entre partículas por mecanismos electrostáticos, estéricos o electrostéricos para mejorar las condiciones en el proceso de manufactura.

Por ejemplo, trabajos reportados para aplicaciones fotocatalíticas han hecho uso de aglutinantes o dispersantes tales como polivinil-pirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), etilenglicol (EG), trietanolamina, (TEA), ácido poliacrílico (PAA), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), polietilenimina (PEE), etanolamina (ELM) y han logrado mantener la actividad fotocatalítica en los monolitos manufacturados (**Fig. 1.2**). No obstante, en cada uno de los trabajos anteriores presentados en la **Fig. 1.2** se puede observar que las piezas manufacturadas, en cuanto a su diseño geométrico, limitan su aplicación fotocatalítica efectiva al crear manufacturadas tridimensionales con poca recepción de luz debido a que presentan paredes sólidas externas y sin cavidades, que evitan el traspaso de la luz a la zona interna de mayor área superficial.

Otro aspecto poco abordado en estos trabajos presentados es la mejora en la capacidad en resistencia mecánica de los monolitos manufacturados, propiedad importante que promueve la integridad y entereza de su estructura para su aplicación en fotorreactores de mayor tamaño o planta piloto. Además, no hay que perder de vista que es deseable que la fotocatalisis incentive la mejora medioambiental en condiciones técnicas reproducibles, rentables y seguras.

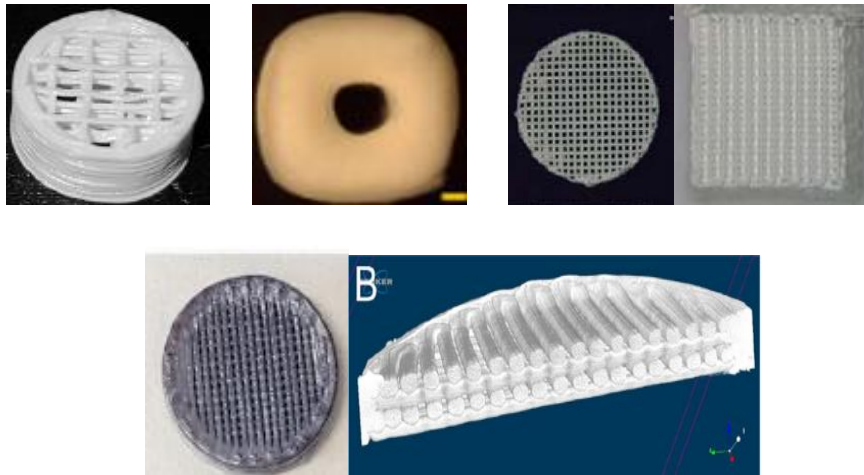


Figura.1.2 a) Nanotitania estructurada (Elkoro & Casanova, 2018), b) Manufactura aditiva de arquitecturas celulares mesoporosas jerárquicas de TiO_2 , c) Estructuras periódicas de ZnO (C. R. Tubío, Guitián, F., & Gil, A., 2016) y d) Monolitos de Au/TiO_2 (Elkoro et al., 2019).

Con miras a estudiar las áreas de oportunidades que trabajos anteriores no han abordado, el objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de una pieza monolítica de alta carga sólida del material fotocatalítico dióxido de titanio haciendo uso de la tecnología de manufactura aditiva a través del proceso de extrusión de material, con y sin la adición de un modificador reológico el Poliacrilato de amonio (PAA-NH_4), con la finalidad de evaluar su efecto en la mejora de los parámetros de manufactura (tamaño de boquilla, altura del depósito, relación flujo de depósito/velocidad del cabezal) para alcanzar una óptima resolución de la pieza monolítica con propiedades estructurales y geométricas idóneas para la recepción de la luz (evitando sombreado) y lograr una mejora en propiedades mecánicas de la pieza a través de la aplicación de un postratamiento térmico por medio de una rampa de calentamiento sin modificar la fase cristalina del TiO_2 .

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollo, creación y comprobación del diseño estructural y mecánico de monolitos manufacturados de alta carga sólida del fotocatalizador TiO_2 haciendo uso del proceso de extrusión de material con y sin el uso del poliacrilato de amonio como modificador reológico, para alcanzar una óptima resolución de la pieza monolítica y propiedades mecánicas mejoradas a través de un postratamiento térmico.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseño y creación de trayectoria de manufactura para una pieza monolítica con geometría específica (sin paredes externas sólidas), con y sin soporte adicional y su respectiva optimización de trayectoria a un flujo de depósito constante haciendo uso de herramientas de software tal como Fusion 360, Slic3r, NC Corrector y Match3.
- Determinar la composición ideal de trabajo de la pasta de TiO_2 P-25 (Aeroxide, 99.50%) y agua destilada para la obtención de una pasta con alta carga sólida que contenga buena fluidez y estabilidad posterior al depósito del material.
- Analizar, evaluar y seleccionar la composición idónea del modificador reológico Poliacrilato de Amonio (PAA- NH_4 , 45-50% m/m) sobre la pasta base $\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ (composición ideal determinada en el punto anterior) a través de evaluar distintos pHs y el efecto resultante en las interacciones con el PAA- NH_4 , así como los cambios en sus propiedades físicas y de fluidez.
- Evaluar distintos parámetros de manufactura como tamaño de boquilla, altura del depósito de capa y flujo del depósito respecto a la velocidad del cabezal con la finalidad de obtener mejora en la resolución de la pieza manufacturada de TiO_2 .
- Aplicación de tratamiento térmico a las piezas monolíticas manufacturadas con y sin soporte con la finalidad de eliminar residuos orgánicos manteniendo las fases cristalinas de interés del material y mejorar las propiedades mecánicas de las piezas que serán evaluadas a través de pruebas de compresión.
- Realizar la caracterización los monolitos manufacturados de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ después del postratamiento térmico a través de tres técnicas: Difracción de rayos X, Microscopia electrónico de barrido e imágenes a través de un microscopio óptico.

CAPÍTULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Manufactura aditiva

La concepción de la tecnología de a una rampa de calentamiento tridimensional (3DP) fue a finales de la década de 1980, muchos términos se han aplicado y utilizado indistintamente, como "prototipado rápido", "fabricación sólida de forma libre" y, en años más recientes, ha surgido un término agrupado común, "Manufactura aditiva" (MA). La MA está clasificada como una de las tecnologías más prometedoras para el diseño, presentada como una nueva revolución industrial y un vector para la creatividad (Sofiane Guessasma, 2015; Zhang, Amini, Morton, & Hapgood, 2021).

Es un proceso de fabricación de componentes que se realiza a través del depósito de material capa por capa sobre una base o sustrato o sin él. Como primera fase, se prepara un diseño asistido por computadora (CAD) del diseño de la pieza con la que se transforma a un diseño la por capas que se almacena en archivos STL (1era operación), también llamados estereolitografía. La segunda fase es el depósito del material (2da operación) que implica el uso de un PC y su configuración para controlar desde brazos robóticos, CNC, boquilla, entorno de blindaje o sistemas para escaneo y grabado **Fig.3.1**. (Gulnaaz Rasiya, 2021; Srivatsan, Manigandan, & Sudarshan, 2016).

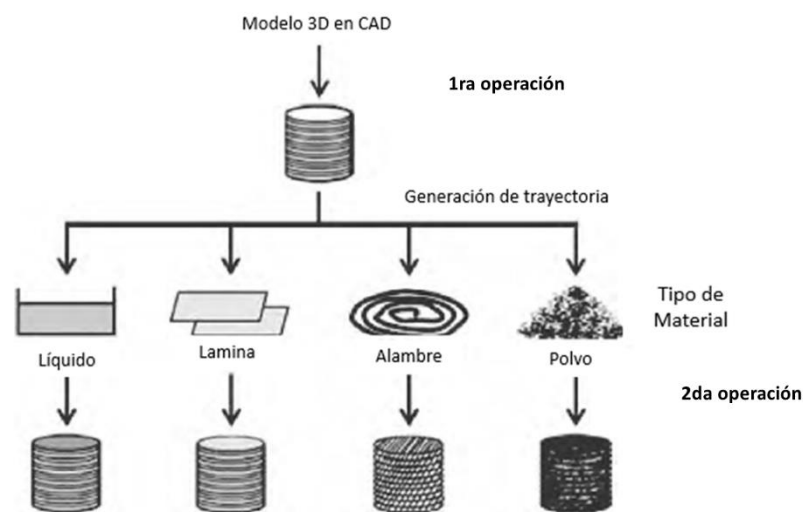


Figura 3.1 Descripción general del principio de funcionamiento de la manufactura aditiva (Srivatsan et al., 2016).

Es una tecnología de fabricación relativamente nueva, y en general, tiene múltiples ventajas sobre las tecnologías de fabricación tradicionales o sustractivas, ya que no requiere herramientas altamente sofisticadas; logra fabricar formas externas complejas sin un aumento sustancial en costos y tiempo, así como permite fabricar formas internas complejas a diferentes escalas (macroescala, mesoescala y microescala). También, el proceso es más directo entre el diseño y la fabricación; reduce el número de postprocesos; la intervención del personal técnico

es mínima; la forma del producto final es más cercana al diseño original digitalizado que incluye la complejidad de la forma, personalización masiva y de producto, conduce a una mayor utilización del material, menores costos de procesamiento y acabado, mejora en las propiedades mecánicas, etc. (Gulnaaz Rasiya, 2021; Taborda, Maury, & Pacheco, 2021).

Tabla 3.1 Categorías de procesos de manufactura aditiva según lo descrito por la norma ISO /ASTM 52900:2021 (ISO, 2021; Zhang et al., 2021).

Proceso MA	Nombre de los procesos (Acrónimo por sus siglas en inglés)	Principios de formación de capa	Descripción del proceso	Otros nombres / Algunas técnicas derivadas
1	Inyección de aglutinante (Binder Jetting, BJ)	pulverización local de aglutinante	El proceso en el que un agente de unión líquida se deposita estratégicamente en un lecho de polvo para unir los materiales en polvo, se apoya de una barra de propagación que comprime ligeramente una capa lisa, uniforme y delgada de espesor definido del material de polvo en el tanque de construcción. Las gotas del aglutinante líquido son liberadas por el cabezal del sistema de inyección de tinta para humedecer el lecho de polvo en lugares específicos, capa por capa.	3DP, BJT /MO3DP
2	Depósito de energía dirigida (Directed energy deposition, DED)	superficie local	El proceso en el que la energía térmica enfocada se utiliza para fusionar materiales fundiendo los materiales a medida que se depositan.	/LENS
3	Extrusión de materiales (Material extrusion, ME)	extrusión lineal de material	El proceso en el que el material extruido se distribuye selectivamente a través de una boquilla u orificio.	/FDM, RC, DIW
4	Aspersión de material (Material Jetting MJ)	manufactura por aspersión	El proceso donde las gotas del material de construcción se esparcen estratégicamente. El material de construcción se solidifica gota a gota, ya sea por simple enfriamiento (solidificación de ceras), curado (interacción con la radiación de una lámpara UV) o evaporación de solventes (en tintas que contienen nanopartículas).	DOD, T3DP
5	Fusión de cama de polvo (Powder Bed Fusion, PBF)	Fusión y sinterización local de polvos	El proceso en el que la energía térmica se utiliza para fusionar/sinterizar estratégicamente las regiones de un lecho de polvo. Por ejemplo, en el caso del uso de polímeros se lleva a cabo una sinterización, mientras que en los metales evoluciona el fenómeno de fusión.	SLS, SLM, EBM
6	Laminación de hojas (Sheet Lamination, SL)	laminación	El proceso en el que las láminas de un material se unen para formar un solo producto, el cual un láser la corta a lo largo de los contornos de la geometría de la pieza determinada las capas se unen cuando un rodillo de calor comprime la hoja.	LOM, SFP
7	Fotopolimerización por tina (VAT Photopolymerization)	estereolitografía	El polímero líquido o resina fotosensible se encuentra en un recipiente el cual realiza un cambio de fase selectivamente a través de la iluminación por un láser de baja potencia o por medio de la proyección de una imagen.	SLA, SL/ SGC, 3S

Abreviaturas: Binder jetting (BJT), 3D printing (3DP), Laser Engineered Net Shaping (LENS™), Fused deposition modeling (FDM), Robocasting (RC), Direct Ink Writing (DIW) drop-on-demand (DOD), thermoplastic 3D printing (T3DP), Selective laser sintering (SLS) Selective laser Melting (SLM), Electron beam melting (EBM), Laminated object manufacturing (LOM), Stereolithography (SLA,SL), Solid ground curing (SGC) y Solvent-based slurry stereolithography (3S).

En 2009, se formó el Comité F42 de ASTM para desarrollar estándares para la MA. Una contribución importante del Comité F42 ha sido el desarrollo de un estándar en la terminología que define los diferentes procesos necesarios para construir piezas 3D a partir de archivos CAD y proponen una de las clasificaciones más precisas del proceso de la MA que se encuentra indicada en la norma Sociedad Estadounidense de Ensayos y Materiales ISO ASTM 52900, la cual divide a la MA en siete categorías principales **Tabla 3.1**. (Srivatsan et al., 2016). Recientemente se ha actualizado a la ISO/ASTM 52900:2021 donde sus principales modificaciones fueron en terminología, definiciones y abreviaturas.

Otra reciente clasificación se refiere a la terminología estándar definida en la norma ISO/ASTM 52900:2018, donde se puede hacer una primera clasificación entre los procesos de MA de un solo paso y de varios pasos. Los métodos de un solo paso (también conocidos como métodos "directos") permiten la producción de la pieza con la geometría deseada y las propiedades del material en una sola operación. Los métodos de varios pasos (también conocidos como "indirectos") implican operaciones secuenciales. Comúnmente, en la primera operación es necesario para obtener una geometría dada, mientras que el segundo paso está dirigido a consolidar la pieza para lograr las propiedades del material objetivo (Pfeiffer et al., 2021).

Como consecuencia de todo los beneficios que la MA trae consigo, en la actualidad su uso se ha desarrollado ampliamente en diferentes sectores, tal y como se observa en la **Fig. 3.2** muestra que sus principales usuarios son máquinas industriales / comerciales, aeroespaciales, vehículos de motor, electrónica y médicos/dentales y "otros" que incluyen petróleo y gas, productos marinos comerciales y artículos deportivos (Zhang et al., 2021). Además, varias empresas como, Siemens, Phonak, Widex ya utilizan máquinas de PBF y VAT para producir carcasas de audífonos, así como, empresas europeas fabrican miles de componentes de implantes de cadera través de PFB, tal como lo hace, Boeing y sus proveedores, para producir conductos y piezas similares para aviones de combate F-18 (Rosen, 2014), entre otros. .

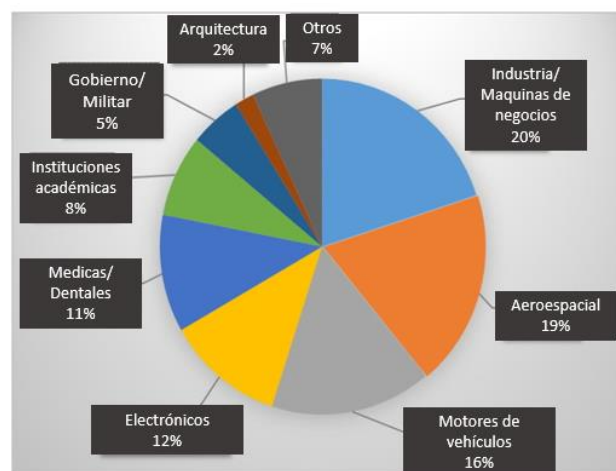


Figura 3.2 Industrias que utilizan la tecnología de manufactura aditiva. Información obtenida a partir de una encuesta a 175 empresas que ejemplifica a más de 100,000 clientes y usuarios (Datos tomados del Informe Wohlers 2018 (Zhang et al., 2021).

La MA como cualquier tecnología de fabricación contiene también limitaciones o desventajas, ya que no todas las piezas se pueden crear o son rentables para su producción debido a limitantes técnicos como lo es, la manufactura de postes delgados, estructuras colgantes o estructuras de voladizo, así mismo, no se pueden lograr huecos pequeños o cerrados, paredes delgadas y ranuras, hay defectos asociados a la distorsión térmica, anisotropía mecánica, térmica y eléctrica en producto final, y por último, la no eliminación el material no fundido, la estructura del soporte o bien el acabado superficial es deficiente. (Alfaify, Saleh, Abdullah, & Al-Ahmari, 2020; Taborda et al., 2021).

3.1.1 Materiales en la Manufactura aditiva

En la MA se puede procesar una amplia variedad de piezas y productos de materiales como metales, aleaciones, cerámica, polímeros, compuestos, estructuras aireadas y materiales multifásicos (Sofiane Guessasma, 2015).

Los materiales pueden tomar diferentes estados de la materia que facilita la manufactura para cada proceso, en la **Fig. 3.3** se muestra el tipo de material que se usa en los siete procesos de MA, estos materiales se dividen en tres categorías (Gibson, Rosen, & Stucker, 2010; Nannan GUO, 2013; Zhang et al., 2021):

- a) Material pulverizado: Material en polvo y en estado seco puesto en un lecho, o bien, fluidizado a través de una boquilla coaxial. Los materiales más utilizados son los metales y polímeros, pero puede utilizarse materiales compuestos. Las propiedades que son críticas e importantes son las propiedades intrínsecas del polvo, fluidez, distribución del tamaño y mecanismo de formación de partículas
- b) Material líquido o húmedo: Sistema de partículas húmedas que comúnmente contiene dos partes principales, matriz y partícula. En base a sus propiedades reológicas del material pueden clasificarse en suspensiones líquidas, geles elásticos, polímeros fundidos, rellenos viscoelásticos y pastas tixotrópicas. Este tipo de material requieren propiedades reológicas específicas, ya que emplean diferentes mecanismos de prototipado como la evaporación del disolvente, la reacción química o el cambio de fase inducido por la temperatura / luz para inducir la solidificación.
- c) Material sólido: Se encuentra en forma de hoja, la cual se extiende sobre un sustrato móvil y un láser la corta a lo largo de los contornos de la geometría de la pieza determinada por el modelo CAD.

Además, existe otra clasificación de acuerdo a la dimensión que toma el depósito de material en la tecnologías de MA (clasificación de Pham, (Gibson et al., 2010).

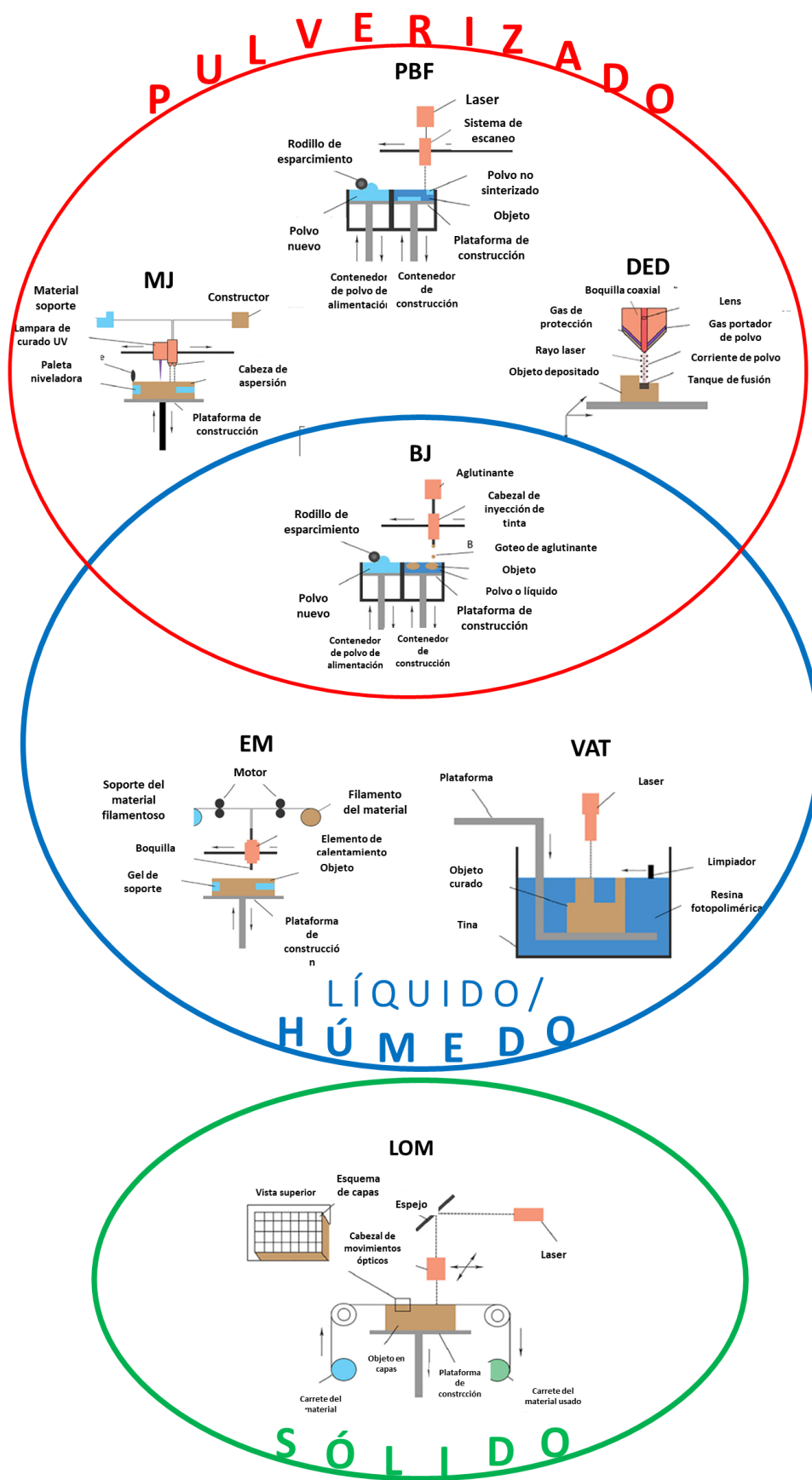


Figura 3.3. Categorización de los procesos de la manufactura aditiva según tipo de material que se utiliza. Esquemas de los procesos tomados de (Zhang et al., 2021).

3.1.2 Selección de tecnología y proceso de diseño

En general se puede establecer que, para la creación de un producto o prototipo a través de la manufactura aditiva, es necesario ejecutar con precisión cada uno de los pasos que se desglosan en el **Fig. 3.4**, dado que cada uno de ellos influyen ampliamente en las características estructurales, funcionales y estéticas de la pieza manufacturada.

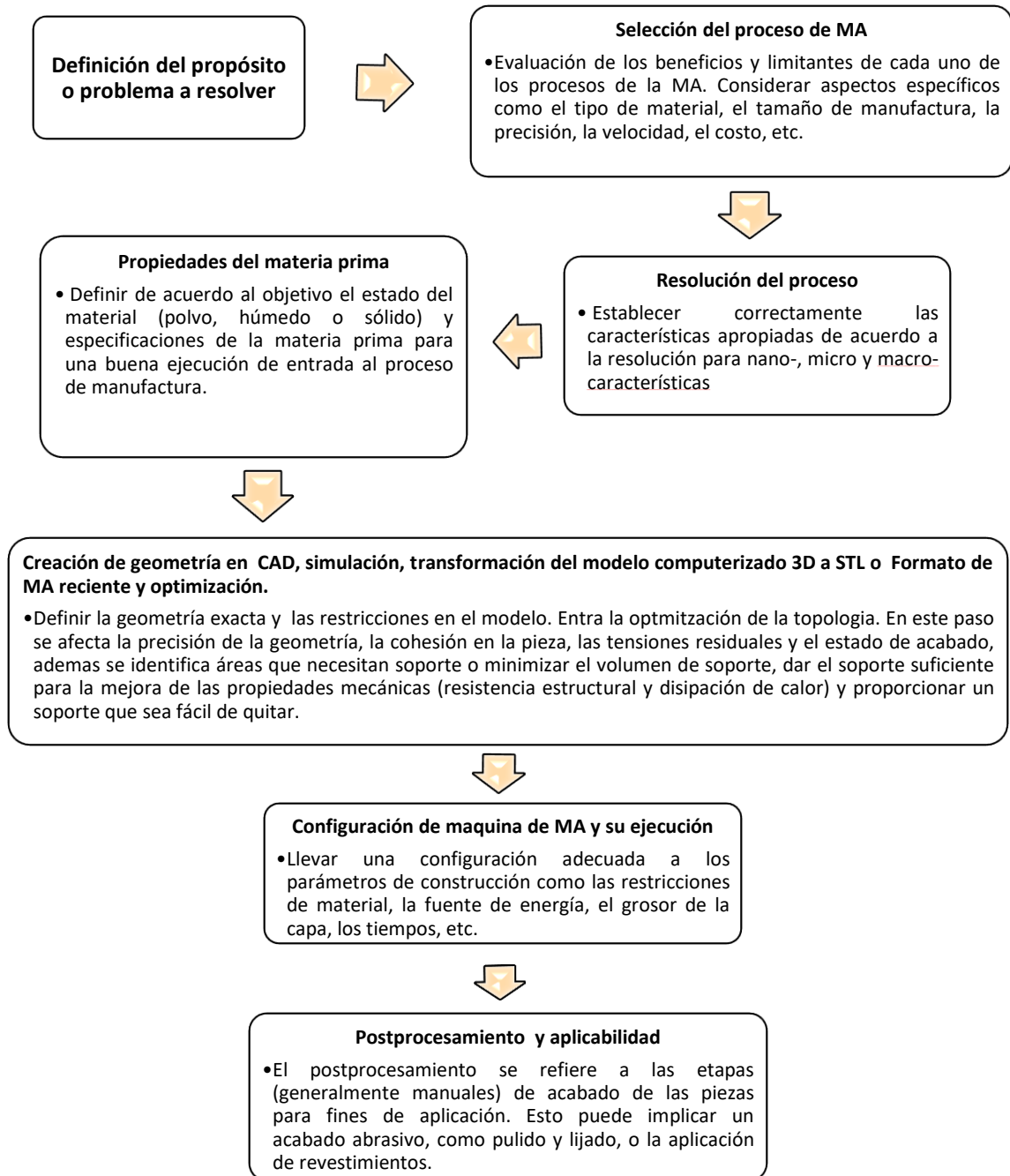


Figura 3.4 Pasos del proceso de creación de una pieza hecha a través de manufactura aditiva (Gibson et al., 2010; Sofiane Guessasma, 2015; Srivatsan et al., 2016).

Además, seleccionar adecuadamente la tecnología de MA se basa ampliamente en el diseño que debe tener y aplicación, por ello, Wiberg y colaboradores (Wiberg et al 2019) mencionan que para apoyar la toma de decisiones sobre qué productos o componentes pueden fabricarse utilizando la MA y sí esta logra un valor agregado al producto, se debe indagar y contestarse las siguientes 4 preguntas:

- i) ¿Promueve un diseño integrado que reduzca el número de piezas en el sistema?
- ii) ¿Hay disponibilidad para la individualización de productos o componentes?
- iii) ¿permite un diseño más ligero en comparación con la fabricación convencional? y;
- iv) ¿crea la posibilidad de realizar diseños más eficientes? Basados en el hecho de que la pieza más compleja no será más cara que fabricar que una pieza simple.

Una vez que se ha seleccionado alguno de los procesos de la MA, así como el tipo de material y la idea o concepto de la forma a manufacturar o el problema a resolver, es necesario tener una dirección bien definida de cómo se realizará el *proceso de diseño*, ya que las ventajas y limitaciones que tiene la MA está directamente relacionada al diseño en comparativa con otros tecnologías y por ello es parte fundamental y a su vez una de las restricciones más importantes, debido a que impacta directamente en la resolución y características particulares de la pieza manufacturada . En la **Fig. 3.5** se muestra un esquema de seguimiento para la optimización del proceso, el cual considera los pasos críticos que se involucran en el diseño.



Figura 3.5 Pasos fundamentales a desarrollar en el proceso de diseño (Wiberg, Persson, & Olvander, 2019).

El propósito del diseño inicial es tener una idea de cómo debería ser la pieza. Por ello, en el proceso de diseño se destacan 2 principales enfoques:

La primera, **el diseño para la fabricación y el montaje** (DFM, *por sus siglas en inglés*) en donde típicamente los diseñadores deben adaptar sus diseños para eliminar las dificultades de fabricación y minimizar sus costos, así como del montaje y logística (Gibson et al., 2010). Existen muchas escalas diferentes en las que se puede medir dicha capacidad de fabricación, las cuales son, binaria, cualitativa, cuantitativa y clasificaciones basadas en el tiempo y el costo de fabricación.

La escala más básica es la binaria: simplemente informa si un conjunto dado de atributos de diseño es factible o no. En una escala cualitativa, los diseños reciben calificaciones en función de su capacidad de fabricación mediante un determinado proceso. Por ejemplo, "bueno", "malo", "marginal" pueden usarse como calificaciones de diseño. La escala cuantitativa asigna un valor numérico, por ejemplo, entre 0 y 1. Otra forma de estimar la capacidad de fabricación es asociar calificaciones basadas en el tiempo y el costo de fabricación. Presentan una visión realista de las dificultades en la fabricación de un diseño propuesto y pueden ser utilizados por el diseñador para ayudarlo a diseñar productos que cumplan con el tiempo y el costo de producción objetivo (Kerbrat, Mognol, & Hascoet, 2011).

Y el segundo, **el diseño para fabricación aditiva** (DfAM, *por sus siglas en inglés*) término que significa diseñar una pieza o un producto para una fácil fabricación (Boothroyd, 1994), ésta consiste en cinco principales etapas, las cuales hacen uso principalmente de distintas herramientas computacionales, tal y como se describe en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2 Etapas principales que constituyen a la DfAM y algunas herramientas computacionales de apoyo (Alfaify et al., 2020; Taborda et al., 2021):

Etapas	Descripción	Posibles herramientas de uso
1	Desarrollo del diseño inicial / Análisis de los requerimientos de las superficies	Solidworks, Fusion 360 o Rhino Modelado de elementos finitos 3D
2	Generar y optimizar estructuras de soporte / Simulación del proceso de manufactura / Optimización de la estructura de red	Método de diseño generativo bioinspirado o método de agujeros destacados en polígonos
3	Optimizar la orientación de construcción / Optimización de topología con y sin su optimización de estructura de red / Optimización de la proyección del perfil de la pieza	TOPSIS, MOPSO, o algoritmos genéticos (GA), algoritmo de anidamiento paralelo, Analysys System
4	Análisis de la ejecución del DfAM	Método de deformación inherente y (MAT) / Validación experimental

Abreviaturas: optimize build orientation (Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) multi-objective particle swarm optimization (MOPSO), Medial Axis Transform (MAT)

Así mismo, Alfaify 2020 y colaboradores proponen una clasificación con enfoque en la DfAM para comprender con mayor claridad algunas formas que existen de diseño, con la finalidad de resaltar los beneficios y desventajas, así como seleccionar el tipo de diseño de acuerdo con la necesidad de aplicación:

- a. Estructuras celulares: Consisten en una red interconectada de soportes sólidos, placas o células unitarias pequeñas, que se divide en tres categorías: desordenadas (estructuras aleatoriamente), periódicas (una celda estándar, que son espuma, panel, red, etc.) y pseudo-periódicas (célula estándar adaptables). Para este tipo de estructuras, el tamaño, la orientación, las condiciones de contorno y el tipo generalmente afectan las propiedades mecánicas, la porosidad y la deformación de los materiales resultantes de la pieza final.
- b. Consolidación y montaje de piezas, es una estrategia de diseño importante para reducir el número de piezas y simplificar la estructura del producto. El uso de esta técnica tiene como objetivo reducir los costos y el peso, así como, mejorar el rendimiento.
- c. Estructuras complejas, lo desarrollan comúnmente artistas, artesanos y diseñadores industriales para crear productos estéticos, funcionales, económicos, emocionales y ergonómicos complejos debido a su capacidad para crear geometrías únicas de forma libre. Tal como la producción de joyas, muebles para el hogar, e industrial, brazo robótico. (Alfaify et al., 2020).

A pesar implementar la creación de un diseño inicial previo de la MA que disminuye las probabilidades de error en la materialización de la pieza manufacturada a través de las dos herramientas mencionadas, aún se necesita el desarrollo y análisis de un diseño empírico, experimental y evolutivo que se basa en la prueba y error, verificando los resultados relativos a los requisitos de diseño de una manera práctica, para identificar con mayor precisión aspectos desde los limitantes de la aplicación de la tecnología de MA, las tolerancias y los acabados, así como el montaje y la biocompatibilidad, si es el caso (Taborda et al., 2021).

Uno de los más relevantes parámetros de estudio en la metodología de diseño para la formación de la pieza manufacturada en cuanto a su desarrollo y optimización es la topología, ya que ésta mantiene relación directa con la selección y aplicación de la estructura de red interna de la pieza y la óptima trayectoria de manufactura, que a su vez impacta en la calidad de la pieza (propiedades estéticas y mecánicas (flexibilidad, rigidez, resistencia)).

3.1.2.1 Topología

La optimización de la topología en la MA puede solucionar una amplia variedad de defectos estructurales, imperfecciones de geometría, desajuste de volumen y textura superficial indeseable, además permite identificar la conectividad estructural óptima para un escenario de diseño específico, condiciones de contorno y la envolvente espacial disponible. Consiste en la búsqueda de la geometría que optimiza una función objetiva, como la masa o el costo mínimos, sujeto a condiciones y restricciones de contorno asociadas, como cargas aplicadas, envolvente espacial permitida o tensión máxima permitida. La optimización de la topología es distinta de la optimización del tamaño o la forma, en la que la conectividad dentro de un dominio de diseño se especifica a prior.

La optimización topológica da como resultado una distribución óptima del material que es independiente de los supuestos a priori de conectividad de dominio y, por lo tanto, ofrece una oportunidad significativa para el diseño estructural innovador. La complejidad geométrica del diseño topológicamente óptimo es típicamente incompatible con los métodos de fabricación tradicionales. A pesar de la mayor libertad geométrica asociada con la fabricación aditiva, es necesario que se cumplan las normas de diseño específicas para garantizar la capacidad de fabricación. El diseño para la fabricación aditiva incluye requisitos asociados con el tamaño mínimo de la pieza, el ángulo de inclinación fabricable, etc. (Leary, Merli, Torti, Mazur, & Brandt, 2014; Sofiane Guessasma, 2015).

Aunque la optimización de la topología aún no está lista para proporcionar una detección sistemática de errores del proceso de la MA, esta se ha expandido rápidamente como una poderosa herramienta de diseño computacional, proporcionando oportunidades ilimitadas para crear nuevos materiales y estructuras que sean más fuertes y ligeras. Es esencialmente un proceso numérico para redistribuir materiales dentro de un dominio de referencia fijo, tras la optimización de una función objetivo dada sujeta a restricciones de diseño. En las últimas tres décadas, se han desarrollado una serie de métodos para la optimización de la topología, incluyendo (Bi, Tran, & Xie, 2020; Wu, Luo, Li, Liu, & Zhang, 2021):

- i. Método de material isotrópico sólido con penalización (SIMP),
- ii. Optimización estructural evolutiva (ESO),
- iii. Método de ESO bidireccional,
- iv. Método de conjunto de niveles (LSM),
- v. Método de homogeneización,
- vi. Método de conjunto de niveles,
- vii. Método de componente transformable móvil (MMC) y
- viii. Método de vacío transformable en movimiento (MMV).

3.1.3 Caracterización genérica de la pieza manufacturada

El control en tiempo real de la MA como la tomografía óptica, el análisis termográfico o el monitoreo ultrasónico ayuda a obtener información valiosa sobre los defectos estructurales que se desarrollan durante el procesamiento de la MA y su consecuencia directa en la falla de la pieza diseñada. Éste sigue siendo un problema desafiante, ya que parece que aún no se dispone plenamente de técnicas no destructivas adecuadas para evaluar el rendimiento de las piezas.

Una de las técnicas más prometedoras para analizar defectos microestructurales en piezas es la microtomografía de rayos X. Esta técnica es capaz de proporcionar información precisa sobre la red porosa inducida por el procesamiento, la rugosidad de la superficie, el volumen de la pieza, la cantidad de material de soporte y cualquier otro defecto microestructural. Como la técnica se basa en la transformación de proyecciones 2D en imagen 3D, se pueden cuantificar los efectos de anisotropía estructural (Sofiane Guessasma, 2015).

3.2 Manufactura aditiva de cerámicos

Las cerámicas son materiales inorgánicos no metálicos típicamente organizados en las siguientes categorías en función de su naturaleza y uso industrial: arcillas, cementos, vidrios, refractarios, abrasivos y cerámica avanzada. La cerámica avanzada, también llamada cerámica "técnica", "ingeniería" o "fina", son principalmente materiales policristalinos que, a diferencia de la cerámica tradicional que se produce a partir de fuentes naturales, son casi siempre de naturaleza sintética y/o han sido diseñados.

La MA de cerámica fue reportada por primera vez por Marcus et al. y por Sachs et al. en la década de los 90's. Hoy en día, con los últimos avances en ciencia de materiales e informática, se han desarrollado específicamente una gran variedad de tecnologías de MA para su fabricación (Z. W. Chen et al., 2019). Aunque su implementación ha sido mucho más lenta que en las industrias de polímeros y metales debido a la mala resolución, calidad de la superficie y deficiencia en propiedades mecánicas, ya que menudo tienen grandes deficiencias en términos de densidad cerámica impactando en sus funciones y su escalabilidad en comparación con los procesos de fabricación de cerámica convencional.

Hay cerámicas que superan a los metales en términos de resistencia a altas temperaturas, estabilidad térmica y química, dureza y algunas otras propiedades electrónicas, por lo que tienen un alto potencial para su adopción con la MA. Entre las cerámicas más comunes en ser investigadas son:

- Al_2O_3 (debido a su versatilidad, bajo precio y temperatura de sinterización relativamente baja) y
- ZrO_2 (debido a su alta tenacidad, temperatura de sinterización relativamente baja y aplicaciones industriales generalizadas) (Lakhdar, Tuck, Binner, Terry, & Goodridge, 2021).

Comúnmente los artículos cerámicos con una forma compleja se fabrican convencionalmente por medio de moldeo por inyección de cerámica (CIM), el prensado isostático en caliente (HIP) y varios métodos de fundición. Pero existen limitaciones en estos métodos, por ejemplo, la fundición por deslizamiento está restringido por la contracción sustancial del material, mientras que el uso de prensado isostático está limitado por la necesidad de equipos y herramientas especiales. Además, estos métodos no pueden proporcionar una alta precisión dimensional para los artículos cerámicos (Homa & Schwentenwein, 2015) o los costos fabricados dependen grandemente por la cantidad de piezas hechas.

Por ejemplo, con el método de fabricación CIM, como se puede observar en la **Fig. 3.6** los costos disminuyen al aumentar el número de piezas hechas, mientras que con la MA son independientes de su cantidad, en este sentido la MA promueve un gran ahorro de tiempo y costos mientras conserva el rendimiento de manufactura de la pieza, adicionalmente se

pueden obtener los siguientes beneficios (Krakhmatova, Zakharov, Andreev, & Krivoshchepov, 2019):

- I Posibilidad de moldear artículos con formas complicadas que sean difíciles o imposibles de obtener mediante los métodos bien conocidos;
- II Reducción significativa de la duración del proceso tecnológico, ya que no hay necesidad de diseñar y crear moldes o sellos;
- III Ajuste de la forma rápidamente, adaptación de la forma a las condiciones cambiantes de la tarea técnica o a la individualidad en la aplicación.

Tal y como se visualiza en la **Fig. 3.7**, los siete procesos de la MA se han estudiado y aplicado para la manufactura aditiva de piezas cerámicas, entre las que procesos que resaltan son: Extrusión de material (DIW/RC, FFE, CODE), Power Bed Fusion (SLS, SLM) y Binder Jetting, aunque como se observa, existen diversas técnicas reportadas, las cuales son variaciones de los principales procesos.

Además de las anteriores, existe otra ruta de fabricación aditiva cerámica que generalmente se conoce como cerámico negativo, se construyen molde de polímero de sacrificio que se impregnan con una suspensión de cerámica mediante fundición de inversión o gelcasting y el polímero es eliminado mediante disolución o quema térmica (Lakhdar et al., 2021).

Dado la amplia variedad de procesos, por ahora solo se mencionarán los procesos de mayor relevancia, como son: el PBF y VAT que entran en la categoría de Manufactura aditiva por láser (LAM, *Laser additive manufacturing*) y algunas principales técnicas del proceso de Extrusión de material (EM).

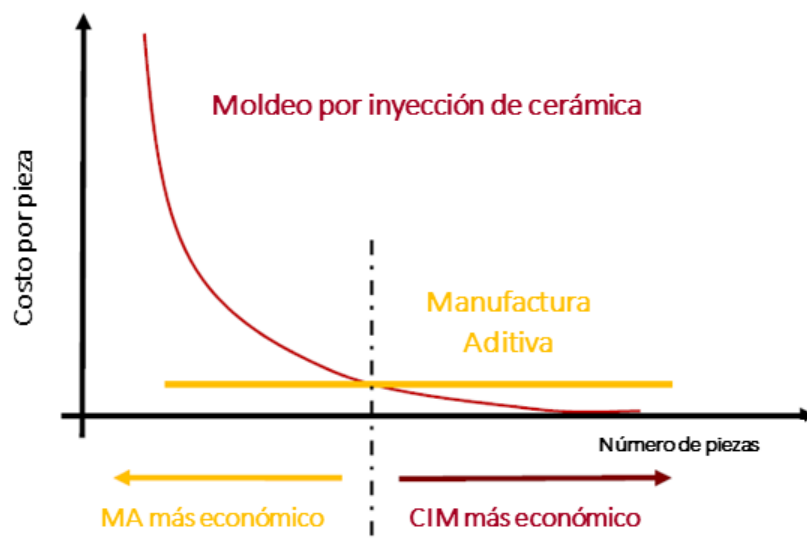


Figura 3.6 Rentabilidad para prototipos y series a pequeña escala de los procesos de CIM vs MA (Homa & Schwentenwein, 2015)

Manufactura aditiva directa para cerámicos avanzados								
Proceso de paso simple		Proceso de multi-paso						
Sin lecho	Con lecho	Lecho			Sin lecho			
Depósito de energía directa	Lecho de	Polvo	Inyección de aglutinante	Laminación de hojas	Extrusión de material		Inyección de material	Fotopolimerización Vat
LENS	Powder-dLS	Polvo-iLS	Polvo-BJ	LOM	A base de cera	A base de agua	DIP- solvente	SL
	Lodo-dLS	Lodo-iLS	Lodo-BJ	CAM-LEN	FDC	RC/DIW	DIP- agua	DPL/LCM
					MJS	FEF		SPPW
					T3DP	CODE		2PP
					PHASE	3DGP		

Figura 3.7 Técnicas de manufactura aditiva aplicadas a materiales cerámicos (Lakhdar et al., 2021). Ver Glosario.

3.2.1 Manufactura aditiva por Láser

En la manufactura aditiva por láser (Laser additive manufacturing, LAM), se desenvuelven cuatro mecanismos principales asociados con la fusión de polvo: la sinterización en estado sólido o fase líquida, la fusión y la unión inducida químicamente. Ahora bien, se pueden clasificar LAM, como se muestra en la **Fig. 3.8**.

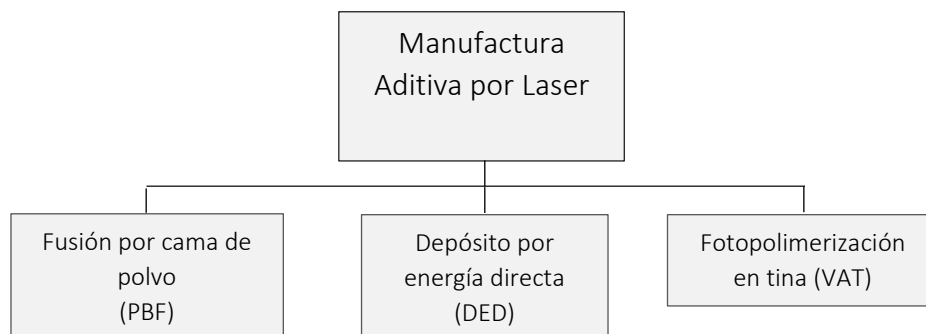


Figura 3.8 Clasificación de LAM. Esquema modificado de (Pfeiffer et al., 2021).

3.2.1.1 Fotopolimerización en tina (VAT)

Fotopolimerización en tina (*VAT photopolymerization*) es un proceso que ocurre dentro de una cuba y la pieza tridimensional se crea a través de una polimerización que es activada a través de la luz (es decir, el monómero líquido se convierte en resina sólida que puede solidificarse rápidamente a través de reacciones químicas tras la exposición a los rayos UV o rayos gamma, rayos X, haces de electrones, rayos UV y rayos de luz) generalmente procede punto a línea, línea a capa, luego capa por capa, junto con los escaneos de luz en la superficie líquida. Cuando se termina la polimerización para una capa, la cuba o plataforma que soporta la pieza que se está produciendo se levanta o baja por el grosor de una capa, dependiendo de si el proceso de construcción se está operando en un modo de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba (Z. W. Chen et al., 2019; Zhang et al., 2021). Se puede clasificar en dos clases según el mecanismo de aplicación de luz ultravioleta a la capa de resina y solidificarla: estereolitografía basada en proyección (*Projection-based stereolithography, PSL*) y estereolitografía basada en escaneo (*Scanning-based stereolithography, SSL*) (Zakeri, Vippola, & Levanen, 2020).

Específicamente en la fabricación de cerámicos consta de los siguientes pasos principales: preparación de una suspensión cerámica fotocurable adecuada, construcción de la pieza cerámica, desaglomerado y sinterización. La preparación de resinas cerámicas fotoendurecibles requiere una dispersión homogénea de partículas cerámicas en resina cruda convencional, ya que la adición de polvos cerámicos aumenta significativamente la viscosidad de la resina; por otro lado, al tener menor volumen de partículas cerámicas puede reducir la viscosidad y evitar la separación de la fase sólida; por lo tanto, el procesamiento de las resinas cerámicas se vuelve más difícil en comparación con el de las resinas crudas, por ello, es crítico seleccionar la resina adecuada para que coincida con el material correspondiente (Cai, Zhang, Zhang, Wen, & Qu, 2021; Zakeri et al., 2020). Otro aspecto fundamental que debe tenerse en cuenta es la influencia de la dispersión de la luz provocada por la adición de partículas cerámicas.

3.2.1.2 Fusión de cama de polvo

Fusión de cama de polvo (*Power Bed Fusión, PBF*) es un proceso donde las partículas dentro de un lecho de polvo se sinterizan o fusionan selectivamente (*Sintering Laser Selective, SLS* o *Selective Laser Melting, SLM*) empleando energía enfocada a través de un rayo láser localizado para la creación de una pieza tridimensional capa por capa.

En un proceso SLS, como su nombre lo indica, se utiliza un rayo láser de alta potencia para irradiar selectivamente la superficie del lecho de polvo objetivo. Luego, el polvo se calienta y se produce la sinterización (es decir, la fusión entre partículas) para la unión a granel. Después de esto, una nueva capa de polvo se extiende sobre la superficie anterior para la siguiente aplicación de calentamiento y unión. De esta manera, el proceso se repite capa por capa hasta que se fabrica la pieza 3D diseñada.

Cabe mencionar que no todas las cerámicas tienen una fase líquida, como por ejemplo el carburo de silicio, por lo que para los materiales que no se pueden fundir necesariamente nos referimos a la Sinterización Selectiva por Láser. Adicionalmente, si se utiliza una mezcla de polímero u otro material con fase líquida y cerámica sin fase líquida, en estas circunstancias, el uso de fusión selectiva por láser y/o sinterización no parece estar claro (David Grossin, 2021). Por lo que, SLM de la cerámica es mucho más difícil que el de los metales y otros materiales compuestos; por lo tanto, no se ha logrado mucho desarrollo en el campo del conformado cerámico. Ha habido intentos de utilizar cerámica directamente para el proceso de sinterización sin materiales aglutinantes. Pero según una observación general, las partes resultantes eran de naturaleza muy frágil y viables a la rotura. Gracias al corto tiempo de reacción en la sinterización por láser, la sinterización en estado sólido sin un aglutinante no es factible (Gulnaaz Rasiya, 2021).

En la **Fig. 3.9** se muestra un esquema de las dos tecnologías principales de LAM y se pueden visualizar los componentes similares en cada una de ellas, siendo éstos una fuente de laser y un espejo de dirección, donde la pieza manufacturada se crea dentro de un tanque o cámara de construcción sobre una plataforma de construcción y ésta es manufacturada a través del láser direccionado.

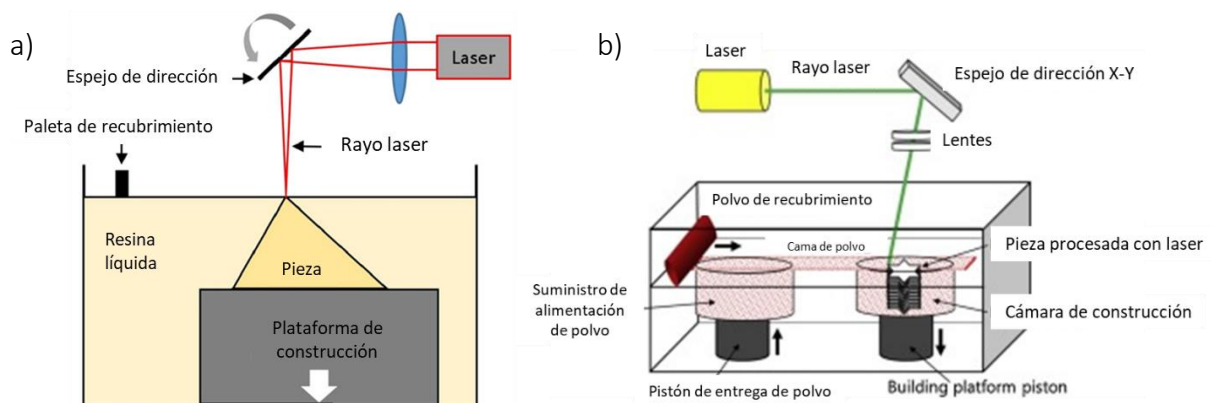


Figura 3.9 Esquemas de los procesos pertenecientes a LAM a) VAT y b) PBF, tomados de (Pfeiffer et al., 2021; Woesz, 2008).

3.2.2 Extrusión de material

El proceso de “extrusión de material” (*Material Extrusión, ME*) se utilizan lodos acuosos con o sin disolventes, así como, geles, pastas, polímeros (termoplásticos o termoestables), éstos se extruyen a través de una boquilla y se depositan sobre una plataforma de construcción capa por capa para formar una estructura 3D. En la **Fig. 3.10** se muestra un esquema general del proceso de ME, el cual el material de manufactura puede ser húmedo o sólido a procesar a líquido y su sistema de extrusión es a través de pinzamientos de rodillo, donde la boquilla es localizada y transportada a través de los ejes X, Y y Z, característica que permite a los métodos de extrusión pueden depositar partículas con orientación específica.

Un aspecto central en este proceso es la creación del material húmedo de cerámica altamente cargada que se pueda extruir en forma filamentosa a través de una boquilla a temperatura ambiente y se pueda solidificar en el sustrato al secarse al aire o pueda someterse a una solidificación rápida para mantener la forma de dichos filamentos. La solidificación del material húmedo y la retención de la forma después del depósito es inducida por la transición pseudoplástica a dilatante que se produce tras la evaporación del disolvente (Z. W. Chen et al., 2019; Franchin et al., 2017; Lakhdar et al., 2021). Por lo que, al ser una técnica basada en la extrusión, la suspensión o pasta viscosa debe tener propiedades reológicas adecuadas para fluir desde un pequeño orificio, manteniendo su forma posteriormente y por lo general, después del depósito del material húmedo, va seguido de la desunión y sinterización de la pieza para que quede libre de compuestos orgánicos.

La técnica de extrusión más conocida y actualmente la más comercial, hace uso de un material polimérico sólido con forma de filamento que se suministra a partir de un carrete para producir una pieza sólida capa por capa a través de que el filamento se introduce en un cabezal de extrusión a temperatura controlada, el material se calienta a una temperatura ligeramente por encima de su punto de fusión para poder transformarlo en estado líquido y lo permita fluir, el cual se va extruyendo con precisión sobre una base sin accesorios, donde la boquilla tiene un mecanismo programado que permite encender y apagar el flujo del material fundido, así como, un sistema que opera en los ejes X, Y y Z, dibujando el modelo 3D, finalmente el material se enfría hasta que solidifica y forma la pieza (Nannan GUO, 2013; Singh, Ramakrishna, & Singh, 2017).

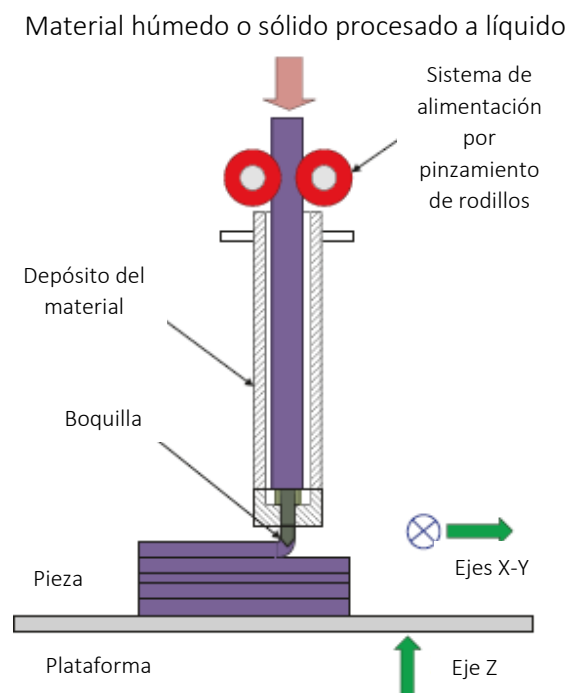


Figura 3.10 Esquema general del proceso de extrusión de material. Esquema modificado de (Gibson et al., 2010).

El proceso de extrusión de material es el más utilizado para manufacturar cerámica y se destacan en los siguientes dispersión de polvo cerámico en una disolución de polímero (técnica de depósito fundido de cerámica (Fused Deposition of Ceramics, FDC) y pasta solidificada a temperatura ambiente (DIW/RC) o con refrigeración (Freeze-Form Extrusion, FFE) (Krakhmatova et al., 2019). En particular, los términos de FEF y DIW se han utilizado para referirse a toda la familia de procesos, aunque el primer acrónimo inicialmente describía más específicamente un proceso similar a FDC, mientras que este último ahora se usa principalmente indistintamente como Robocasting (Lakhdar et al., 2021). Aunque hay varias técnicas de extrusión de materiales para cerámicas avanzadas y se proporciona una descripción general en la **Tabla 3.3** (Lakhdar et al., 2021).

Tabla 3.3 Descripción general de las tecnologías de extrusión de materiales que se han utilizado para dar forma a cerámicas avanzadas

	Acrónimo	Materia	Mecanismo de solidificación
Procesos de extrusión a base de cera	FDC FEP	Filamento altamente cargado hecho de partículas cerámicas suspendidas en un polímero termoplástico o cera.	Transición vítrea del aglutinante de polímero al enfriarse.
	MJS	Mezcla de polvos o pellets aglutinantes cerámicos y termoplásticos.	Transición vítrea del aglutinante de polímero al enfriarse.
	T3DP	Suspensión líquida altamente cargada de partículas cerámicas en un polímero termoplástico.	Transición vítrea del aglutinante de polímero al enfriarse.
	FASE*	suspensión cerámica fotocurable de carga media de sólidos	Polimerización fotoinducida de la resina aglutinante curable UV.
Procesos de extrusión a base de agua	RC DIW	Lodo cerámico acuoso altamente cargado con bajas cantidades de aditivos orgánicos (<5%vol). o gel coloidal.	Evaporación del disolvente para inducir la dilatación de la lechada. o Coagulación por floculación controlada.
	FFE ABEF	Pasta acuosa altamente cargada con bajas cantidades de productos orgánicos.	Cristalización de la fase líquida acuosa.
	CODE	Pasta cerámica acuosa altamente cargada con bajas cantidades de aditivos orgánicos (<5%vol).	Secado parcial mediante una lámpara infrarroja, con un aceite líquido que rodea la pieza para evitar la evaporación no uniforme de los lados.
	3DGP	Purín cerámico acuoso altamente cargado con agente gelificante.	Gelificación de HEMA.

3.2.2.1 Freeze-Form Extrusion

El proceso Freeze-Form Extrusion (FFE) está diseñado para utilizar pastas cerámicas con alta carga de sólidos (>50% vol.) con trazas de aglutinante orgánico (1-4%) y se realiza el depósito del material dentro de un congelador, ya que temperaturas más bajas permiten que el compuesto acuoso mantenga su forma al congelar el agua presente (Tieshu Huang 2006). Mientras que la DIW, son suspensiones coloidales, geles o pastas que se depositan a temperatura ambiente.

3.2.2.2 Ceramic On-Demand Extrusion

Extrusión sobre demanda de cerámicos (Ceramic On-Demand Extrusion, CODE) es una de las técnicas prometedoras para la manufactura de cerámica densa, ya que crea cerámicas de hasta ~ 99% de densidad teórica después de la sinterización.

La técnica consiste en depositar pastas cerámicas acuosas de alta carga de sólidos (> 50% en volumen) sobre un sustrato, capa por capa, a temperatura ambiente. En el proceso CODE, los coloides viscosos de partículas cerámicas se extruyen a través de una boquilla circular a velocidades de flujo controladas. El cabezal de extrusión puede moverse en las direcciones X, Y y Z a través de comandos de código G y M. El extruido se deposita sobre un sustrato ubicado en un tanque diseñado para contener un medio fluido, tal y como se muestra en la **Fig. 3.11 a)** y una vez que se completa el depósito de cada capa, un subsistema de alimentación de líquido bombea aceite al tanque, rodeando la capa depositada, para evitar la evaporación de agua no deseada de los lados de las capas depositadas. Luego, se usa radiación infrarroja para secar uniformemente la capa recién depositada ver en la **Fig. 3.11 b)**, este enfoque de secado por radiación uniforme en capas minimiza el gradiente de contenido de agua en la pieza fabricada y, por lo tanto, permite que el proceso CODE produzca piezas cerámicas sin grietas y manteniendo su forma cuando se depositen las siguientes capas para construir la pieza. (Ghazanfari, Li, Leu, Watts, & Hilmas, 2017; Li et al., 2018).

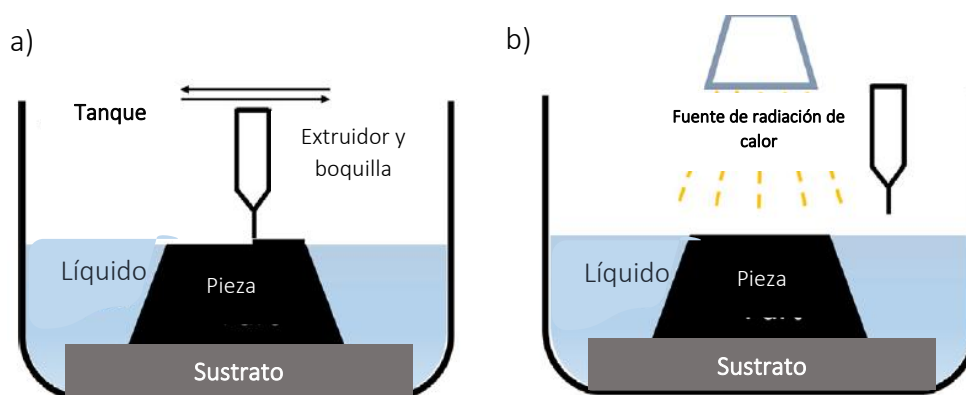


Figura 3.11 Esquema del proceso de construcción de piezas a través de CODE.(Li et al., 2018)

3.2.2.3 Direct Ink Writing

Direct Ink Writing (DIW) o también llamada “depósito de formas asistida por robot” conocido originalmente como Robocasting (RC), después de ser presentada por primera vez como una patente por Cesarano y sus compañeros de trabajo en 1997, es un método asociado con el grupo de extrusión de materiales.

La técnica fue desarrollada originalmente para procesar materiales concentrados, compuestos acuosos de cerámica con poco contenido orgánico. De hecho, algunos consideran a la DIW como una descripción amplia de un conjunto de proceso de MA que utiliza material húmedo (pastas, suspensiones, geles, coloides) que se deposita para crear estructuras diseñadas previamente. Casi todo lo que se puede convertir en polvo y humedecerse puede manufacturarse mediante la DIW siempre que las propiedades reológicas se ajusten.

Las técnicas de DIW tienen diferentes sistemas de alimentación del material pues hacen uso de distintos equipos como, bomba de jeringa neumática, pistón mecánico o extrusora de tornillo (Ashwin & Jafferson, 2021). De hecho, éste tipo de sistemas se pueden acoplar y conectar a impresoras 3D comerciales que pueden costar menos de \$1000 US y llevar a cabo el proceso un proceso similar al DIW.

Entre sus principales ventajas de esta técnica son su gran capacidad aplicación utilizando cualquier material húmedo a diferente viscosidad, así como, su bajo costo y construcción simple a diferencia de las costosas técnicas de FBP y VAT. Aunque existen factores a considerar para la óptima aplicación del proceso, tal como el tamaño o forma de la boquilla, la viscosidad, la densidad del lodo/pasta, la velocidad del cabezal, flujo de depósito, el proceso de sinterización y la técnica de secado pueden afectar significativamente las propiedades de la pieza final y el acabado de la superficie y, por lo tanto, deben investigarse a fondo. Destacando ampliamente el “tamaño de la boquilla”, ya que puede variar mucho, de hecho basándose en las metodologías actuales el tamaño más pequeño con el que se puede manufacturar se limita a $0.1 \mu\text{m}$, el cual se utiliza en microfabricación, mientras que existen tamaños tan grandes alcanzando dimensiones en decímetros, tamaños que sea han utilizado para aplicaciones de construcción haciendo uso de cemento como material de extrusión, donde la rugosidad superficial de la pieza es de un orden de magnitud similar.

3.2.2.4 Aplicaciones

Vale la pena señalar que hasta ahora este proceso se ha enfocado en la fabricación de dispositivos cerámicos funcionales como cerámicas piezoeléctricas y celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) (Chen et al., 2021).

Se predice que el mercado global para la manufactura aditiva de cerámica técnica aumentará de \$ 174 millones en 2017 a \$ 544 millones en 2022 y valdrá \$3.1 mil millones para 2027.(Lakhdar et al., 2021; LEVI, 2018).También, el uso de la MA de cerámicos en la

biomedicina tiene gran interés dado que ofrece biocompatibilidad para gran cantidad de aplicaciones, tal como la dental.

Entre los materiales mayormente estudiados para las tecnologías de extrusión se tiene a la alumina (Al_2O_3), dióxido de zirconio (ZrO_2), hidroxiapatita (HAp o $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), bio-vidrio ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$), óxido de titanio (TiO_2), fosfato tricálcico (TCP o $\alpha/\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y el vidrio bioactivo, este último ha sido una de las últimas invenciones que se han utilizado ampliamente para aplicaciones clínicas son muy eficientes para sus tareas dentro del cuerpo humano. Además, una de las impresoras más utilizadas para la fabricación de componentes biomédicos basado en cerámica es la Z-Cast. (Singh et al., 2017). Un ejemplo de este tipo de aplicación se muestra en la **Fig. 3.12 a)** estructura de andamios porosos mediante el método FDM, utilizando PLA/HA para la ingeniería de tejido óseo con una carga sólida de HA de hasta el 50%.

Por otro lado, en los últimos años, se han construido macropiezas tridimensionales para diversas funciones, tales como: absorción o degradación de contaminantes, producción de hidrógeno, entre otras. Un ejemplo, es la creación de monolitos tipo panal para la captura de CO_2 a través del uso de la de adsorción eléctrica oscilante, Los monolitos fueron hechos con zeolita 13X y carbón activado a composiciones de 70% y 30% con respectivamente y carboximetilcelulosa, los realizaron usando el módulo Discov3ry Extruder con 0.84 mm diámetro de orificio para su extrusión. **Fig. 3.12 b).**

Al mismo tiempo, tecnologías de la MA abren nuevas posibilidades para adaptarse con diferentes aplicaciones en el sector energético; por ejemplo, para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía (ESD), para la fabricación de ESD estructurales (por ejemplo, baterías de iones de litio (LIB), óxido de zinc-manganeso (Zn-MnO_2), las baterías de litio-azufre (LiS) y los supercondensadores (Corson L. Cramer, 2022).

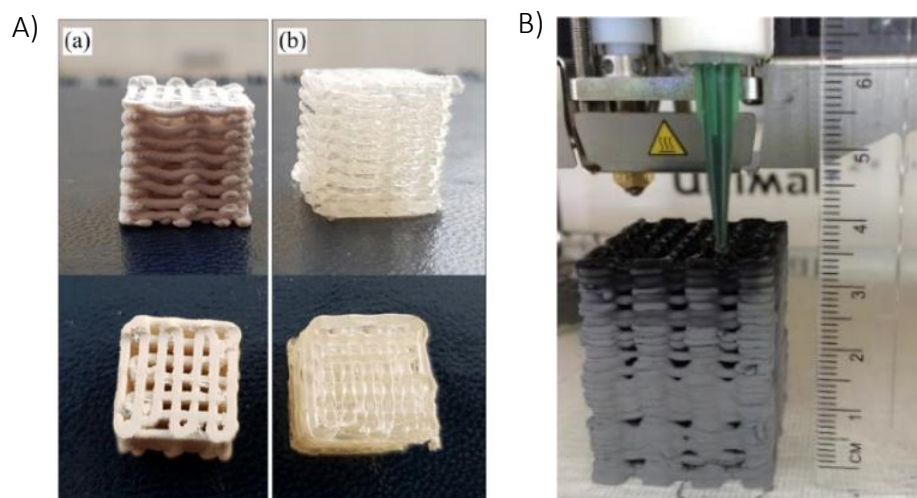


Figura 3.12 A) Pieza manufacturada con FDM, a) HA con PLA b) PLA puro (Corcione et al., 2019) y B) Monolito manufacturado de zeolita y carbón activado con dimensiones de $30 \times 30 \times 43 \text{ mm}^3$ (Regufe, Ferreira, Loureiro, Rodrigues, & Ribeiro, 2019).

3.3.2.5 Comparativa con otras tecnologías

Un diferenciador que los procesos de extrusión de material es que tienen la capacidad de fabricar componentes cerámicos sin exceso de componentes orgánicos, ya que el PBF, VAT o BJ pueden requerir grandes cantidades de aglutinantes orgánicos (hasta 50 vol.%) que son utilizados para la adhesión de partículas. Así mismo, estos agentes orgánicos durante su proceso de agotamiento, el material orgánico puede descomponerse y liberar productos químicos nocivos en el medio ambiente (Mason, Huang, Landers, Leu, & Hilmas, 2009). Además, en el proceso de PFB suele dar como resultado piezas cerámicas altamente porosas, mientras que el proceso de extrusión tal como DIW, CODE y las técnicas derivadas de la VAT son las más adecuadas para la producción de cerámica densa (Baltazar et al., 2021).

Una ventaja contundente en los procesos de extrusión es que el material de manufactura a menudo tiene una alta viscosidad que le permite depositarse con menos soportes, excepto para los ángulos de orientación de depósito altos o voladizos. De igual forma, el que el proceso de extrusión se logre a temperatura ambiente, beneficia que las piezas manufacturadas no sufran tensiones térmicas ni residuales en su estructura.

Aunque cabe mencionar que una limitante de las técnicas del proceso de extrusión es que se alcanza un alto nivel de rugosidad superficial, debido al efecto de escalonamiento en cada depósito de capas, además de que se observa una variabilidad dimensional bastante alta debido a que, dentro de la suspensión al tener diferentes aditivos, pueden causar defectos, relacionados con su eliminación, que provocan contracción volumétrica y la formación de grietas en la pieza manufacturada, en algunos casos da como resultado una densificación y una resistencia mecánica deficientes (Buj-Corral, Dominguez-Fernandez, & Gomez-Gejo, 2020; Shahzad & Lazoglu, 2021). Además de que las propiedades de material tienden a ser bastante anisotrópicas.

Uno de sus principales inconvenientes es que la viscosidad debe ser constantemente monitoreada para obtener suficiente cizallamiento y flujo a través de la boquilla. Así como la resolución de la pieza, que, aunque podrían usarse boquillas muy delgadas para lograr una mejor resolución, los tiempos de construcción serían muy largos.

3.2.3 Post-procesamiento en piezas manufacturadas de cerámicas

Cabe señalar que todas las técnicas de MA para la fabricación de cerámica necesitan pasos de post-procesamiento como la sinterización en estado sólido y en fase líquida, sinterización por síntesis de reacción, la infiltración de fusión reactiva (RMI), la infiltración química de vapor (CVI) o la impregnación y pirólisis de polímeros (PIP) para consolidar las preformas manufacturadas en piezas densas y utilizables. A diferencia de SLS es el único método que puede proporcionar cierta consolidación directa del polvo cerámico durante la manufactura debido al calor aplicado (Corson L. Cramer, 2022).

3.2.3.1 Tratamiento térmico en cerámica

Las fases críticas en los tratamientos térmicos de una cerámica son: el secado, cocción de ésta y la sinterización. Durante el secado, el control de la velocidad de eliminación de agua es crítico. El secado, en la parte interna de un cuerpo se realiza a través de la difusión de moléculas de agua hasta la superficie donde ocurre la evaporación. Si la velocidad de evaporación es mayor que la velocidad de difusión, la superficie se secará más rápidamente que el interior, ocasionando, con una alta probabilidad la formación de defectos tales como distorsión de la red y fisuras. Durante la sinterización, los procesos de transporte de masa son cruciales en la densificación de la pieza verde. En la etapa inicial de la sinterización se forman cuellos entre las partículas que están en contacto debido principalmente a mecanismos de difusión superficial y evaporación-condensación; en esta etapa no hay densificación.

El proceso de densificación de las cerámicas manufacturadas se logra principalmente durante la sinterización a alta temperatura. Existe una buena correlación entre la densidad de las cerámicas sinterizadas y las propiedades mecánicas. Dentro de un cierto rango de temperatura de sinterización, aunque los granos crecen gradualmente, no se producen grietas obvias. Conduciendo a que la densidad que gradualmente aumenta provoca a un aumento de la resistencia a la compresión, la dureza y el módulo elástico. (Chen et al., 2021).

3.3 Extrusión de material: Material húmedo cerámico

Los materiales húmedos cerámicos en el proceso de extrusión consisten en suspensiones altamente concentradas, que también se conocen como pastas o lodos cerámicos. Las suspensiones coloidales son lodos altamente concentrados de partículas cerámicas (típicamente 40–50 vol.% o 60–80 % en masa) en un líquido de baja viscosidad, comúnmente agua, y una pequeña porción de aditivos orgánicos (<2 % vol. o ≤ 1 % masa) (del-Mazo-Barbara & Ginebra, 2021) que permiten ajustar las fuerzas de interacción entre partículas por mecanismos que se mencionarán más adelante (electroestáticas, estéricas, electroestéricas, puentes de hidrogeno, intercambio iónico o fuerzas de Van der Waals).

La reología ideal para el material húmedo a manufacturar es la de un **fluido pseudoplástico y de Bingham**, es decir, un fluido que muestra un estrés de rendimiento inicial y cuya viscosidad disminuye con el aumento de la tasa de cizallamiento. De esta manera, el material se puede extruir fácilmente a baja presión, pero es capaz de conservar su forma una vez depositada. Para lograr adaptar este tipo de comportamiento reológico en suspensiones cerámicas, se pueden usar diferentes estrategias que incluyen:

- (i) mecanismos de gelificación/espesamiento durante/después de la manufactura, donde los dos enfoques principales es a través, suspensiones coloidales y suspensiones incrustadas en gel, que incluyen suspensiones a base de hidrogel u organogel, ver la *Fig. 3.13*) y

- (ii) desarrollo de material húmedo con el comportamiento reológico deseable antes de la manufactura, a través de su formulación con un aglutinante polimérico y/o un plastificante.

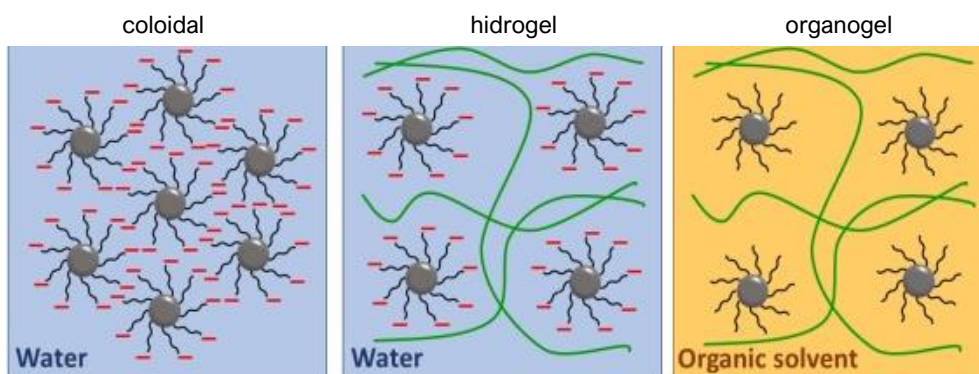


Figura 3.13 Diagrama esquemático que ilustra las interacciones entre partículas para los tres tipos principales de materiales húmedos cerámicos en la DIW: suspensiones coloidales, hidrogel y organogel.

Por ejemplo, para lograr mecanismos de gelificación, se puede lograr a través de la floculación de una suspensión cerámica, mediante un cambio en el pH, la resistencia iónica del disolvente, la adición de polielectrolitos y a través del uso de aditivos gelificantes, lo cual es favorable porque hace uso de una cantidad muy pequeña de aditivos orgánicos, lo que hace innecesario un paso dedicado de desunión (Baltazar et al., 2021; del-Mazo-Barbara & Ginebra, 2021; Franchin et al., 2017).

3.3.1 Fuerzas estabilizadoras en una suspensión coloidal cerámica

Generalmente se emplean tres mecanismos diferentes para estabilizar las partículas cerámicas en disolución: (i) estabilización electrostática, (ii) estérica y (iii) electrostérica combinada. Para partículas cerámicas dispersas en agua, la estabilización electrostática y electrostérica suelen ser relevantes para el sistema de base acuosa en el que se observan cargas superficiales. En el caso de suspensiones altamente concentradas, la estabilización electrostática mediante el uso de especies de polielectrolitos que contienen grupos funcionales, como amina o carboxílico, se han utilizado para estabilizar partículas cerámicas (Peng, Zhang, & Ding, 2018).

3.3.1.1 Interacción electro-estérica

Las interacciones electrostáticas influyen mucho sobre la estabilización de un sistema coloidal. Es por ello, que es importante conocer la carga asociada a la partícula para reconocer que tipo de interacción se podrá llevar a cabo en la suspensión. En el caso de los óxidos metálicos, sobre su superficie se tiene una cubierta de iones hidroxilo que en presencia de agua pueden protonarse o desprotonarse en función del pH de la disolución.

Existen dos conceptos fundamentales para entender cómo se comportará eléctricamente la superficie del óxido, uno de estos es el punto de cero carga (PZC) que es un parámetro particular de cada óxido metálico, dependiendo de la historia química del soporte y la historia

térmica de la muestra tendrá un comportamiento específico, es un parámetro que puede indicarnos si la superficie de una partícula de óxido metálico estará cargada positiva o negativamente y depende del pH; **Fig. 3.14.**

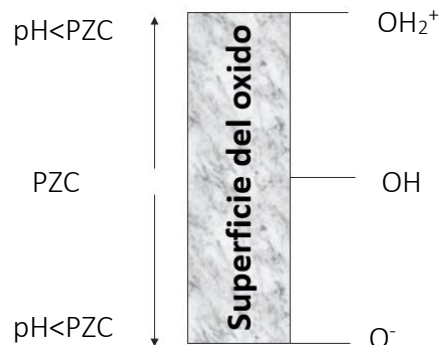


Figura 3.14 Modelo del punto de carga cero.

El otro es el de doble capa eléctrica, la cual describe cómo será la interacción de contraiones y coiones en la región interfacial de la superficie cargada permitiendo que la superficie sea neutralizada a través de estos. Para describir este fenómeno, existen diferentes modelos:

- i. el primero fue desarrollado por Helmholtz 1879, el cual considera que la interfase sólido-líquido crea una monocapa fija de contraiones;
- ii. el segundo descrito por Gouy y Chapman 1916 donde establecen que los contraiones mantienen un movimiento aleatorio llamada “capa difusa”;
- iii. el tercero fue hecho por Stern en 1924 que propone unir los dos modelos anteriores en dos partes separadas, donde en la primera capa se adsorben contraiones (capa de Stern) y la segunda es una capa difusa;
- iv. y finalmente, Grahame 1938 que plantea una división de la capa de Stern en dos planos, el interior y el exterior de Helmholtz, donde el plano interior (IHp) es una capa dada por las fuerzas de adsorción y la del plano exterior (oHp) es debido a fuerzas electrostáticas (Marco-Buj, 1998).

Concluyendo que la posición del PZC y el signo de la carga superficial que ofrece la doble capa eléctrica son cruciales para la adsorción de especies iónicas de la solución pues afectan las propiedades de las dispersiones.

En el caso particular de polímeros adsorbidos en la superficie de las partículas, crean un efecto en las interacciones eléctricas en la doble capa e interacciones de Van der Waals. En el primer caso, la repulsión eléctrica de la doble capa se potenciará si el agente estabilizante está ionizado y si tiene el mismo signo que el de las partículas. Mientras que la interacción de Van der Waals (fuerzas permiten la unión de partículas en los coloides) las capas adsorbidas solvatadas en agua pueden causar una disminución significativa de la constante de A Hamaker, debilitando la atracción entre partículas. Adicionalmente existen estabilizaciones estéricas, las cuales se requiere una débil adsorción del polímero sobre la superficie para ofrecer mayor movilidad permitiendo la reorganización y la formación de una capa densa que maximice el efecto estérico. (Bekkour, Leyama, Benchabane, & Scrivener, 2005; Luckham & Rossi, 1999).

3.3.1.2 Intercambio iónico-aniónico en la capa de Stern

Se genera cuando los OH que se encuentran como contraiones a la superficie de la partícula son intercambiados por un polianión, éste mecanismo ocurre con los grupos carboxilos que se intercambian por el OH, y ocurre a un pH alrededor de 7. Con un exceso de OH⁻, es decir, medio básico, se invertirá el proceso y se producirá la desorción de los polianiones.

3.3.1.3 Puentes de Hidrógeno

Este tipo de enlace se produce por la interacción directa entre la molécula adsorbida y los oxígenos o hidroxilos de la superficie del mineral arcilloso. Las interacciones de tipo enlace de hidrógeno se vuelven significativas particularmente en moléculas grandes y polímeros donde los enlaces aditivos debido al alto peso molecular del polímero producen un complejo relativamente estable. Sin embargo, una muy débil la atracción puede resultar para moléculas más pequeñas y, en este caso, las interacciones ion-dipolo se vuelven más significativas. Cabe recalcar que si la suspensión de partículas tiene un pH > 7, el mecanismo de adsorción es de intercambio iónico, si el pH es menor a 7, el mecanismo de adsorción es por puentes de hidrogeno. Hay asociaciones muy favorecidas en polímeros muy activos, como el NaCOOR, debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno (Bekkour et al., 2005; Luckham & Rossi, 1999).

3.3.2 Polielectrolitos

Los polielectrolitos son polímeros que poseen una carga presente a lo largo de la cadena, a diferencia de otros polímeros que tienen una especie cargada en un extremo de la molécula solamente. Las propiedades especiales de los polielectrolitos, en comparación con los polímeros sin carga, son su solubilidad en agua generalmente excelente, su propensión a hincharse y unir grandes cantidades de agua, y su capacidad para interactuar fuertemente con superficies y macromoléculas con carga opuesta. En **Tabla 3.3** se describen algunos usos para los polielectrolitos. Debido a estas características, se utilizan ampliamente como modificadores de superficie y reología. Estas propiedades típicas de los polielectrolitos están íntimamente relacionadas con las fuertes interacciones electrostáticas en las disoluciones y, por lo tanto, son sensibles al pH de la disolución, así como, a la cantidad y tipo de electrolitos presentes en ella.

Tabla 3.4 Habilidades y usos de los polielectrolitos (Stuart, de Vries, & Lyklema, 2005).

Habilidad	Uso
Cambiar drásticamente las propiedades de fluidez de disoluciones acuosas o de suspensiones	Agentes adelgazadores en comida u otros productos y mejorar el recubrimiento del aceite
Interactuar con partículas de carga neutra	Como floculante o dispersante, dependiendo del peso molecular y la densidad de carga
Interactuar con iones pequeños Interactuar con macromoléculas de carga opuesta	Retenedor de agua En membranas permeables selectivas

En la figura 3.15 se muestran los tipos de estructuras moleculares que pueden tener los polielectrolitos son diversas y se pueden distinguir en dos tipos, los homopolielectrolitos y copolielectrolitos.

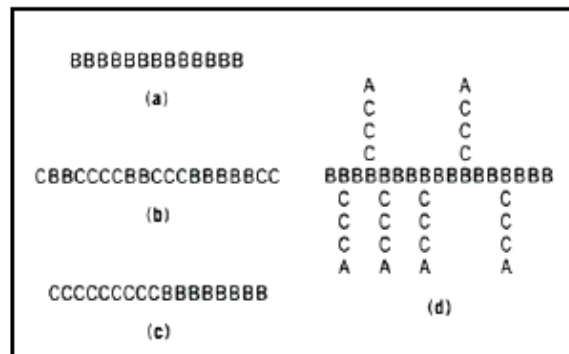


Figura 3.15 Esquema de algunas estructuras moleculares de los polielectrolitos a) homopolímero b) copolímero al azar c) copolímero en bloque y d) copolímero ramificado, donde A = unidad de anclaje de la partícula y B y C) unidades solubles (Marco-Buj, 1998).

Los polielectrolitos se pueden clasificar como "débiles o fuertes" dependiendo de si tienen o no un pK en el rango de 0 - 14 para que puedan sufrir reacciones de intercambio de protones a pH experimentalmente relevante. Por ejemplo polielectrolitos fuertes tal como el catiónico -NR₄⁺ y aniónico -SO₃H no tienen pK intrínseco asociado, mientras que los polielectrolitos débiles como el catiónico poli(alilamina) (-NH₂) tiene un pK de 10.5 - 11, o bien, el aniónico carboxílico (-COOH) con pK de 4-4.5 (Stuart et al., 2005). Es por ello por lo que los polielectrolitos "fuertes" tienden a no verse afectados por los cambios de pH mientras que los polielectrolitos "débiles", si lo hacen.

Los polielectrolitos que se utilizan para modificar las propiedades de fluidez (dispersar partículas) o controlar las características de flujo, tienen sujeta su estabilidad de dispersión a fuerzas repulsivas entre las partículas, como consecuencia, dependen de la adsorción del polielectrolito sobre la partícula a dispersar, ya que la adsorción sobre la partícula aumenta el potencial superficial y el impedimento estérico de la partícula, lo que a su vez aumenta la dispersión. Esta adsorción está regulada por la composición química y la masa molar del polielectrolito, la superficie de la partícula cerámica, el pH y la fuerza iónica de la dispersión.

Comúnmente para estabilizar las partículas cerámicas se utilizan polielectrolitos con grupos funcionales como la amina y el carboxilo, así como, el alcohol polivinílico (PVA) y la polietileneimina (PEI) se han utilizado. (del-Mazo-Barbara & Ginebra, 2021). Entre los polielectrolitos que prefieren interactuar con el TiO₂, son de carboxilo (-COO⁻), amina (-NH₂) o fosfato (-OP(=O)⁻) ofreciendo una buena dispersión (Tsai, Chang, Yang, & Li, 2018).

En el caso muy concreto de polvos cerámicos en medio acuoso interactuando con poli(ácido acrílico (PAA), el grado de disociación y la conformación del PAA dependen fuertemente del

pH. A pH bajo, alrededor de 3, el PAA no se disocia y el polímero adsorbido presenta una conformación enrollada. La repulsión entre partículas es el resultado del impedimento estérico. La dispersión es efectiva solo cuando el polímero cubre completamente la partícula y cuando la capa adsorbida es lo suficientemente gruesa. Por encima de pH 10, el PAA se disocia y, debido al aumento de la densidad de carga a lo largo de la cadena polimérica, tiene una configuración de cola extendida. La dispersión está controlada por la cantidad de polímero adsorbido, su conformación y las interacciones electrostáticas. Se ha informado que cantidades más altas de PAA se adsorben en partículas de óxido de metal a pH bajo (Noshchenko et al., 2014).

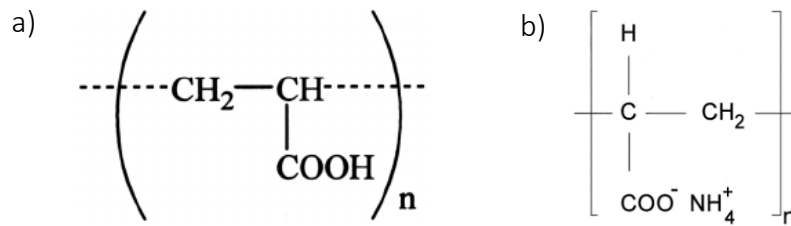


Figura 3.16 Estructura química del a) poli(ácido acrílico) (PAA) y b) poliacrilato de amonio (PAA-NH₄).

3.3.2.1 Polielectrolitos en forma de cepillo

Las escobillas de polielectrolito (PE) son una clase especial de escobillas de polímero (PB) que contienen cargas. Las cadenas de polímero alcanzan una configuración similar a un "cepillo" cuando se injertan o se localizan en una interfaz (sólido-líquido o líquido-líquido) con una proximidad suficientemente cercana entre dos cadenas de polímero injertadas adyacentes tal proximidad desencadena una naturaleza particular de interacción entre las moléculas de polímero adyacentes las obligan a estirarse ortogonalmente a la interfaz de injerto, en lugar de una disposición de bobina aleatoria. El "grafting" es la adición de cadenas de polímeros sobre una superficie, y dependiendo de su densidad la cadena del polímero interaccionará en tres distintos regímenes **Fig. 3.17**. Para lograr el régimen de "cepillo" la densidad de "grafting" es más grande que el valor crítico y la cadena, para evitar traslaparse, se estira en la dirección normal de la superficie del sustrato, este estiramiento depende del tamaño de la cadena, (Das, Banik, Chen, Sinha, & Mukherjee, 2015).

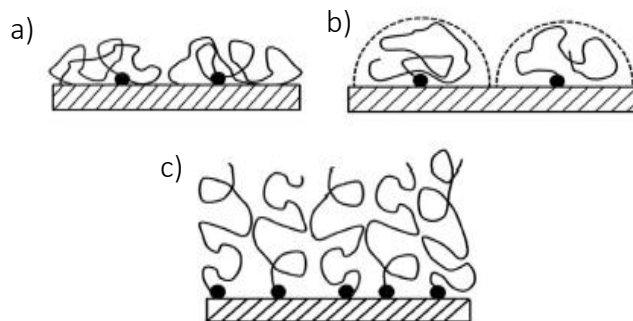


Figura 3.17 Esquema de las capas de polímero injertado en a) configuración de "torta" b) configuración de "hongo" (derecha, fila superior) y c) configuración de "cepillo".

La teoría distingue entre dos clases: Si las cadenas de polielectrolitos fuertemente disociadas como, por ejemplo, el poli (ácido estireno sulfónico) (PSS) se injertan en las superficies, se

produce un cepillo de PE apagado. El grado de disociación de las unidades de monómero iónico dentro de estos sistemas es independiente del pH en el sistema. Por otro lado, un cepillo de PE recocado se obtiene si se fijan a las superficies polielectrolitos débiles como, por ejemplo, con el PAA. Aquí el estado de carga de las cadenas depende directamente del pH local, que depende tanto del pH como de la fuerza iónica en la mayor parte de la solución. Por lo tanto, el pH se convierte en una variable decisiva y el sistema adquiere características sensibles al pH, en ambos casos de cepillos de PE apagados y recocidos, la interacción entre segmentos cargados se puede ajustar cambiando la fuerza iónica en el sistema (Ballauff & Borisov, 2006).

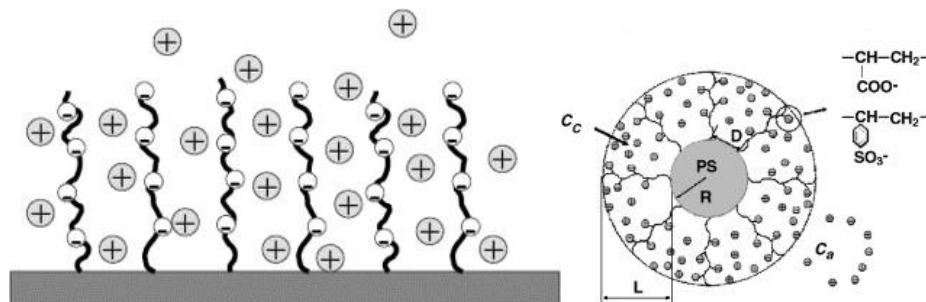


Figura 3.18 Esquema de cepillos de polielectrolitos planos y esféricos: Las cadenas largas de polielectrolitos se fijan densamente a una superficie plana o curva. La concentración de iones dentro de la capa del cepillo puede ser marcadamente diferente de la concentración de iones afuera.

3.3.3 Reología en las suspensiones cerámicas para la manufactura aditiva

En los procesos de extrusión de material el comportamiento reológico del material es estricto. Por un lado, el material debe extruirse suavemente a través de una boquilla estrecha sin obstruirse para formar filamentos continuos, donde su viscosidad debe evitar obstrucción. Por otro lado, después de ser extruidos, los filamentos deben poder conservar la forma de la boquilla, por lo que la tinta debe tener un módulo elástico alto y suficiente contenido de polvo cerámico para mantener la forma después del material se extruyó en una boquilla (fina a grande), así mismo tener la capacidad de reproducir con precisión la ruta de manufactura y soportar el apilamiento de capas para evitar el colapso de la estructura manufacturada (T. Chen et al., 2019; del-Mazo-Barbara & Ginebra, 2021).

3.3.3.1 Comportamiento pseudoplástico

La tixotropía generalmente se entiende como la disminución de viscosidad de un fluido en dependencia del tiempo debido a un cambio finito, medible y reversible de la microestructura del fluido durante el cizallamiento. En ausencia de corte, generalmente una estructura dañada se reconstruye, es decir, se dice que envejece. Por lo tanto, el comportamiento pseudoplástico o de adelgazamiento por cizallamiento podría considerarse un caso especial de tixotropía en el que tanto la ruptura estructural bajo el cizallamiento y la reconstrucción de la estructura en reposo tienen lugar muy rápidamente (Coussot, Nguyen, Huynh, & Bonn, 2002). Para poder comprender como se comporta un material de acuerdo con su interacción con esfuerzos

aplicados, y poder clasificarlos, se utiliza la ley de potencia de Ostwald-de Waele, la cual el comportamiento de flujo de un material viscoso se describe, donde la tensión de cizallado (τ) está dada por la velocidad de cizalla:

Ecuación 1

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n$$

dónde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento, k el parámetro de consistencia de flujo y n el índice de comportamiento de flujo. La viscosidad aparente es un parámetro que, en general, depende de la velocidad de cizallamiento y se define como,

Ecuación 2

$$n = k(\dot{\gamma})^{n-1}$$

Y, por lo tanto, combinando ecuaciones:

Ecuación 3

$$\tau = [k(\dot{\gamma})^{n-1}](\dot{\gamma}) = n(\dot{\gamma})$$

Dependiendo del valor del índice de comportamiento del flujo, los materiales viscosos se pueden clasificar en: Newtoniano, cuando $n = 1$ y la viscosidad es constante e independiente de la velocidad de cizallamiento; pseudoplástico o adelgazamiento por cizallamiento, cuando $0 < n < 1$; y dilatante o engrosamiento por cizallamiento, cuando $n > 1$, como se representa en la Fig. 3.19.

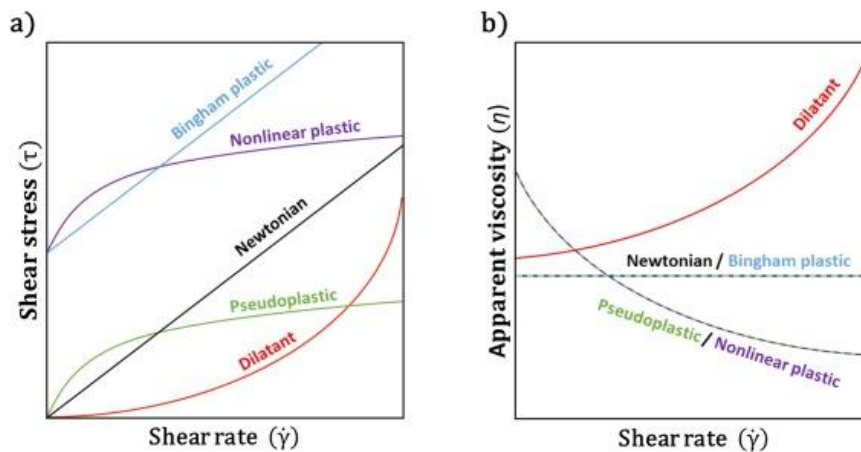


Figura 3.19 Materiales viscosos: newtoniano (negro), pseudoplástico (verde), dilatante (rojo), plástico de Bingham (azul) y plástico no lineal (púrpura). a) esfuerzo cortante vs tasa de cizallamiento. b) viscosidad aparente frente a tasa de cizallamiento (del-Mazo-Barbara & Ginebra, 2021).

En general, la suspensión formulada debe cumplir con los siguientes requisitos: (i) comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento reversible a una viscosidad de alrededor de 10–100 Pa·s a alta velocidad de cizallamiento para facilitar la extrusión del material y conservar la forma después, (ii) libre de partículas aglomerados que pueden obstruir la boquilla, y (iii) que posean un módulo relativamente alto (G') con $\tau_y > 200$ Pa para permitir el autosoporte estructural y la fabricación de estructuras de alta relación de aspecto (Peng et al., 2018).

CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Valoración y desarrollo del proceso de extrusión de material para la pasta cerámica de TiO_2

El proceso de estudio y evaluación de un nuevo material que se desea acoplar al proceso de manufactura aditiva requiere de una valoración detallada en cada uno de los pasos del proceso general de manufactura, iniciando con la preparación del “proceso de diseño y el diseño en sí”, tal y como se llevó a cabo y se describe en la **Sección 4.3**, el cual es la base para poder entender el comportamiento del material y las limitaciones del proceso de manufactura ante el material de interés en el momento de su desarrollo experimental, ya que una vez entendiendo dichas limitaciones se pueden realizar cambios necesarios desde el diseño y posteriormente en el desarrollo del proceso y lograr un acoplamiento exitoso.

También, en el caso del proceso de extrusión, identificar el comportamiento de la pasta o la necesidad de aplicar modificaciones en sus propiedades y ejecutarlas, da la pauta de si el proceso de manufactura se logrará con éxito, ya que una de sus propiedades críticas de un filamento a depositar es la viscosidad o fluidez de esta a través del ducto de tamaño reducido.

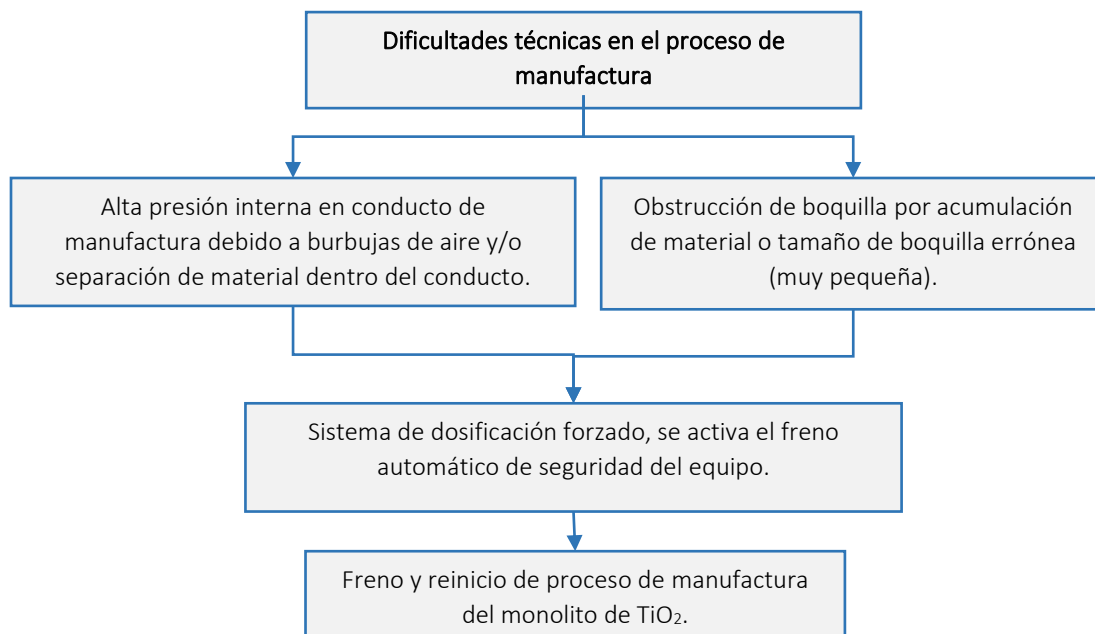


Figura 4.1 Diagrama de flujo de las principales dificultades técnicas observadas en el desarrollo del proceso de extrusión.

Lo anterior se corroboró al realizar pruebas preliminares de depósito de la pasta de TiO_2 y visualizar limitaciones técnicas en el sistema que provocaron un depósito de material intermitente en el desarrollo del proceso de manufactura, éstas se resumen en la **Fig. 4.1**. y se observó que las dos principales problemáticas en el sistema son:

- i. Una alta presión que se genera en el sistema de dosificación;
- ii. Taponamiento de la boquilla.

Por lo anterior, se analizó la raíz de estos inconvenientes y se concluyó que, al agregar una modificación de tipo reológico, a través de la adición del dispersante Poliacrilato de amonio, mejoraría las propiedades de fluidez de la pasta y se promovería un mejor funcionamiento del dosificador y del proceso en general de manufactura, con el cual se ampliaría el rango de estudio de los parámetros de manufactura. Por ello, el estudio de la pasta de TiO_2 con el dispersante, el poliacrilato de amonio resulta de gran interés para el uso y desarrollo del proceso de manufactura para un monolito manufacturado de TiO_2 **Sección 4.4.**

Ahondado a lo anterior, para el desarrollo y un acoplamiento exitoso del material con el proceso de manufactura, a lo largo de este estudio se realizó un proceso iterativo que se describe en la **Fig. 4.2**, donde se describen las etapas principales para el desarrollo del monolito manufacturado de TiO_2 , el cual permitió una correcta modificación de propiedades en la pasta y en el sistema mismo.

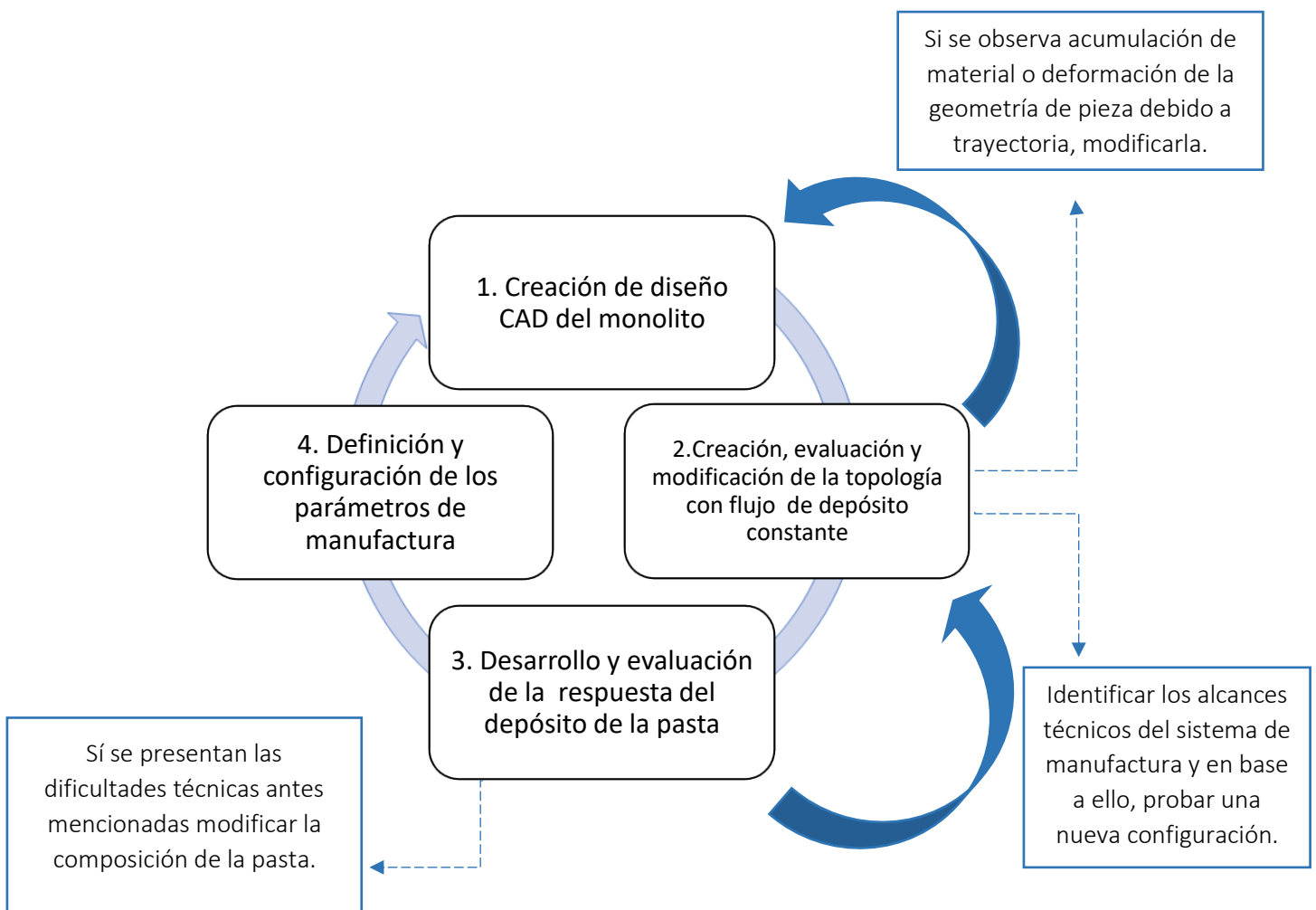


Figura 4.2 Pasos críticos en la evolución del proceso de extrusión para el sistema de manufactura aditiva adaptado, haciendo uso de pasta cerámica de TiO_2 .

Adicionalmente, al utilizar un método iterativo para el entendimiento de la tecnología de MA para el proceso de extrusión en la sección de “Resultados” hay parámetros que se van evaluando simultáneamente y se describen a la par.

Es importante mencionar que, dentro del proceso, variables como el tamaño de boquilla, altura de depósito y flujo tienen una alta injerencia en sí el proceso de manufactura presente o no dificultades técnicas, razón por la cual, los parámetros de manufactura son clave, por ello, fueron evaluadas a detalle donde se describe en **Sección 4.5** los parámetros evaluados.

Al tener una correcta selección de los parámetros de manufactura permitió obtener las piezas monolíticas manufacturadas con la correcta geometría, las cuales se le aplicaron un post-procesamiento **Sección 4.6** y se le evaluó su respuesta estructural al contener o no un soporte, a través de las pruebas de esfuerzo de compresión **Sección 4.7**. Por último, como parte de caracterización de las piezas de mayor respuesta al esfuerzo de compresión se analizaron a través de la técnica de Difracción de Rayos X y Microscopia electrónica de barrido **Sección 4.8**.

4.2 Equipos e instrumentos de manufactura aditiva

El equipo de manufactura aditiva para el desarrollo del proceso de extrusión de material fue una adaptación de dos equipos principales con accesorios, tal y como se representa en esquema de la **Fig. 4.3**, el cual se compone de mini router CNC Desktop y un dosificador de tipo bomba de alta presión (KD Scientific, Serie 200, USA).

El contenedor del dosificador es jeringa de acero inoxidable de 30 mL la cual es sostenida a través de un adaptador metálico hecho a medida, el dosificador tiene la capacidad de regular la presión aplicada al pistón de la jeringa para lograr flujos de depósito desde los $\mu\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$. La pasta se hizo fluir a temperatura ambiente a través de conducto de Politetrafluoroetileno de 24 cm y 2 mm de diámetro interior, el cual estaba conectado por conexiones rápidas a la jeringa y al cabezal, este último se modificó y se ajustó a través un adaptador hecho a medida que inmoviliza la boquilla.

Las boquillas de uso fueron desde tamaño macroescala (>1.0 mm) de 1.2 mm y mesoescala (0.1 a 1.0 mm) de 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.8 mm.

El mini router CNC fue guiado a través del Software Match 3 que controla los tres ejes principales X, Y y Z y la velocidad del cabezal, éste software fue instalado en un sistema de cómputo especialmente para el control y monitoreo del desarrollo del proceso de manufactura.

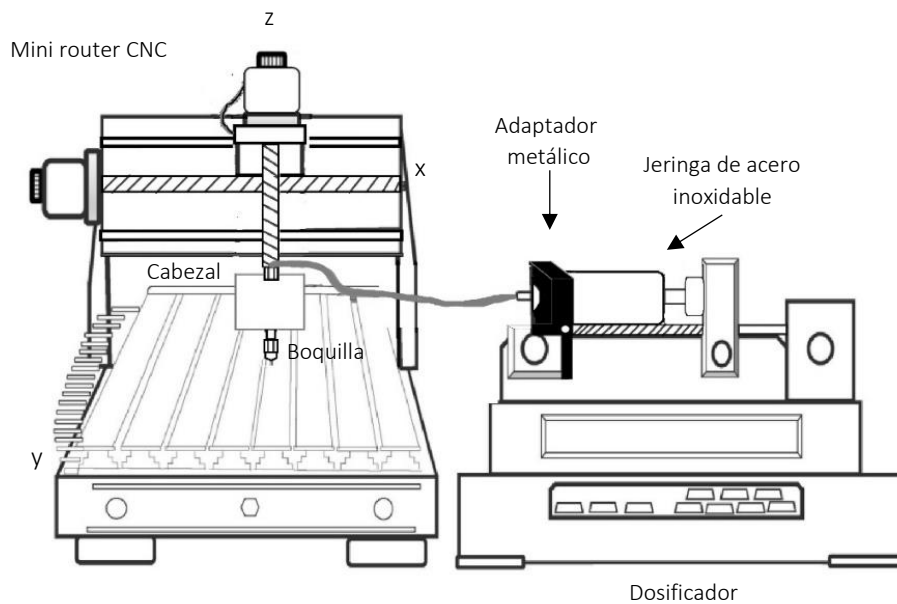


Figura 4.3 Sistema de manufactura aditiva adaptado para el desarrollo y evaluación del proceso de extrusión de TiO_2 . Esquema modificado de (Mendez-Arriaga, Calleja, Ruiz-Huerta, Caballero-Ruiz, & Almanza, 2019).

4.3 Proceso del diseño de la pieza monolítica manufacturada

En proceso de diseño que se realizó es cíclico y consiste en cuatro principales etapas: La *primera etapa* fue la creación del diseño CAD de la pieza a manufacturar y su transformación a archivo STL, la herramienta que se utilizó fue Fusion 360 (Autodesk Inc., San Rafael, CA., EE. UU.); la *segunda etapa* consistió en la lectura del archivo STL en el programa Slic3r para la configuración y selección de los arreglos preliminares de parámetros de manufactura tal como, el diámetro de boquilla, velocidad del cabezal de inicio, puentes, partes finas, pieza con o sin relleno, perímetros, etc., además con ella se generó la correcta distribución de capas a depositar de la pieza diseñada y su traspaso de STL a Código G (traspaso en coordenadas X,Y y Z).

Una vez teniendo el código G preliminar, la *tercera etapa* fue la optimización de la trayectoria de deposición a través de la herramienta computacional NC corrector, en donde se verificó, evaluó y modifico las velocidades de desplazamiento y de puentes, así como, la altura de deposición de capa en relación con tamaño de boquilla. Finalmente, como ultima y *cuarta epata*, el código optimizado se traspasó al software Match3 para corroborar la correcta lectura y movimientos del cabezal en el arranque y funcionamiento del CNC.

El proceso de diseño se llevó a cabo para cada geometría preliminar con su respectiva evaluación y modificación después de encontrar cambios necesarios y limitantes para lograr la correcta deposición de la pasta de TiO_2 . La **Fig. 4.4** muestra un esquema de las cuatro etapas del proceso de diseño, éste se describe como un sistema cíclico debido a su amplia regresión, modificación y evaluación de etapas, además de las respectivas herramientas que se usaron.

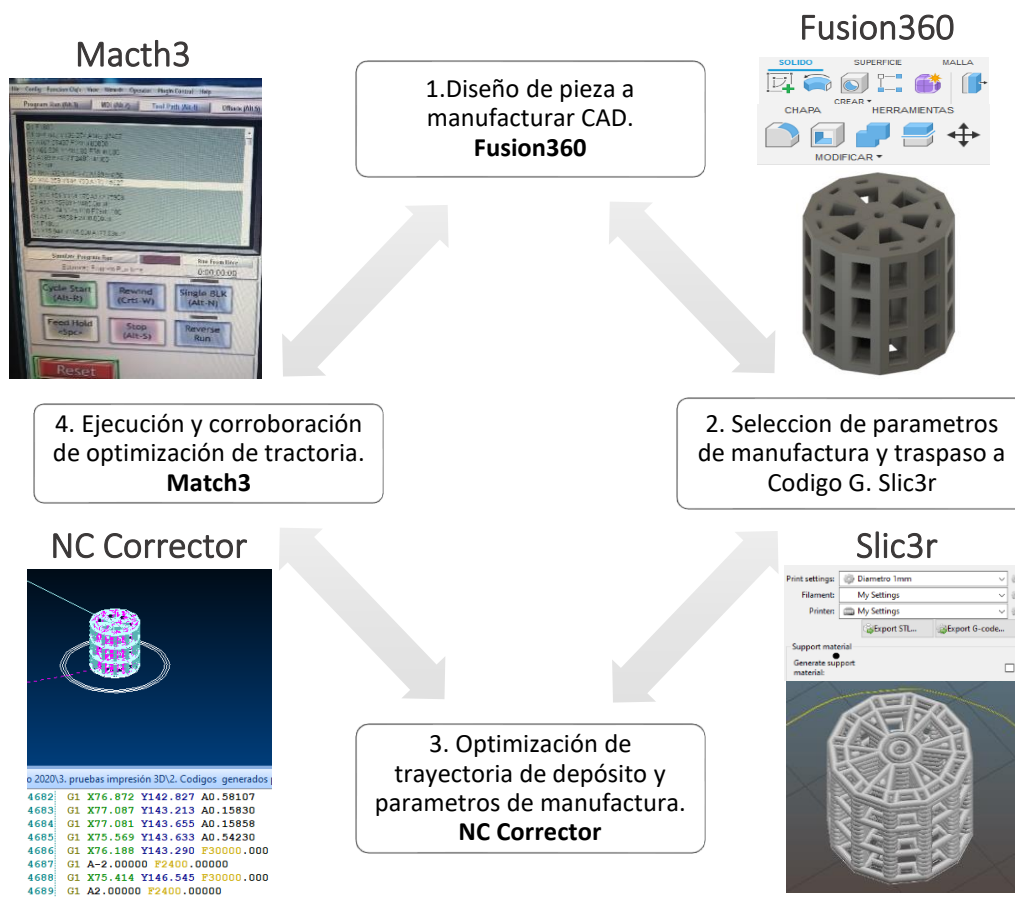


Figura 4.4. Pasos realizados para el proceso de diseño de la pieza monolítica a manufacturar.

4.4 Conformación de la pasta de TiO_2 Y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$

Pasta de $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Se realizó la pasta con polvo de TiO_2 P25 (Aeroxide Evonik Degussa GmbH, 99.50% pureza, composición cristalina Anatasa $\sim 70\%$, Rutilo $\sim 30\%$, $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ BET, tamaño promedio de 21 nm; densidad de $130 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y 1.5% de humedad) y agua destilada a un barrido de composiciones 45 a 52.5 w/w % de carga sólida. La mezcla se homogenizó manualmente con monitoreo de tiempo. Y se midió el pH de mezcla con un potenciómetro de línea (5521, Hanna Instruments, Inc USA).

Pasta de $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{PAA-NH}_4$.

Para identificar y analizar el comportamiento de la variación del pH en una disolución de Poliácido de Amonio (PAA-NH_4 , 45-50 m/v%, WyN-Corp.) interactuando con NaOH se realizaron 3 fases de experimentación.

En la primera fase, se realizó un barrido distintas cantidades de NaOH a 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15 y 20 % v/v a 3 % v/v de PAA-NH_4 . Las muestras finales eran de un volumen de 10 mL. Ésta disolución

se realizó haciendo uso de un matraz aforado. Finalmente, la disolución se traspasó a un contenedor de apoyo del potenciómetro para la respectiva medición del pH.

En la segunda, se fijó una carga sólida de TiO_2 a 49 %m/v para la creación de la pasta y se adicionaron diferentes cantidades de PAA- NH_4 a 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5 y 3.0 %m/v con tres distintas proporciones de NaOH, éstas fueron 3, 4 y 5 % v/v.

Como última fase, en la pasta 49 %m/v de TiO_2 se seleccionó 5% v/v de NaOH para la activación del PAA- NH_4 , donde se realizó nuevamente a un barrido del contenido de PAA- NH_4 a 0.75, 0.875, 1, 1.125, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25 %v/v.

En las tres fases se registró el pH de la pasta y los efectos reológicos del uso del PAA- NH_4 , observando y describiendo cualitativamente el fenómeno. Cabe mencionar que, para alcanzar la homogeneidad de la pasta, se mezcló manualmente con monitoreo de tiempo definido, y para obtener mayor interacción del PAA- NH_4 con TiO_2 , el PAA- NH_4 se mezcló previamente en la disolución de NaOH:H₂O y posteriormente se adicionó el polvo de TiO_2 a dos tiempos diferentes.

4.5 Evaluación de los parámetros de manufactura aditiva

En cada inicio de pruebas se verificó que el código G fuera el correcto y se generará la correcta lectura en el Match3, a sus debidas posiciones de origen de las coordenadas x, y y z, así como los límites de velocidades del cabezal de manufactura (velocidad de movimiento de los ejes del CNC).

Cada prueba de manufactura se depositó el material extruido sobre un sustrato de vidrio. En cada prueba, se comprobó que la posición de boquilla estuviera al ras del sustrato, es decir, tal como en las impresoras 3D comerciales, se utiliza una hoja de papel la cual se hace pasar entre la boquilla y la plataforma de construcción verificando que pueda moverse libremente, esto comprueba que la separación entre sustrato-boquilla es la adecuada para iniciar las pruebas.

4.5.1 Parámetros de manufactura para la pasta de composición $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$

En esta parte se evaluaron los siguientes tamaños de boquillas a 0.4 0.8 1.0 y 1.2 mm para la extrusión del material a un flujo de depósito de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, con los resultados se seleccionó el tamaño de boquilla que ofreciera un flujo continuo. Posteriormente se evaluaron diferentes valores de flujo de depósito en relación con la velocidad del cabezal (la relación que se seleccionó fue a distintos valores, pero manteniendo equivalencia entre ellas), ya que impacta directamente en el tiempo de depósito y por ende, en la construcción de la pieza manufacturada, ver **Tabla 4.1**.

Además, al inicio de las pruebas de manufactura se estableció una altura de capa depositada de 0.95 mm, dicho valor fue seleccionado tomando como referencia que es el 80% respecto al

tamaño de boquilla con la finalidad de obtener una mejor unión entre las capas y se comprobó empíricamente con la adhesión correcta capa por capa de la pasta depositada.

Tabla 4.1 Datos evaluados de flujo, velocidad del cabezal y tiempo de manufactura.

Tamaño de boquilla	1.2 mm	
Velocidad del cabezal (mm · s ⁻¹)	Flujo (mL·min ⁻¹)	Tiempo de depósito (min)
25-55	0.18	68
55-75	0.27	45
75-95	0.37	36
90-120	0.57	25
110-140	0.77	15
140-216	0.97	10

4.4.2 Parámetros de manufactura para la pasta de composición TiO₂/PAA-NH₄

La adición del PAA-NH₄ favoreció que la pasta obtuviera mayor fluidez para su depósito y practicidad en el proceso de manufactura debido a ello, se evaluaron distintos parámetros de manufactura con la finalidad de obtener una mejor resolución de la pieza.

Inicialmente se evaluó la respuesta de la pasta a diferentes tamaños de boquilla 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, y 1.0 mm aplicando un flujo de depósito descendente iniciando con 1 hasta llegar a 0.1 mL·min⁻¹ para valorar el comportamiento de la pasta. Seguido, se varió la altura de depósito de capa en relación con su tamaño de boquilla y por último, se seleccionó un tamaño de boquilla específico con tres diferentes valores de altura de capa a depositar que fueron 0.75, 0.95 y 1.15 mm.

Una vez que se identificaron los parámetros de manufactura base, tal como el tamaño de boquilla y la altura de depósito, se estudió la relación entre la velocidad máxima del cabezal de manufactura seleccionada en el equipo, que es 140-216 mm·s⁻¹, a diferentes flujos de depósito y se observó la calidad/resolución del monolito manufacturado con geometría hexahelicoidal con y sin soporte utilizando un tamaño de boquilla de 0.8mm. Las variantes y los datos se muestran en el **Tabla 4.2**. (esta valuación nos proporcionó el flujo de depósito óptimo para monolitos con y sin soporte).

Tabla 4.2 Flujos de depósitos a una sola velocidad máxima aplicada. Seleccionando la boquilla de tamaño 0.8 mm y evaluando la manufactura de geometría hexahelicoidal con y sin soporte.

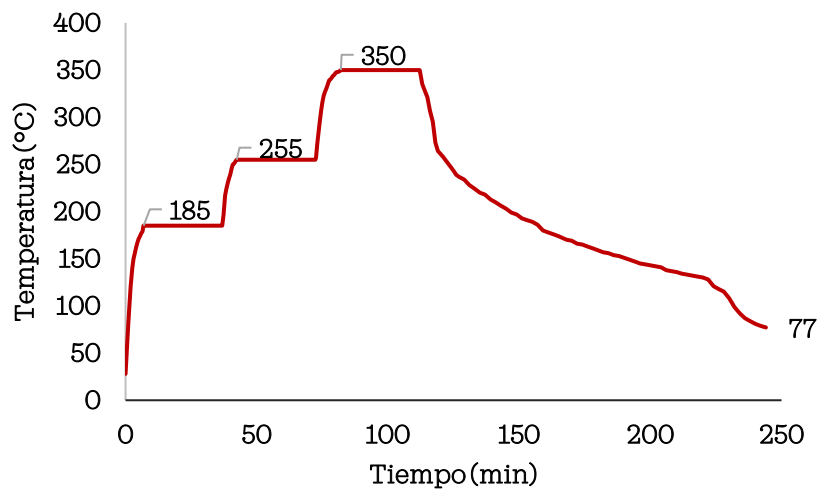
Tamaño de boquilla	0.8 mm	
Geometría hexahelicoidal	Sin soporte	Con soporte
Velocidad del cabezal a 140-216 mm·s ⁻¹ Tiempo de depósito 10 minutos	Flujo mL·min ⁻¹	
	0.57	NA
	0.67	0.67
	0.77	0.77
	0.87	0.87

4.6 Postproceso: Tratamiento térmico

Al finalizar la manufactura de las piezas se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente se llevaron a un contenedor cerrado y sin luz durante varios días (7 a 10 días) y se continuó con el tratamiento térmico, que se llevó a cabo a través de un horno eléctrico, el cual se fabricó por la que escribe **Anexo A** (125 V, 1300 W, tasa de calentamiento de $9.8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\sigma=2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), temp. Máx. 1300°C).

El tratamiento térmico consistió en aplicar una rampa de calentamiento de tres intervalos de temperatura T_{amb} a 180°C , 180 a 250°C y finalmente de 350°C , donde al alcanzar las temperaturas indicadas se mantuvieron constantes durante 30 minutos, una vez alcanzado la temperatura máxima deseada, se dejaron las piezas manufacturadas dentro del horno para un enfriamiento lento, tal y como se muestra en la **Gráf. 4.1**.

Adicionalmente, las piezas monolíticas manufacturadas se les midió su diámetro y su altura cuando eran pieza verde, a las 24 horas de su secado, antes de entrar al tratamiento térmico de T_{amb} a 350°C y cuando finaliza el tratamiento térmico.



Gráfica 4.1 Curva de calentamiento de la rampa térmica.

4.7 Pruebas de esfuerzo de compresión

La prueba de esfuerzo de compresión se realizó a través de dos placas colocadas en la parte inferior y superior de la pieza manufacturada, donde en la placa superior se le agregaba gradualmente masa calibrada provocando un esfuerzo por gravedad hacia la pieza, la fuerza aplicada fue desde los 0.01 N hasta los 59 N, dicha fuerza se le fue agregando hasta que la pieza se colapsara y se lograra una pulverización completa.

Para el cálculo del esfuerzo, se calculó el área transversal del monolito y se aplicó la fórmula: $\sigma_t = F \cdot A_t^{-1}$. Donde, σ_t :esfuerzo (KPa), F: fuerza (N), A_t : transversal área del monolito (m^2).

La prueba de esfuerzo de compresión se les aplicó a las piezas monolíticas manufacturadas con y sin soporte, a temperatura ambiente y con tratamiento térmico, donde se realizaron 2 repeticiones para cada pieza manufacturas con características específicas. En la **Tabla 4.5** se muestra las características y el número de piezas necesarias para la prueba de resistencia de compresión. El número total de piezas monolíticas manufacturadas que fueron evaluadas fueron 32

Tabla 4.3 Descripción de las características de las piezas monolíticas manufacturadas que se evaluaron para la prueba de resistencia de compresión.

Pruebas de esfuerzo de compresión	Geometría del monolito: Hexahelicoidal				# de piezas a evaluar:
	Con soporte		Sin Soporte		
Temperatura ambiente	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	4
	TiO ₂ /PAA-NH ₄	TiO ₂ /PAA-NH ₄	TiO ₂ /PAA-NH ₄	TiO ₂ /PAA-NH ₄	4
Tratamiento térmico	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	4
	TiO ₂ /PAA-NH ₄	TiO ₂ /PPA	TiO ₂ /PAA-NH ₄	TiO ₂ /PAA-NH ₄	4

4.8 Técnicas de caracterización: DRX Y SEM

- Difracción por Rayos X (DRX)

La caracterización por esta técnica se utilizó para la identificación de fases cristalinas que contienen las piezas manufacturadas de TiO₂ y TiO₂/PAA-NH₄ después de aplicar el postratamiento térmico. Se realizó por medio del método de polvos aplicando un estudio semicuantitativo, con el que se normalizaron las intensidades a 1000. Se utilizó CuK α de 1.541898 Å, a un intervalo de 15 a 80°, tamaño de paso de 0.02° y el tiempo de paso de 1°·min⁻¹ en el equipo.

- Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) se llevaron a cabo con el equipo ZEISS LSM 880 con escaneo láser de alta resolución y sensibilidad, localizado en el laboratorio Unidad de Microscopía, Facultad de Medicina de la UNAM. Para la obtención de distribución de tamaño de partícula se utilizó el Software "Image J".

CAPÍTULO 5 RESULTADOS

5.1 Diseño hexahelicoidal y su optimización topológica

Dentro del proceso de diseño y su futura manufactura de una pieza intervienen numerosos factores que pueden afectar el resultado final, referente a su calidad, resolución, o defectos internos y externos. Es ello que se realizó una evaluación inicial y primordial de las propiedades inherentes de la pasta, analizando la pasta a las composiciones de 45% 47% y 48% m/v de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ y se eligió usar una composición de TiO_2 al 48% de carga sólida para pruebas preliminares.

Con ello, se pudo observar con claridad el comportamiento que presenta el material TiO_2 al ser extruido y manufacturado se pudo identificar que:

- i) en cada una de las capas depositadas se necesita tener soporte de al menos la mitad del diámetro del filamento depositado o de lo contrario, el material se pandea ver *Fig. 5.3 a)*;
- ii) que los pasos dobles de la trayectoria promueven la acumulación del material en la boquilla como se observa en la *Fig. 5.3 b)* y por ende su taponamiento, ocasionando que la capa depositada sea más gruesa debido a la acumulación de material por el flujo continuo a través del dosificador y;
- iii) que la velocidad de cabezal y el flujo influyen en el depósito adecuado del material cuando existen puentes en la trayectoria, ya que, si no se establece una adecuada relación, el peso del filamento del material al depositarlo se bandea por la fuerza de gravedad que actúa sobre él, todas estas observaciones se comprobaron con piezas manufacturadas con diferentes geometrías preliminares y trayectorias como se muestran en la *Fig. 5.3 a) y c)*.

Adicionalmente, una de las limitantes que tiene la MA en el proceso de extrusión de cerámica es que es difícil que use un ángulo voladizo, por lo que su depósito de material recae principalmente en una posición horizontal, es decir, su diseño de la geometría y de la trayectoria de depósito debe considerar que aplicar ángulos de elevación resulta complicado (Huang et al., 2020). Por lo que en el proceso de diseño se debe proporcionar el soporte necesario.

Por ejemplo, si se observa la *Fig. 5.3 c₁ y c₂*, ambos diseños se basan en la geometría hexa-“M”, sin embargo en la *Fig. 5.3 c₂* se aumentó el soporte en la trayectoria de depósito y se observa que la pieza mejora en la retención del material y en la permanencia de la geometría.

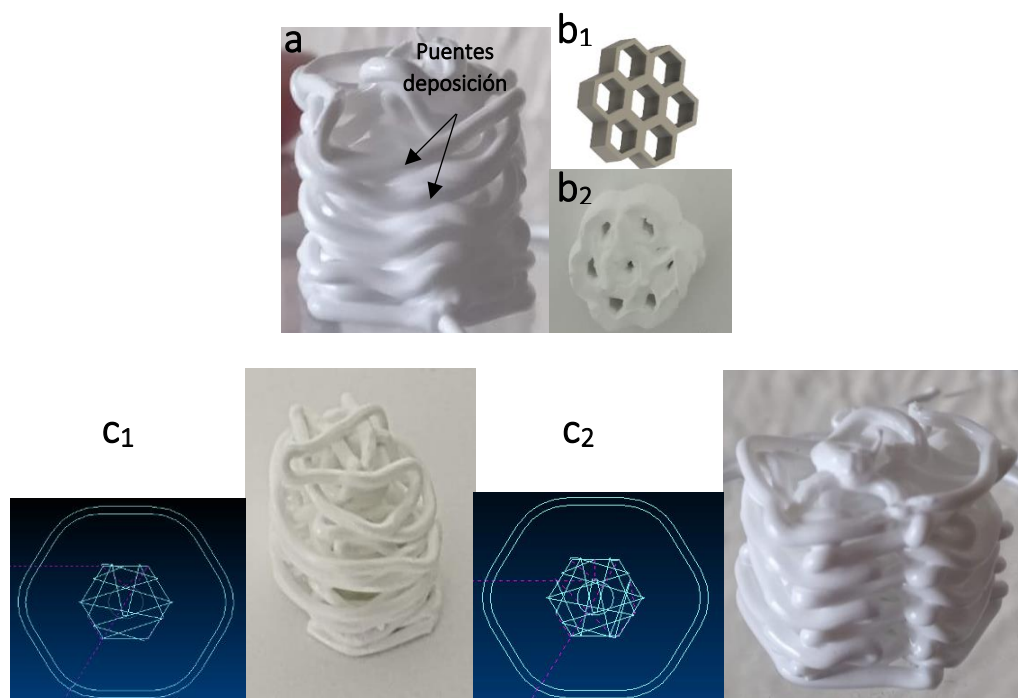


Figura 5.1 a) Pieza manufactura con puentes depositados bandeados b₁) Diseño CAD de modelo preliminar tipo panal b₂) Pieza manufacturada de diseño tipo panal con aumento de diámetro en el filamento depositado, ocasionado por el doble paso de trayectoria de manufactura c₁) Trayecto de depósito y pieza manufacturada de geometría hexa-“M” con menor número de soporte en diseño c₂) Trayecto de depósito y pieza manufacturada de geometría hexa-“M” donde se optimiza la trayectoria y se realiza un aumento de soportes.

En el diseño y manufactura de un monolito manufacturado para su uso en aplicaciones fotocatalíticas, se busca establecer que la geometría sea la adecuada para una favorable respuesta fotocatalítica, es decir, el monolito debe mantener un área específica expuesta lo más grande posible, donde toda o la mayor parte del monolito tenga una buena exposición a lo largo de su volumen al ser irradiado. Por ello, el diseño se delimitó a que no debe contener paredes externas que impidan la entrada de luz a su interior y que fuera lo más hueco posible.

Por lo anterior, inicialmente se realizaron las pruebas de manufactura preliminares con un diseño hexa-“M” donde se hizo un análisis rápido de la relación de flujo de depósito y velocidad del cabezal, así como la selección de tamaño de boquilla de mejor respuesta técnica de manufactura, que se describirá con mayor detalle en la **Sección 5.2**. Con estas pruebas se realizaron observaciones importantes con relación al flujo de depósito y velocidad del cabezal con respecto la trayectoria depositada y el resultado de la pieza final como se muestra en la **Fig. 5.4**. En las imágenes se visualiza que no hay gran diferencia en la forma final de la pieza al tener los parámetros de flujo de depósito/velocidad del cabezal de 1) 55-65mm·s⁻¹ con 0.25 y 2) 92-108 mm·s⁻¹ a 0.4 mL·min⁻¹ mientras que con la tercera pieza con 185-223 mm·s⁻¹ a 0.85 mL·min⁻¹ se crea una pequeña desviación de trayectoria probando arrastre de material y modificación en la geometría del monolito manufacturado. Concluyendo que la relación entre flujo y velocidad del cabezal son críticos para evitar el arrastre del filamento depositado.

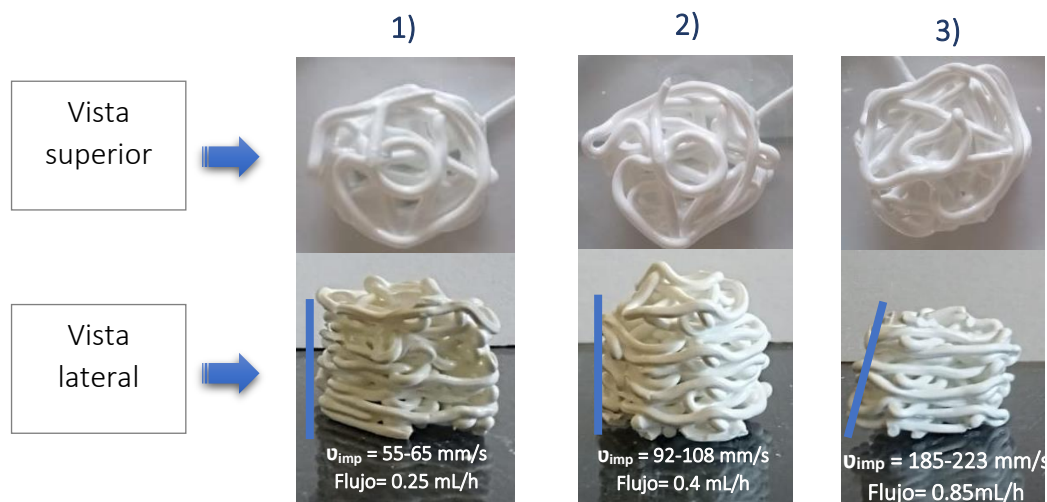


Figura 5.2 Pruebas preliminares de manufactura con geometría hexa- “M” evaluando diferente relación flujo-velocidad de manufactura, vista superior y lateral.

Con todas las consideraciones y limitantes descritas anteriormente, se tuvo que modificar y evolucionar el diseño CAD original. Como se muestra en la **Fig.5.5** se inició desarrollando un diseño preliminar de una geometría “hexagonal-hueca”, que se descartó dado los pasos dobles que surgen en la trayectoria y su desajuste en limitaciones del sistema de manufactura dado que el diámetro del filamento necesita ser entre 0.1- 0.3 mm para correcto depósito del material, posteriormente surgió el segundo diseño preliminar “hexahelicoidal” que fue la base para el resultado final, con este diseño se realizaron pruebas de trayectoria y depósito de material.

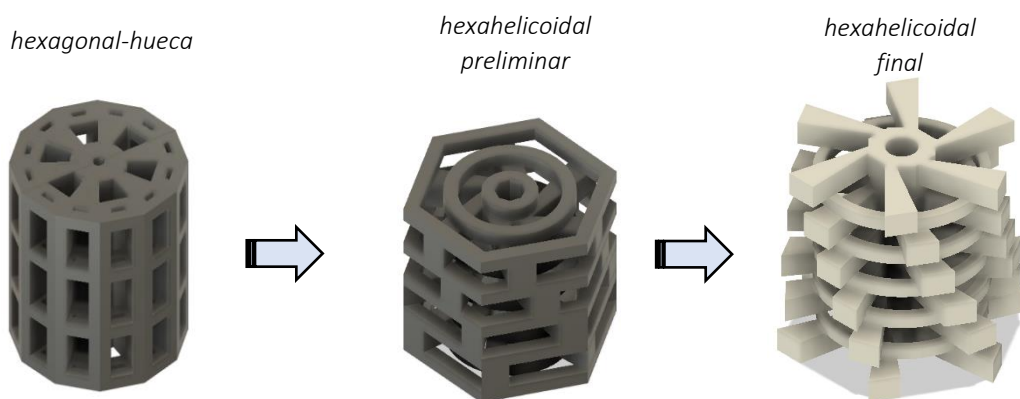


Figura 5.3 Evolución del diseño CAD de hexagonal-hueca a hexahelicoidal en Fusion 360.

Con el diseño preliminar “hexahelicoidal”, se realizó la mejora manual del código G para lograr una óptima trayectoria que se observa en la **Fig. 5.6** donde en la imagen **a)** nos muestra como el Software Slic3r genera una trayectoria que no se ajusta con las condiciones del sistema de manufactura, es decir, existen recorridos repetidos que provocan acumulación del material y modificación de las dimensiones de la geometría deseada, estos recorridos se evitan perfeccionando la trayectoria como se observa en la imagen **b)** en la cual muestra una línea de

recorrido más limpia (esta modificación debe estar sujeta al tamaño de diámetro de boquilla seleccionada), además, dentro de la optimización se tiene que asegurar trayectos simétricos con velocidades del cabezal más rápidas, a las llamaremos “trayectorias de posición” (se identifican por ser las líneas punteadas rosadas) ya que colocan la boquilla en la posición correcta para continuar con la formación de la pieza.

Es necesario recalcar que para cada optimización de trayectoria es importante considerar el tamaño de boquilla utilizado, pues de esto depende las separaciones correctas entre el filamento depositado, por lo tanto, para cada tamaño de boquilla es una trayectoria diferente.

Para crear las dimensiones adecuadas de la pieza, se realizó tanteo a través del acercamiento de todas las pruebas preliminares de manufactura para proponer el número de capas para cada trayectoria de la pieza y el número de capas tipo soporte necesarias para lograr 1.5 cm ancho x 1.5 cm de alto en pieza verde. En principio se estableció que fueran de 4 capas y 4 pasos rotativos, cabe mencionar que este número de capas están directamente relacionadas con el tamaño de boquilla y su altura de capa, por ejemplo otros materiales diferentes al cerámico, como el plástico su diámetro del filamento del material extruido es similar al tamaño de boquilla y comúnmente respeta las dimensiones indicadas del diseño, caso contrario a lo que sucede con un material cerámico tal y como se describirá en el apartado siguiente **Sección 5.3.**

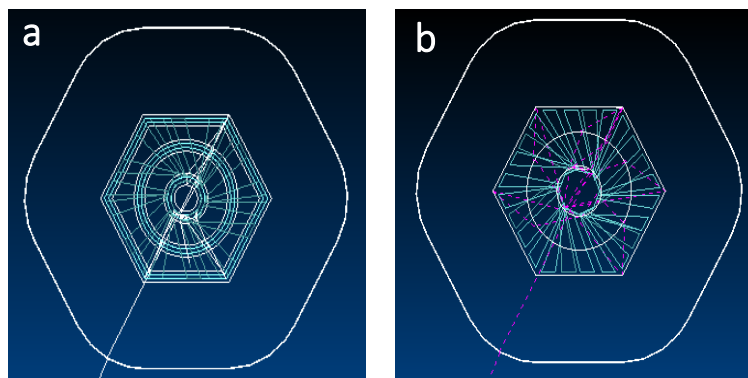


Figura 5.4 a) Trayectoria en código G generada por el Software gratuito Slic3r b) Trayectoria en código G optimizada manualmente.

Una vez hecha la mejora topológica de la trayectoria se continuo con las pruebas de manufactura aplicando una relación de flujo de $92-108 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ por $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ donde la altura de la pieza monolítica era de 2.1 cm para la pieza verde, con 6 hélices que rotan en 4 pasos ver en la **Fig. 5.7 a)**, en las imágenes se observa que las piezas manufacturadas sus filamentos de las capas depositadas exteriores no se ajustaban correctamente con la capa de depósito previa, lo que reducía el soporte y provocaba que se bandeara gran parte del material depositado.

Al tratar de recorrer ésta trayectoria de capa exterior hacia el interior de la geometría para una lograr una mejora del soporte desde el diseño CAD se observó que reduciría el paso de la luz hacia el interior de la pieza monolítica desde la parte superior de ésta, ya que se acercaría mucho a la trayectoria circular del medio (funciona como soporte, *circulo punteado azul Fig. 5.7*

b) y provocaría una unión entre capas debido al que diámetro del filamento no permitiría una separación entre ellas. Razón por la cual el paso siguiente del proceso de diseño fue aplicar modificaciones a la trayectoria de depósito para crear una pieza monolítica con mayor área de exposición a través de eliminar la capa externa antes mencionada que brindaría mayor acoplamiento a los objetivos del diseño.

También se agregó un nuevo paso de rotación para aumentar su altura, en este paso del desarrollo se observó la necesidad de mejorar el soporte de cada capa depositada **Fig.5.8**. ya que aún presentan posiciones indeseables del filamento depositado, “validando que el mínimo rango de soporte que debe tener cada capa es de al menos el 50% del diámetro del filamento depositado”.

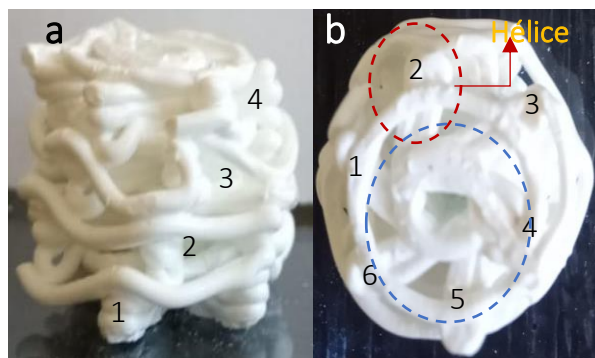


Figura 5.5 Monolito manufacturado hexahelicoidal a) Descripción de los 4 pasos de rotación, vista lateral. b) Vista superior del monolito, numero de hélices y trayectoria tipo soporte circular (circulo punteado azul) . Ambos casos con capa exterior bandeada.

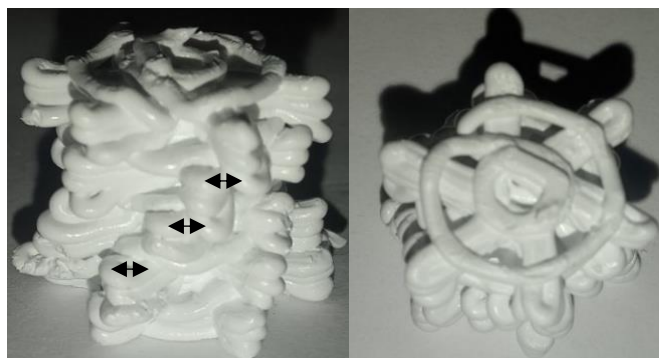


Figura 5.6 Monolito manufacturado hexahelicoidal vista lateral, donde se observa capas depositadas con poco soporte, y vista superior. *Las flechas indican el desplazamiento en trayectoria necesario para mejorar el soporte.

Una vez identificando que los espacios entre pasos resultaban desfavorables y optimizando el soporte, se definió que la trayectoria tenía que contemplar todo un giro radial por parte de las hélices, es decir, tomando como base una hélice 1ra, su inicio en coordenadas se representaría como (x_1, y_1, z_1) y el giro radial recaería en (x_1, y_1, z_n) .

El resultado fue que la pieza monolítica se debía generar en 6 pasos para las 6 hélices que contiene el diseño, formando una rotación completa. La **Fig. 5.9 a)** muestra como con 4 pasos

no se concibe una rotación total a diferencia de los 6 pasos totales de rotación que se observa en la imagen **b)** y se puede observar que la trayectoria se ajusta al límite del inicio de cada hélice, esto ofrece que al menos la mitad del diámetro del filamento recaiga sobre la capa depositada previamente.

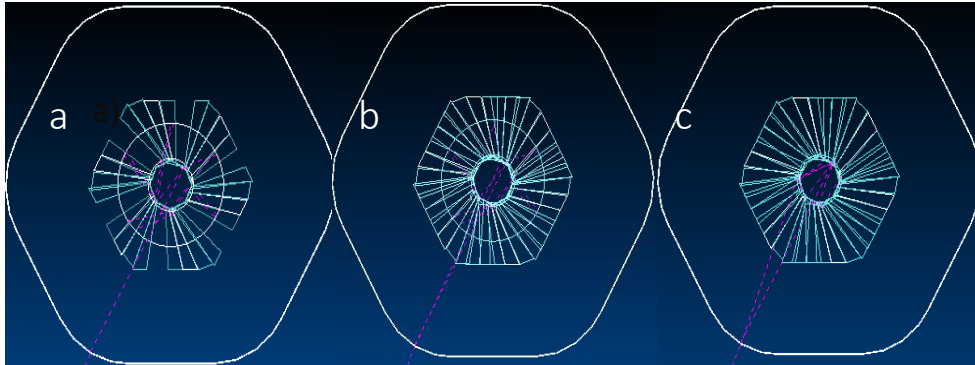


Figura 5.7 Trayectorias de manufactura vista en CN corrector a) 4 pasos de rotación de hélices b) 6 pasos de rotación de hélice c) 6 pasos de rotación de hélices sin soporte (círculo medio).

A pesar de todas las optimizaciones de trayectoria que se reflejaron en la mejora de la pieza manufacturada, aún en ella persisten ciertas trayectorias de posición necesarias con vistas a mejora, ya que pueden reducirse o eliminarse al estudiar la topología con mayor detalle a través de la aplicación de algoritmos, tal como se enlistan en la *Capítulo 1-Proceso de diseño: Topología*, quedando fuera del alcance del proyecto.

Por último, y como parte del estudio de las propiedades mecánicas en relación con el diseño optimizado del monolito manufacturado hexahelicoidal, se realizó una ligera modificación a través de la eliminación del círculo medio que se encuentra cada paso de rotación lo cual apunta sirve como soporte estructural y como resultado surgen la trayectoria de diseño sin soporte adicional, mostradas en la **Fig. 5.9, c)** la cual es la pieza monolítica manufacturada “sin soporte” que fue comparada en el apartado siguiente con la de “con soporte” a través de las pruebas de esfuerzo de compresión.

5.2 Composición y comportamiento de la pasta de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$

Pasta TiO_2

Se inició evaluando la composición tentativa de carga sólida de TiO_2 en la pasta para lograr la selección de la composición óptima y “base” para la siguiente fase (adición del PAA-NH_4). Por ello, se realizaron evaluaciones preliminares de diferente carga sólida, se comenzó analizando composiciones a partir del 45% hasta 70 % m/v de TiO_2 .

Los resultados fueron que a partir de los 55 % m/v la pasta presenta una alta viscosidad donde el dosificador es incapaz de hacerla fluir y por ende, depositarla. Además, se observó que con las composiciones de 45.0 a 47.5% m/v de TiO_2 exhibieron fracturas después del secado de la pieza. En la **Fig. 5.10** se ejemplifica lo anterior, donde se muestra **a)** el diseño y **b)** la pieza

manufacturada a 45% m/v de TiO_2 , en la cual a pesar de tener gran cantidad de material unido sufre fracturas, mientras que a una **c)** carga sólida de 50% m/v no hay fractura, es por ello que en el apartado anterior se expone que se realizaron las pruebas preliminares de manufactura utilizando esta cantidad de carga sólida, sin embargo, con esta composición gran cantidad de las pruebas en el proceso de manufactura fueron frenadas debido a que presentaban dificultades técnicas en el sistema descritas en la sección anterior.

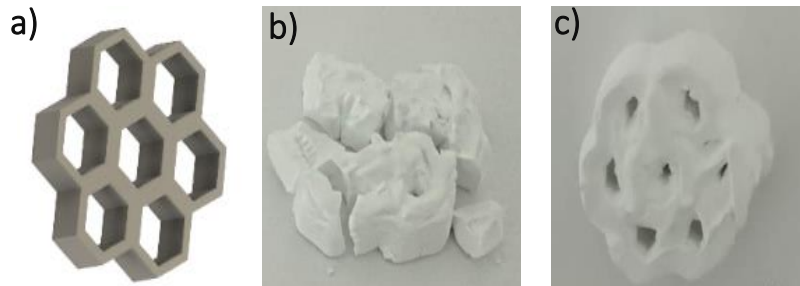


Figura 5.8 a) Diseño preliminar tipo panel. Pieza manufacturada a las composiciones b) 45% m/v y c) 50% m/v de TiO_2 de carga sólida.

Conociendo lo anterior y para comprender la relación entre la carga sólida y el proceso de manufactura, se evaluó un rango nuevo de composiciones, el cual permitió que el depósito de la pasta sea continuo al menos para completar una pieza diseñada y que la estructura de la pieza después del secado a 24 horas a temperatura ambiente no presente fracturas **Fig. 5.11**. Resultando que a partir de 48% m/v de TiO_2 y composiciones por arriba, no presentan fracturas, aunque se denota un inconveniente adicional pues a partir del 50% m/v de TiO_2 el dosificador tiene dificultades en la extrusión del material, principalmente un flujo intermitente provocando que la geometría de la pieza se vea afectada. La máxima carga sólida que se pudo manufacturar fue de 51% m/v ya que cuando se evaluó a 52.5% m/v el dosificador se bloquea desde el arranque dado la alta presión interna. Con lo anterior se pudo seleccionar que la mejor composición base de carga sólida tanto para las futuras pruebas y para la adición del PAA-NH_4 fue de 49% m/v de TiO_2 ya que mantiene una estabilidad en el proceso de manufactura y el flujo de depósito es continuo, además de que las piezas secas no se fracturan y se respetó mejor la geometría de la pieza comparándola con las de mayor carga sólida.

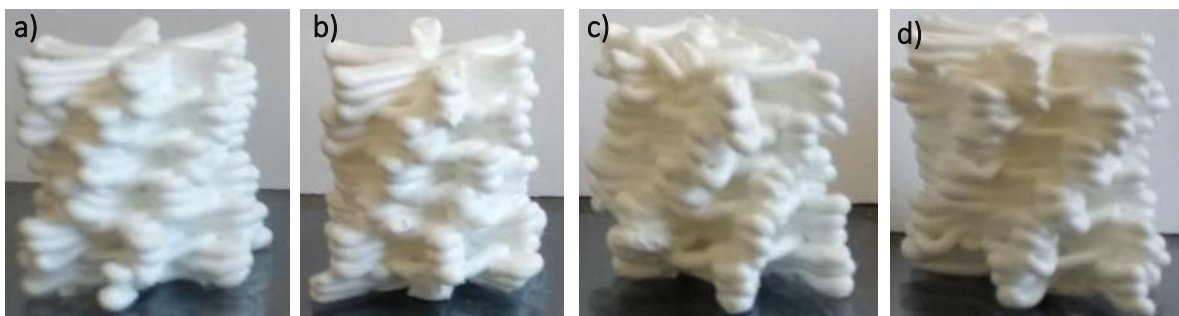


Figura 5.9 Piezas manufacturadas hexahelicoidales a la composición de carga sólida de TiO_2 a: a) 48 % b) 49% c) 50 % y d) 51% m/v.

Cabe mencionar que el proceso de mezclado es clave en la comparación de composiciones de carga sólida cercanas y en general, ya que de esto depende el comportamiento global de la pasta, por ello se mantuvo un proceso de mezclado manual lo más similar cuantificando el número de rotaciones, el tiempo y la dirección de mezclado para finalmente observar la pasta sin aglomerados y con cierta elasticidad y brillo.

Pasta TiO₂/PAA-NH₄

El motivo de agregar PAA-NH₄ a la pasta fue mejorar su fluidez a través del ducto y mejorar el proceso de manufactura de la pasta para evitar las dificultades técnicas del sistema. Partiendo que la pasta al ser un fluido no newtoniano con cierto comportamiento pseudoplástico tiene la propiedad de que la viscosidad aparente disminuirá al aplicar una fuerza de cizallamiento. Esto es particularmente importante, ya que al agregar el dispersante su comportamiento pseudoplástico resaltarán, manifestándose inmediatamente en la viscosidad de la pasta y fluidez, pero para lograr un provechoso efecto efectivo del dispersante, es necesario su correcta activación, en otras palabras, propiciar una favorable interacción entre compuestos que componen la pasta a través de la adición de electrolitos o mantener un de pH específico en la mezcla.



En cuanto a los resultados del pH en las pastas son: la pasta base (49%*m/v* TiO₂) desciende hasta 4.79 con $\sigma=0.13$, mientras que la pasta con PAA-NH₄ fue de 9.57 con $\sigma=0.03$. Se denota que la pasta sin polímero mantiene un pH ácido, sin embargo, el pH de la pasta con PAA-NH₄, se estabiliza en un pH alcalino, ocasionado por el OH⁻ sin interaccionar proveniente del NaOH, regulador del pH y activador del dispersante.

Debido a la influencia de los electrolitos y los OH⁻ en la suspensión coloidal se evaluaron distintas cantidades de NaOH% *v/v* para la activación del dispersante, donde a un 5% de NaOH se logró una mejor respuesta en la propiedades de fluidez, así como su manejabilidad de la pasta, además no se observaron aglomeraciones como ocurre cuando se trabaja con proporciones menores a 5% *v/v* de NaOH y con cantidades mayores a 1.75 % *v/v* de PAA-NH₄ tal y como se representa en la **Fig. 5.10** en ella se describe el comportamiento de la pasta de forma cualitativa que a haber agregado diferentes cantidades %*v/v* de PAA-NH₄ y NaOH, y se denota que a 1.75% y hasta 3% de PAA-NH₄ con 3 y 4% de NaOH en la mezcla hay presencia de cantidades representativas de aglomerados o particulado aún a pesar de tener fluido significativo.

Además, los efectos de fluidez en la pasta al haber agregado diferentes cantidades PAA-NH₄ se observan en la **Fig.5.11 a)** donde se puede notar que mientras mayor cantidad de PAA-NH₄ mayor fue la facilidad de homogenizar la mezcla y su manejabilidad se ve aumentada, a partir de esta evaluación se realizaron pruebas de manufactura con 1.5 % y 2.5 % de PAA-NH₄ para analizar cualitativamente la estabilidad de la pasta al ser extruida y depositada sobre el sustrato, resultando que a ambas cantidades el aumento en la fluidez es demasiado y no hay recuperación instantánea después de la aplicación del esfuerzo para lograr mantener la forma

deseada y como consecuencia se presentó una alta deformidad en la geometría de la pieza manufacturada tal y como se observa en la **Fig. 5.11 b)**. Finalmente, se evaluaron las cantidades de 1.0 y 1.25 % de PAA-NH₄ sobre la pasta base y se eligió la composición de 1.25 %, ya que mantienen una efectiva estabilidad al depositar la pasta que se le atribuye a su comportamiento pseudoplástico, para realización de las piezas monolíticas.

Figura 5.10 Observaciones de la fluidez de la pasta a 3, 4 y 5% v/v de NaOH con distintas cantidades de PAA-NH₄

Color		Observación			
		Pastoso, dificultad en mezclado.	Pasta con aglomerados  		
		Comportamiento gelatinoso, cierta fluidez			
		Fluidez representativa y rápido mezclado			
		Altamente fluido			

% m/v TiO ₂	% v/v PAA-NH ₄	3 % v/v NaOH	4 % v/v NaOH	5 % v/v NaOH
49	0.50			
49	1.00			
49	1.25			
49	1.50			
49	1.75		Aglomerado mínimo	
49	2.00	Aglomeraciones abundantes		
49	2.50			
49	3.00			

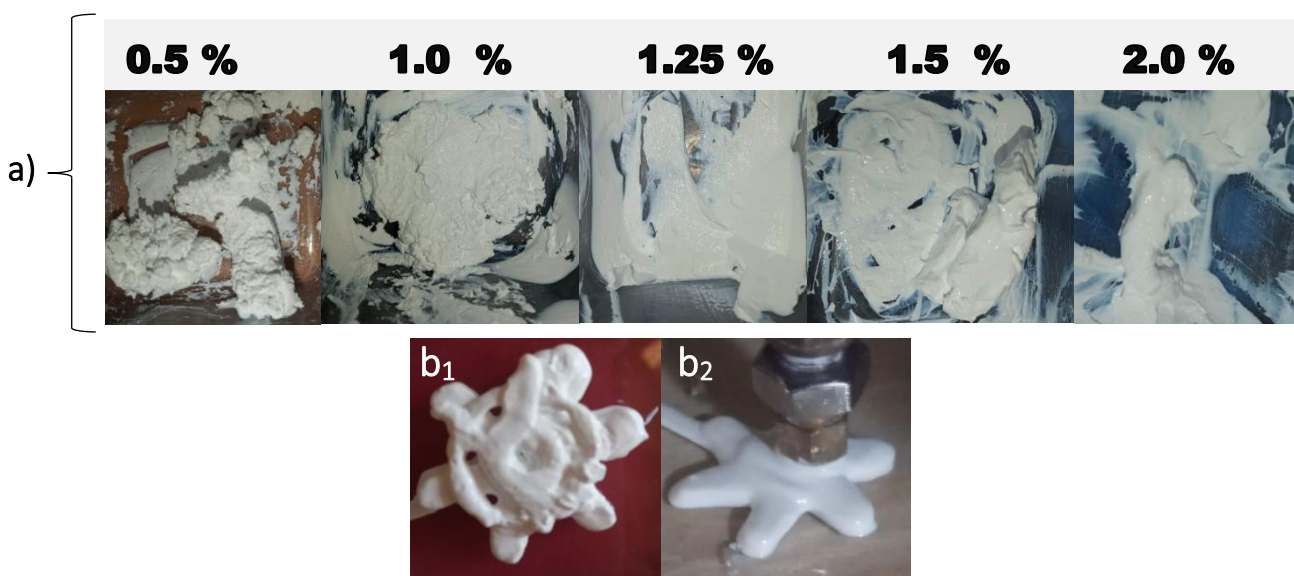
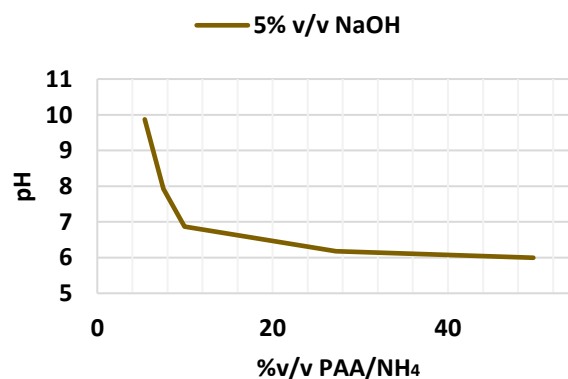


Figura 5.11 a) Pasta de TiO₂/PAA-NH₄ a sus diferentes composiciones y b) evaluación en el proceso de manufactura a las composiciones b₁) 1.5 y b₂) 2.5 % v/v de PAA-NH₄.

Para describir la interacción que hay entre TiO_2 con el PAA- NH_4 se infieren y describen 3 etapas hipotéticas de los fenómenos fisicoquímicos observados iniciando desde la mezcla de la solución acuosa de 1.25 % PAA- NH_4 con 5% de NaOH. Inicialmente se desenvuelve:

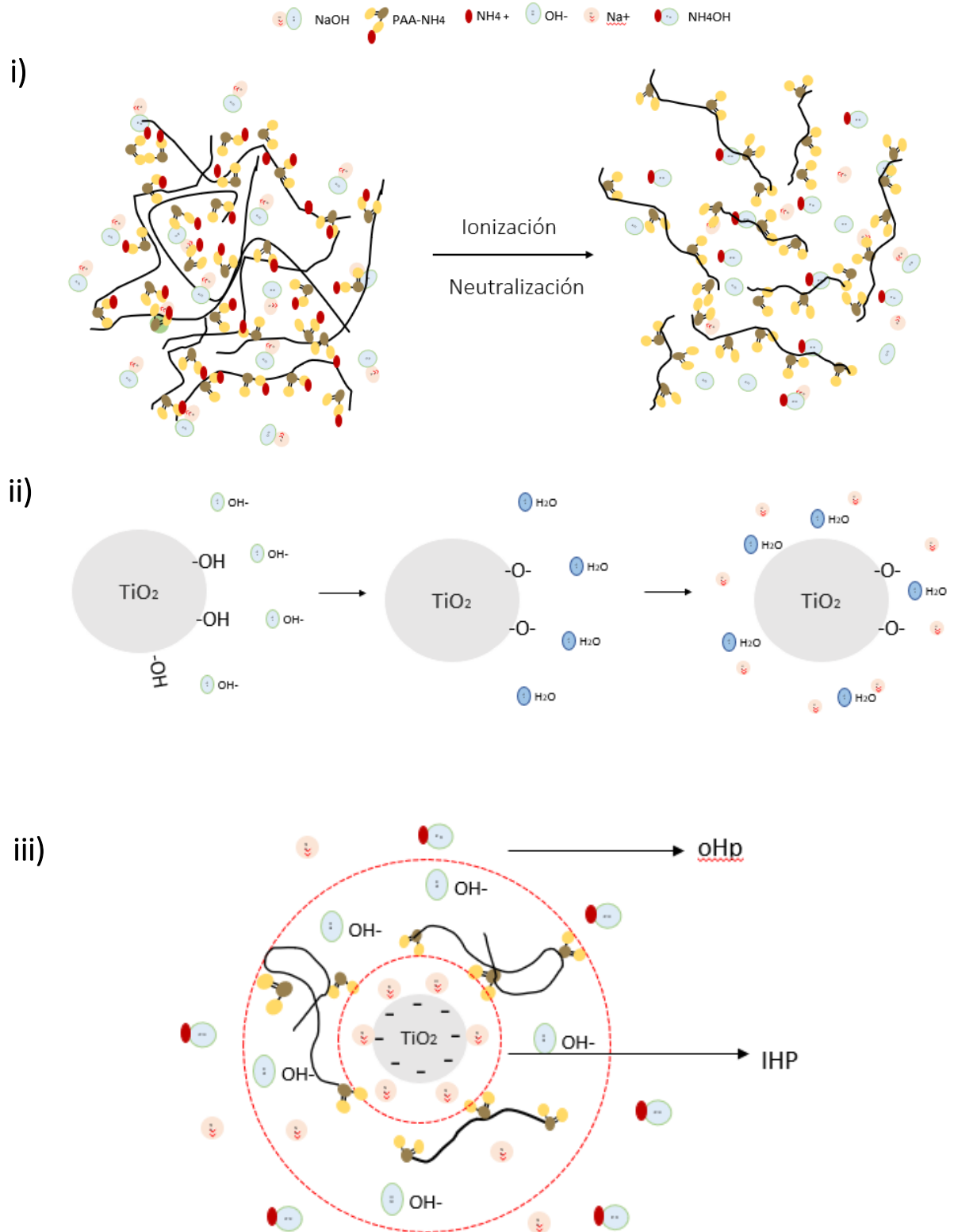
- i) una neutralización del OH^- con NH_4^+ , esto se validó con la **Gráf. 5.1**, además, la disolución al estar con un exceso de OH^- ($\text{pH} > 7$) se promueve una ionización total del PAA- NH_4 y la mayor parte del NH_4^+ , interacciona con OH^- (Candau, Ilmain, Moussaid, & Schosseler, 1991) posterior a este fenómeno se agregó en dos partes el polvo nanoparticulado del TiO_2 a la disolución ocasionando que;
- ii) en la superficie del TiO_2 se efectúen reacciones ácido base con el exceso que hay del OH^- provocando que disminuya el pH de la solución acuosa de 11.09 hasta tomar un valor de 9.57 en la pasta, estas reacciones generan que la superficie se cargue negativamente y atraiga contraiones, Na^+ mayormente solvatados, en la doble capa eléctrica. Ahora, recordando que el PAA se encuentra altamente ionizado $\text{R}^-[\text{COO}^-]$ se mantiene estirado dado la fuerza aniónica presente en la mezcla por lo que;
- iii) se efectúa una repulsión electrostática entre los mismos grupos funcionales del $\text{R}^-[\text{COO}^-]$ dentro de la capa difusa y se presentó en el sistema una interacción mayormente electrostática para la activación del dispersante. Lo anterior se esquematiza en la **Fig.5.14**.

Describiendo con mayor profundidad la **Gráf. 5.1** en primera instancia se evaluó el comportamiento del pH que presenta el PAA - NH_4 al realizar un barrido de concentraciones 5, 8, 10, 27 y 50 %v/v de PAA- NH_4 en una solución de agua con 5%v/v de NaOH a un volumen total de 15 mL. El resultado fue que la alcalinidad que ofrece el NaOH en la disolución se mantiene solo cuando en la solución se agregan concentraciones menores del 10% del PAA- NH_4 , ya que a mayores concentraciones el valor del pH comienza a disminuir, evidenciando que hay un efecto neutralizador del PAA- NH_4 sobre el NaOH, para finalmente acidificarse la solución a grandes cantidades de PAA- NH_4 . La razón puede ser la inicial solvatación del NH_4^+ , que se comporta como un ácido fuerte, que seguido interacciona con el hidróxido presente en la disolución.



Gráfica 5.1 Variación del pH respecto a la cantidad del PAA- NH_4 , en una solución acuosa con contenido de 5% v/v de NaOH.

Figura 5.12 Descripción de la interacción del PAA-NH₄/H₂O con la superficie de partícula de TiO₂ a través de hipótesis formulada, donde se describen las posibles interacciones electrostáticas a través de la teoría que Grahame propone. *IHp y oHp, plano interior de Helmholtz y plano exterior de Helmholtz, respectivamente*.



5.3 Efecto de la relación de flujo de depósito/velocidad del cabezal

Como se menciona en la sección introductoria, para el proceso de extrusión existen varios parámetros de manufactura que determinan la calidad de la pieza manufacturada, entre ellos son el tamaño de boquilla (que tiene relación directa con la altura de capa depositada) y la velocidad del cabezal de manufactura. Por ello, en esta sección se aborda estos parámetros con mayor detenimiento para los casos particulares de las pastas y como impacto en la pieza final.

Con la pasta de TiO_2 , tanto el tamaño de boquilla de 0.4 mm y 0.8 mm se presentó obstrucción desde el inicio, mientras que en la boquilla de 1.0 mm únicamente se logró manufacturar por un tiempo de 15 minutos, seguido a ello se obstruyó la boquilla frenando la operación; finalmente con la boquilla de 1.2 mm la continuidad del flujo fue constante sin ninguna interrupción y logrando manufacturar hasta 3 piezas continuas.

En cuanto a la evolución del proceso de manufactura con diferentes relaciones de flujo/velocidad del cabezal y distintos tiempos asociados resulta que, en todos los casos las piezas mostraron consistencia y permanencia del diseño, un tiempo menor de manufactura no influyó como se esperaba, en otras palabras la pieza con un tiempo de 60 minutos resultó demasiado similar a la que se imprimió con únicamente 10 minutos tanto que no se pueden diferenciar **Fig.5.13**, siempre y cuando se presente una relación igual entre flujo de depósito y velocidad del cabezal, tal y como se eligió **Tabla 4.1**, **Sección 4.5**.



Figura 5.13 Diferentes muestras de piezas manufacturadas de TiO_2 a diferentes tiempos de manufactura.

Al haber adicionado el PAA-NH_4 a la pasta se mostró gran diferencia en cuanto a la capacidad de mantener un flujo constante a pesar de un uso de menor en el tamaño de boquilla, a excepción de la boquilla de 0.2 mm la cual actuó como medio filtrante debido a que del orificio salió fluido acuoso únicamente. A partir de la boquilla de 0.3 mm y en adelante, los diámetros permiten que el flujo de la pasta sea completo, inicialmente se evaluó a flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para la boquilla de 0.3 mm, sin embargo, usando este tamaño se presenta obstrucción a los 15 segundos de uso, que se le asocia a un fenómeno de dilatación donde filamento depositado alcanza un diámetro de hasta 2 mm lo que provoca acumulación de material en la boquilla.

A partir de la boquilla de 0.4 mm a 1.0 mm el flujo se mantiene constante sin interrupción, soportando flujos de hasta $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, en todos estos tamaños se presenta el “efecto curling” tal y como reportan (Mason et al., 2009), en el cual se observa un cambio de dirección del flujo de manera curva en el momento que fluye la pasta a través de la boquilla, enroscándose y provocando acumulación de material en los costados del orificio **Fig. 5.14**. El “efecto curling” se mantiene hasta el tamaño de boquilla 0.8 mm, ya que en la boquilla de 1.0 mm aún a pesar de evaluar flujos menores, no se observa.

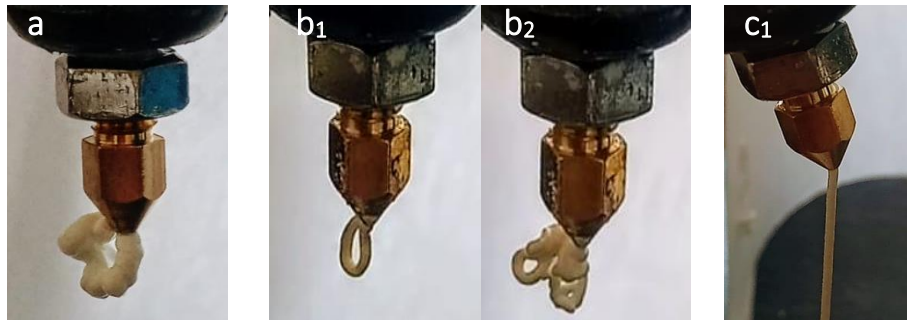


Figura 5.14 Fenómenos reológicos que presentan la pasta de $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ a) Dilatación en boquilla de 0.4 mm b) “Efecto curling “presente en boquilla de 0.4 mm c) Boquilla de 1.0 mm sin “efecto curling”.

Al evaluar boquillas de 0.4, 0.5, 0.6 y 0.8 mm se observó un diámetro de filamento similar respecto al tamaño de boquilla, en primera instancia se pensaría que al reducir el tamaño de boquilla el diámetro del filamento disminuiría y por ende el grosor de la capa depositada estaría en relación directa con el tamaño de boquilla, no obstante, no es así. En otras palabras, independientemente del tamaño de boquilla (0.4 – 0.8 mm) el diámetro del filamento es muy similar; y por ende el grosor de cada capa depositada. Lo anterior se pudo corroborar al igualar las alturas de las capas con el tamaño de boquilla, por ejemplo, para la boquilla 0.4 mm la altura de capa depositada fue evaluada a un tamaño de 0.35 mm (0.05 mm de reducción para permitir unir las capas depositadas), o bien para un 0.5 mm fue de 0.45 y así sucesivamente. Al ser evaluadas dichas relaciones de tamaño de boquilla/altura de capa depositada, 0.4/0.35 mm, 0.6/0.55 mm, 0.8/0.75 mm respectivamente, dichas relaciones impactaron negativamente la resolución de la pieza, tal como se muestra en la **Fig. 5.15 a), b) y c)**, mientras que la mejor definición en la manufactura de la pieza fue con la boquilla de 1 mm a 0.95 mm de altura de capa **Fig. 5.15 d)**.

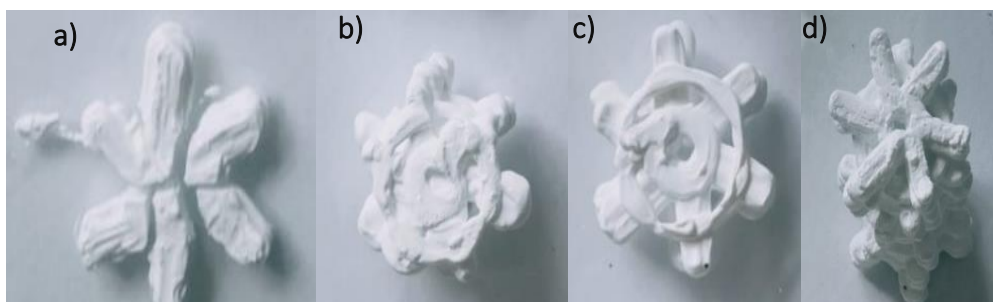


Figura 5.15 Vista superior de piezas manufacturadas evaluando la relación de tamaño de boquilla con la altura de capa de depósito en piezas manufacturadas. a) 0.4 mm con 0.35 mm b) 0.6 mm con 0.55 mm c) 0.8 con 0.75 mm y d) 1mm con 0.95 mm.

Para concretar lo anterior visto, se evaluaron diferentes alturas de capa según el tamaño de boquilla para definir la mejor altura de depósito, resultando que la mejor altura es de 0.95 mm para todos los tamaños de boquilla valorados, ya que como muestra la **Fig. 5.16** a pesar de haber evaluado otras alturas como 0.75 mm con boquilla de 0.6 mm o 0.75 mm y 1.15 mm para la boquilla de 0.8 mm no se visualizó una igual o mejor resolución en la pieza manufacturada, agregando que, a pesar de que en la pieza con altura 0.75 mm evaluada con una boquilla de 0.8 mm presenta buena resolución surge el inconveniente de que al alcanzar la 13ª capa depositada de las 24 que son, ya que ésta exhibe obstrucción en la boquilla debido a la acumulación de material, tal y como ocurre en todos los casos donde la altura de depósito es demasiado pequeña en relación el diámetro del filamento depositado.

También en la **Fig. 5.16 a)** se observó que en el caso de la boquilla de 0.6 mm con altura 0.75 al visualizar la pieza desde el plano superior, ésta exhibe un engrosamiento en la última capa debido a la acumulación del material causado por la falta de holgura por el acumulado de las capas depositadas. Y se visualizó lo contrario cuando se propone una mayor altura de depósito respecto a la boquilla, como en el caso de la boquilla de 0.8 mm con 1.15 mm de altura de depósito, donde provoca una nula interacción entre la capa depositada entre la inferior y la superior, lo que generó que al tener mayor altura el material es arrastrado y pierde su geometría o el diseño.

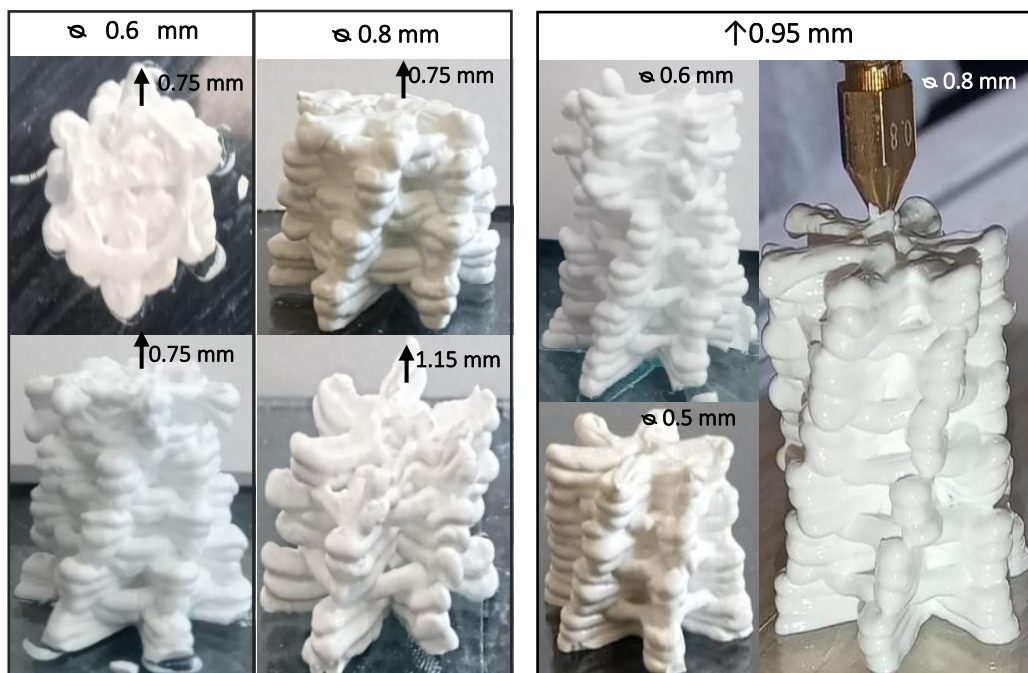


Figura 5.16 Derivaciones en la pieza manufacturada al modificar el tamaño de boquilla (\varnothing) y altura de depósito a) \varnothing 0.6 y 0.8 mm a \uparrow 0.75 mm y b) \varnothing 0.5, 0.6 y 0.8 mm a \uparrow 0.95 mm.

Adicionalmente, el uso de la boquilla de 0.6 mm con altura de 0.95 mm, se descartó para su elección, ya que, al ser evaluada, cerca de los 10 minutos de extrusión del material, o bien, cerca de finalizar una pieza, la boquilla presentó obstrucción parcial en la boquilla debido a acumulación de material provocando que el flujo de depósito se redujera, en algunos casos se

crea una mínima intermitencia en el flujo. Así mismo, a través de varias pruebas se identificó que en días más húmedos la boquilla de menor dimensión no sufre la acumulación importante del material a diferencia de los días secos, esto es una hipótesis, sin embargo, se descartó el uso de la boquilla de 0.6 mm con la finalidad de no agregar más variables en el proceso de manufactura.

Continuando con la selección de parámetros, se concluyó que un tamaño menor de la boquilla no genera cambios en la mejora de la resolución de la pieza y por ello, se prosigue con el siguiente objetivo: “hacer disminuir la cantidad de pasta depositada para la formación del monolito manteniendo una estabilidad y permanencia del diseño geométrico de la pieza”. Razón por la que se analizó la relación entre flujo de depósito y velocidad del cabezal, ya que se observó que es una manera de lograr un adelgazamiento del diámetro del filamento y por ende, se estableció *reducir el flujo manteniendo una **velocidad del cabezal constante***, por lo que se evalúan distintas relaciones de flujo-velocidad del cabezal para el diseño hexahelicoidal con y sin soporte como lo describe la **Tabla 4.3 en la Sección 4.5**.

Este apartado evidencia que a menor flujo efectivamente disminuye el grosor de la capa depositada y se puede observar principalmente el efecto con la pieza manufacturada hexahelicoidal **sin soporte**. A diferencia de la **con soporte** al reducir en demasía el flujo de depósito la misma boquilla arrastra la pasta depositada descomponiendo la correcta trayectoria de depósito y desfigurando la pieza **Fig. 5.17 a y b**. Por ello, la pieza manufacturada **con soporte** se definió que la mejor relación flujo depósito/velocidad de cabezal fue de 0.87 mL·min⁻¹ a los 140-216 mm·s⁻¹ debido a que se obtiene la pieza con resolución, estructura y geometría esperada.

Por otra parte las piezas **sin soporte** al evaluarlas con un flujo de 0.57 mL·min⁻¹ sufre un arrastre de la pasta y gran deformación **Fig. 5.17 h,,** mientras que con 0.67 y 0.77 mL·min⁻¹ mantienen el diseño geométrico intacto y se disminuyó el grosor del filamento depositado de la pieza **Fig. 5.17 i y j**, aunque bien estos parámetros pudieron ser seleccionados como flujo óptimo de manufactura se descartaron, ya que al secarse las piezas éstas se fracturaron de la parte interna, tal y como muestra la **Fig. 5.17 e y f**. Resultando claro que la razón de flujo de depósito para el monolito sin soporte también fue con 0.87 mL·min⁻¹.

Una vez conociendo los parámetros óptimos de manufactura para ambas pastas que se resumen en la **Tabla 5.1**, se elaboraron las suficientes muestras para continuar con su evaluación de resistencia a la compresión. También se pudo identificar que el paso determinante del proceso de manufactura es la elaboración de la pasta.

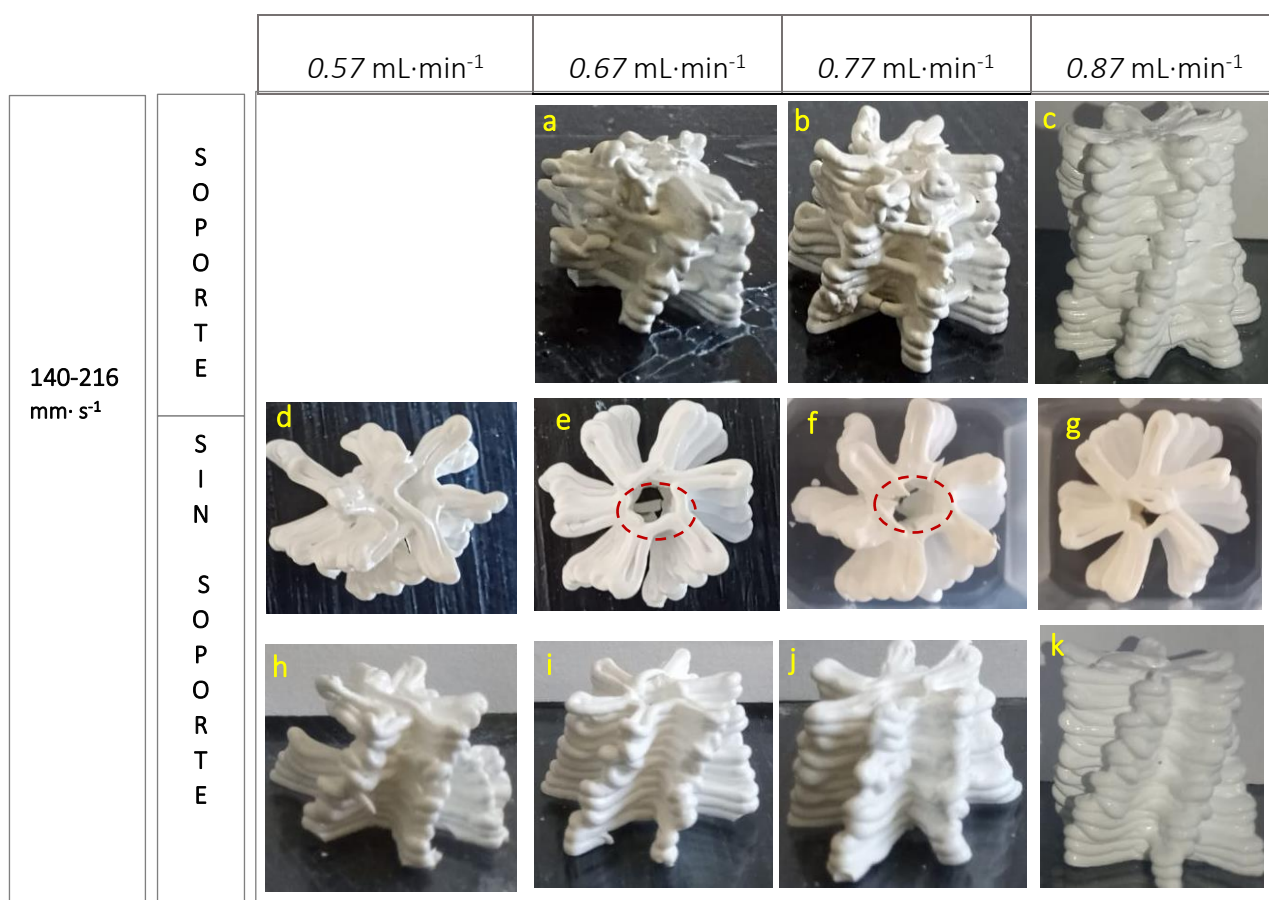


Figura 5.17 Evaluación y resultados de la manufactura de las piezas monolíticas aplicando los siguientes flujos de depósito 0.57 , 0.67 , 0.77 y $0.87 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con una velocidad del cabezal constante de $140-216 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 5.1 Parámetros seleccionados para la manufactura de piezas hexahelicoidales con las pastas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$.

Parámetros de manufactura	Piezas manufacturadas TiO_2	Piezas manufacturadas $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$
Tamaño de boquilla, mm	1.2	0.8
Altura de capa, mm	0.95	
Flujo de depósito, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	0.97	0.87
Velocidad del cabezal, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	140 -216	
Tiempo de manufactura, min	10	
Capas totales de manufactura con soporte	23	
Capas totales de manufactura sin soporte	18	

5.4 Tratamiento térmico y pruebas de compresión

Para una óptima aplicación de TiO_2 como fotocatalizador para la degradación de contaminantes, éste debe mantener una relación de fases cristalinas idóneas: anatasa 20-30 % y rutilo 70-80%, ya que han demostrado ser la relación que mejor rendimiento fotocatalítico emiten (Mendez-Arriaga, et al., 2019).

En la literatura reportan que la anatasa pura a granel comienza a transformarse irreversiblemente en rutilo en el aire a $\sim 600^\circ\text{C}$; sin embargo, las temperaturas de transición reportadas varían en el rango de $400\text{--}1200^\circ\text{C}$, aunque, la cinética de la transformación de fase debe interpretarse en términos de todos los factores que influyen en las condiciones requeridas de temperatura y tiempo (tamaño y forma de partícula, área de superficie, atmosfera, volumen de muestra y naturaleza del contenedor, velocidad de calentamiento e impurezas) (Hanaor & Sorrell, 2011). Por lo anterior, la temperatura máxima aplicada en el tratamiento térmico fue seleccionado a los 350°C para asegurar mantener las fases cristalinas, como consecuencia, la densificación vítrea de monolito manufacturado es nulo e impacta directamente en los límites máximos que podrá obtener la pieza en la mejora de sus propiedades mecánicas.

De hecho, en el proceso de secado de 24 horas a temperatura ambiente de la pieza húmeda es donde se presenta la mayor reducción de dimensiones obteniendo un porcentaje de reducción de **19.3% y 15.4%** para el diámetro y la altura, respectivamente. Razón por la cual se considera que sus propiedades mecánicas para este material en particular son influenciadas mayormente por el proceso de evaporación y eliminación química del agua. De aquí que, el postratamiento térmico se basó en una rampa de calentamiento escalonado considerando las temperaturas críticas donde ocurre la desorción física y química de las moléculas de agua, a una velocidad de calentamiento bajo para la eliminación de agua evitando los choques de temperatura para garantizar la mejor cohesión del material.

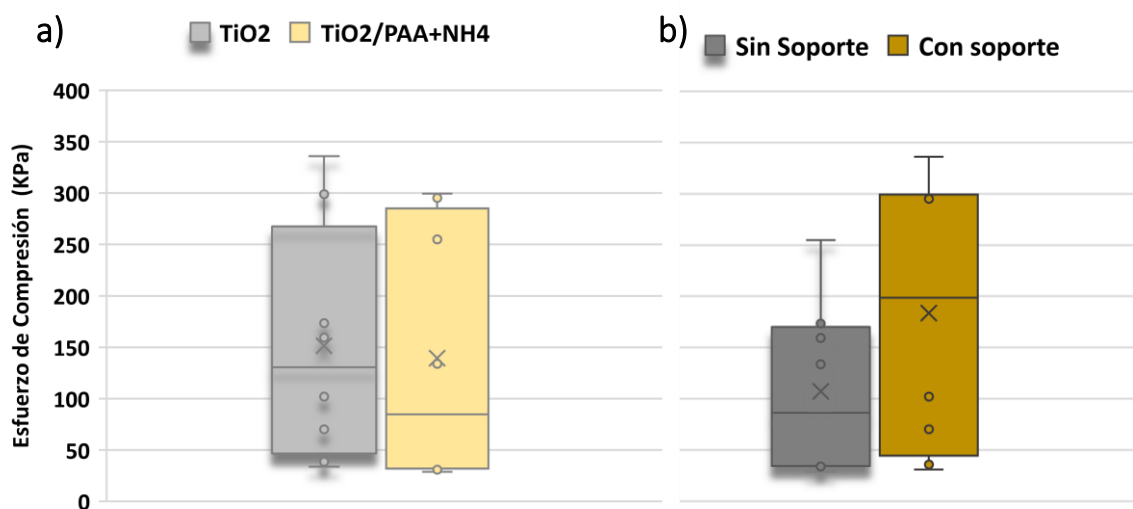
También, un beneficio importante que se logra después del tratamiento térmico es alcanzar cierto porcentaje de degradación del dispersante en el caso de los monolitos manufacturados con la pasta con PAA-NH_4 , ya que su presencia excesiva a lo largo de la estructura promovería al envenenamiento del material fotocatalítico. Este hecho, puede intervenir en la respuesta fotocatalítica del monolito.

Estudios acerca de la degradación del PAA han reportado que la descarboxilación para obtener dióxido de carbono como producto se vuelve importante bajo condiciones de calentamiento programadas a aproximadamente 250°C y tanto el agua como el dióxido de carbono continúan desprendiéndose al calentarse hasta 500°C . A los 350°C se presentan compuestos volátiles de la degradación del polímero, principalmente compuestos de tipo dímero, trímero y otros fragmentos de cadena corta, así como, cetonas, y se elimina al menos **40% de la masa total del polímero** mientras que a 500°C alcanza cerca de un 18% de masa presente. Sin embargo, aunque se desearía lograr una eliminación completa del dispersante en la matriz del monolito manufacturado al exponerlo a temperaturas más altas, esto provocaría la transformación de la

fase anatasa a rutilo casi por completo. Por ello, el cronograma de temperaturas seleccionado aseguraría un bajo o nulo cambio de fases, de hecho, los resultados de DRX demuestran que la temperatura máxima aplicada en el tratamiento de 350°C la relación de fases anatasa-rutilo se mantienen como se desea **Sección 4.8**.

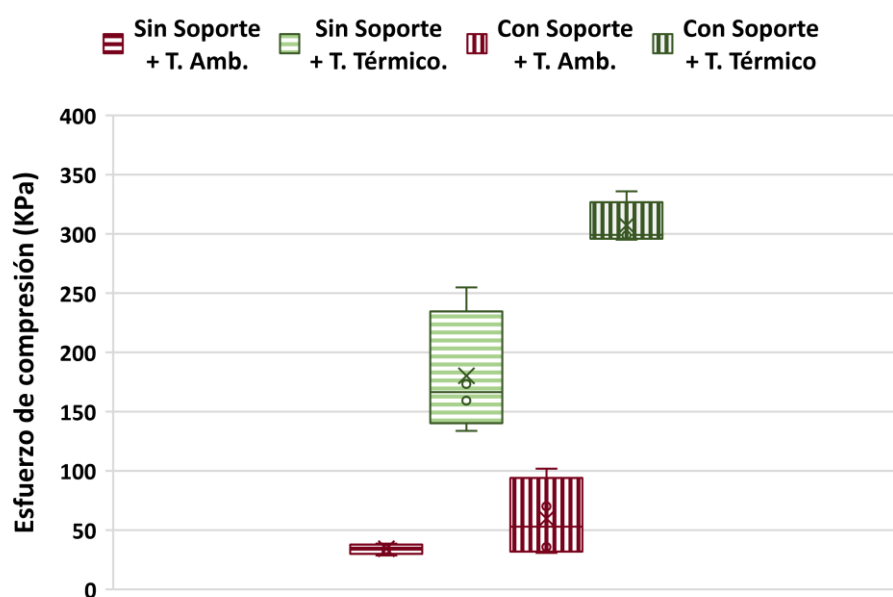
Al estudiar los resultados obtenidos sobre las propiedades mecánicas tomando como referencia los valores de esfuerzos que resisten las piezas manufacturadas, se dividió en tres secciones de análisis. El primer análisis consistió en una comparación de los esfuerzos que resisten las piezas hechas de TiO_2 y las de $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ con el fin de evaluar el efecto de PAA-NH_4 sobre la pieza, sin considerar si las piezas se les había aplicado tratamiento térmico o no. El **Gráf. 5.2 a)** muestra que independientemente que la pasta tenga o no el dispersante, al menos el 50% de los valores de esfuerzo que resisten se encuentran entre el mismo rango de variación, iniciando con un esfuerzo de a 0-50 kPa y finalizando entre 250-350 kPa para ambos tipos de pasta (no se considera la mediana un dato partidario para la comparativa ya que en los datos de los monolitos de TiO_2 presentan datos aislados importantes). Por lo que se concluye que el efecto del dispersante en la pasta no es distintivo para las propiedades mecánicas.

El segundo análisis fue comparar el efecto que tiene el soporte en la pieza manufacturada igualmente sin contemplar si éstas tenían o no tratamiento térmico, resultando que la diferencia entre los rangos que resisten las piezas es notoria, ya que se visualiza que la resistencia a los esfuerzos aumenta cuando éstas tienen el soporte adicional en la estructura, tal y como se muestra en el **Gráf. 5.2 b)** donde el grafico de caja indica que al menos más de la mitad de los valores resultantes son superiores cuando la pieza tiene soporte, por ello se considera que esta variable es influyente en las propiedades mecánicas y se concluye que el soporte tiene mayor atribución en la resistencia de compresión en las piezas a diferencia de la adición del dispersante.



Gráfica 5.2 Comparación del esfuerzo de compresión resultante para piezas manufacturadas con a) con TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ b) Con y sin soporte. *Ambas Gráficas se mantienen con el mismo intervalo *

En consecuencia, el tercer análisis fue evaluar el efecto térmico de las piezas con y sin soporte, resultando un comportamiento esperado, éste se muestra en la **Gráf. 5.3**, el cual corrobora que las piezas con soporte conciben una mayor resistencia a la compresión con o sin tratamiento térmico, logrando con tratamiento térmico una media de 299.2 KPa y sin tratamiento térmico una media de 59.7 KPa a diferencia de las piezas sin soporte que solo logran resistir, aún con tratamiento térmico, una media de 166.5 KPa y sin tratamiento térmico una media 34.3 KPa, evidentemente las piezas con soporte y con tratamiento térmico son las que demuestran mejor resistencia a la compresión, al menos 44% más que las piezas sin soporte con tratamiento térmico. Por lo tanto, con estos resultados, se establece que el diseño de la pieza conveniente para colocar en el reactor y evaluar su respuesta fotocatalítica son las **piezas con soporte y definitivamente con el postratamiento térmico**.



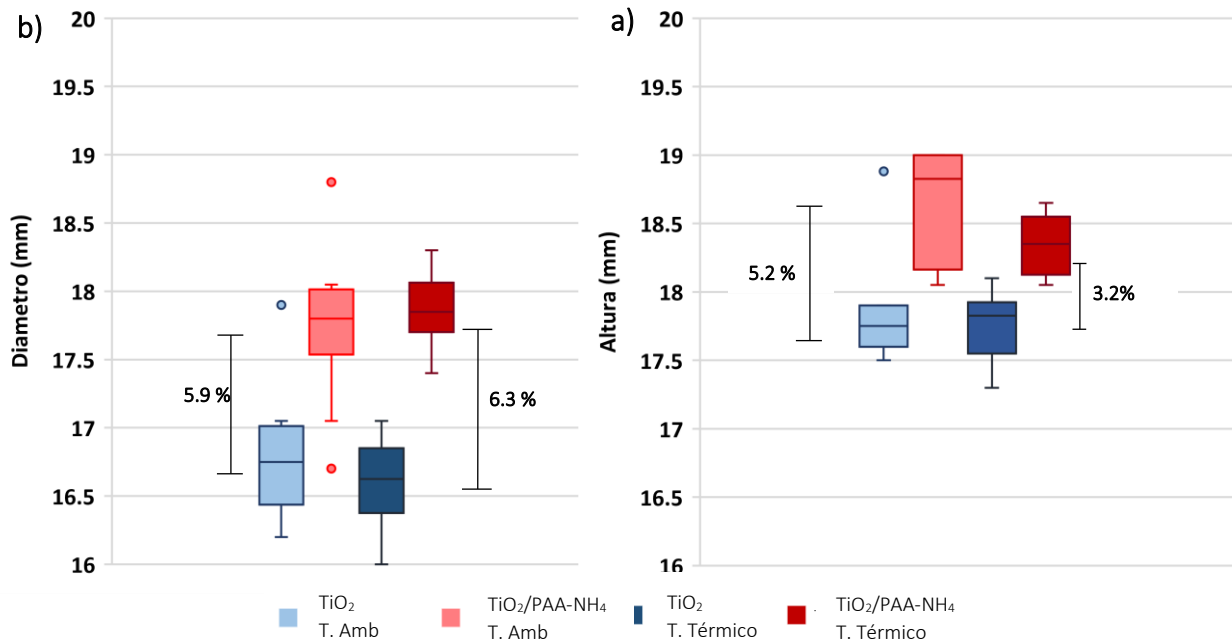
Gráfica 5.3 Esfuerzos de compresión soportados para piezas con y sin soporte para los monolitos post-procesamiento térmico con diseño hexahelicoidal.

Cabe mencionar que durante la elaboración de las pruebas de resistencia se percibe un comportamiento de fractura peculiar, que se inicia principalmente de la zona interior partiéndose en dos pedazos, no obstante, la pieza sigue parcialmente integra lo que permite que se le aplique mayor fuerza uniaxial antes de llegar a la pulverización. Esto indica que la fuerza aplicada principalmente la recibe la parte interna de la pieza. En casos aislados, existía una fractura mayor en la parte exterior de la pieza por lo que la fractura no permitía continuar con la prueba hasta llegar a la pulverización, éste se le atribuye a la posición inicial y equivocada de la pieza.

Para conocer los efectos del tratamiento térmicos sobre las dimensiones de las piezas manufacturadas, se registraron las dimensiones de la pieza monolítica manufacturada antes del tratamiento y después de este, alcanzado solo un pequeño porcentaje de reducción en las dimensiones, los datos muestran en la **Tabla 5.2**. Un estudio por Rubenis et al. 2012, revela que

las dimensiones del campo de la sección transversal de una muestra de TiO_2 extruida permanecen casi sin cambios hasta que sobrepasan una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$., lo que consolida que los resultados que se presentan en el presente estudio son debido principalmente a la cohesión del material dominado por la pérdida física y química del agua. Así mismo, los autores reportan que el porcentaje de porosidad disminuye gradualmente a partir de los $1100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $1250\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica que la muestra de TiO_2 mantiene un grado de porosidad importante, lo que es principalmente beneficiosa para las aplicaciones fotocatalíticas (Kristaps Rubenis & Inga Narkevica 2012).

Cabe mencionar que en las dimensiones globales de todas las piezas manufacturadas con PAA- NH_4 , éste provocó un aumento en las dimensiones finales de la pieza en seco y aún, con postratamiento térmico, tal y como se muestra en los **Gráficos 5.4 a) y b)** y se le atribuye al fenómeno de dilatación que se presenta desde el depósito húmedo de la pasta. Los resultados muestran para los monolitos manufacturados con PAA- NH_4 el tamaño del diámetro y la altura *aumentan* al menos 5.9 y 5.2 % a T. Ambiente y 6.3 y 3.2% para el diámetro y altura con monolitos tratadas térmicamente. Por ello, se analizó una muestra de la superficie de los monolitos manufacturados con PAA- NH_4 a través de un microscopio electrónico (*Microscopio óptico Motic 1080 a 40x/0.65*), observándose un aumento de macroporos a diferencia de la muestra sin el dispersante **Fig. 5.19**, reafirmando que presencia del afecta PAA- NH_4 directamente en la microestructura del monolito.



Gráfica 5.4 Dimensiones finales a) diámetro y b) altura de las piezas monolíticas manufacturadas a temperatura ambiente y con tratamiento térmico. Visualización del efecto de dilatación que proporciona el PAA- NH_4 en la mezcla.

Tabla 5.2 Porcentaje de reducción de dimensiones del monolito manufacturado posterior al tratamiento térmico.

% de Reducción		
	TiO ₂	TiO ₂ /PAA-NH ₄
Diámetro	1.49	1.12
Altura	0.47	2.52

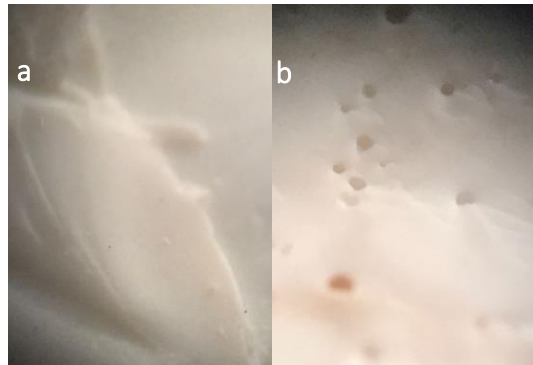


Figura 5.18 Fotografías a través de un microscopio óptico de los monolitos manufacturados de TiO₂ con post-procesamiento térmico a) TiO₂ b) TiO₂/PAA-NH₄.

Estos comportamientos, la reducción por secado y el aumento de dimensiones por el uso del PAA-NH₄, amplía la información acerca de ciertos parámetros a considerar desde inicio del proceso de diseño, ya que se debe considerar que las dimensiones no serán iguales al diseño CAD a estas condiciones de manufactura. Además, un soporte asociado al diseño de la pieza es fundamental para mejorar las propiedades mecánicas de compresión que, a pesar de ser un parámetro de evaluación uniaxial, aporta un acercamiento válido para las propiedades mecánicas generales en la pieza.

Adicionalmente, para conocer el efecto de la altura del monolito manufacturado ante sus propiedades mecánicas, se aumentó el número de capas depositadas; con soporte de 23 a 34 capas y para las sin soporte de 18 a 27 capas, donde el número de pasos rotativos fueron 9, en vez de 6 pasos de rotación alcanzando una altura de 29,18 y 28 y 17 mm respectivamente **Fig. 5.19**. Los resultados para los monolitos manufacturados con 9 pasos reflejaron una mayor variabilidad y datos dispersos en la mayoría de la prueba, por lo que los resultados no fueron representativos, esto se le atribuye a la superficie de la pieza que presentaba un grado mínimo de inclinación y repercutió en el desarrollo experimental. *En el anexo B, puede encontrar la gráfica comparativa.*

Finalmente, con todo el estudio previo de los parámetros de manufactura, se logró una pieza estructural y geoméricamente apropiada para aplicaciones fotocatalíticas con resistencia mecánica suficiente y una resolución o definición de la pieza final mejorada obteniendo un grado de acercamiento excelente al modelo CAD que se desarrolló, tal y como se muestra en la **Fig. 5.20**. Las piezas monolíticas manufacturadas resultantes presentan un diámetro de 16.6 y 17.8 mm y 16.4 y 18.4 mm de diámetro y altura promedio posterior al tratamiento térmico de TiO₂ y TiO₂/PAA-NH₄, respectivamente.

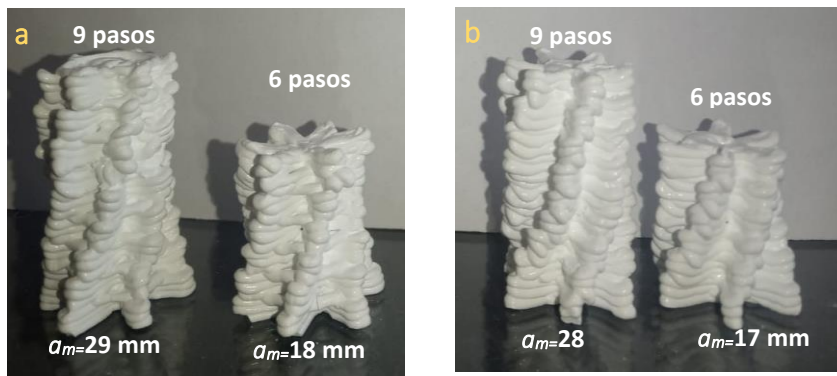


Figura 5.19 Piezas monolíticas manufacturadas a 6 y 9 pasos de rotación, a) con soporte y b) sin soporte. a_m = altura de monolito.

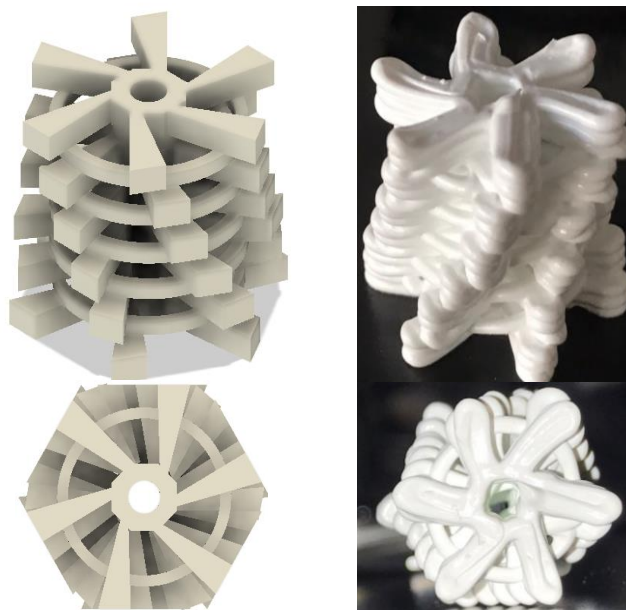


Figura 5.20 Imágenes comparativas del modelo CAD de diseño hexahelicoidal y el monolito manufacturado de TiO_2 con post-procesamiento.

5.5 Caracterización de la pieza monolítica manufacturada a través de DRX Y SEM

5.5.1 Difracción de Rayos X

Como se puede observar en la **Fig. 5.21** los difractogramas obtenidos para las piezas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ son básicamente los mismos, donde los picos característicos de las dos fases presentes, anatasa y rutilo, fueron indexados haciendo uso de hojas de datos 01-083-5914 y 01-079-5856 provenientes de *International Centre for Diffraction Data*.

Adicionalmente, la **Tabla 5.3** reporta los valores calculados de los parámetros “a y c” para cada fase (rutilo y anatasa) tanto para la muestra de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$, los cuales confirmaron que dichas fases estaban presentes en ambas muestras, ya que al comparar los

valores de “a y c” reportados en las hojas de datos para cada una de las fases respecto a los parámetros de red promedio calculados, se consigue un error pequeño con un rango de porcentaje de entre 0.18 al 1.02 %.

Tabla 5.3 Parámetros de red promedio, su desviación estándar y porcentaje de error en comparativa con las hojas de dato para las fases rutilo y anatasa de las piezas monolíticas manufacturadas de TiO₂ y TiO₂/PAA-NH₄ con tratamiento térmico.

Rutilo					
	Hoja de datos	TiO ₂	% error	TiO ₂ /PAA-NH ₄	% error
a (Å)	4.5711	4.5996 σ:0.0536	0.62	4.6085 σ:0.582	0.82
c (Å)	2.9624	2.9555 σ:0.0276	0.23	2.9707 σ:0.0317	0.28

Anatasa					
	Hoja de datos	TiO ₂	% error	TiO ₂ /PAA-NH ₄	% error
a (Å)	3.7845	3.7694 σ:0.0166	0.40	3.7776 σ:0.012	0.18
c (Å)	9.5111	9.4139 σ:0.1297	1.02	9.4872 σ:0.0412	0.25

* El tamaño de muestra (picos característicos y 2θ) fue de entre 8 a 10 para obtener el promedio de los parámetros de red y su desviación estándar, σ.

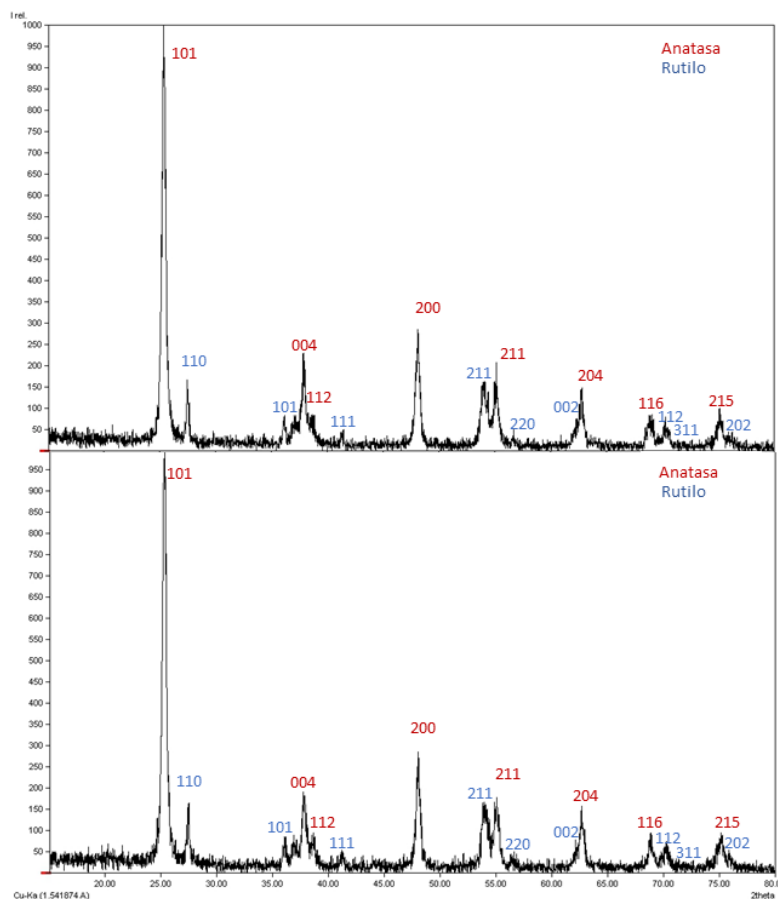


Figura 5.21 Difractogramas de los monolitos manufacturados de a) TiO₂/H₂O y b) TiO₂/PAA-NH₄. Muestras tomadas posteriormente a la aplicación del tratamiento térmico. Análisis realizado a través del método de polvo.

Una diferencia notable entre ambas muestras al realizar el análisis semicuantitativo es que la relación de fases presentes cambia, por ejemplo, la cantidad de fase de anatasa presente en las piezas hechas con la pasta de $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ es mayor que la de TiO_2 , y al revés, el porcentaje de fase rutilo presente en la pieza hecha de pasta $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ es menor que la que se reporta con TiO_2 . Los porcentajes y diferencias entre estos se reportan en la **Tabla 5.4**. Con lo anterior podría suponerse, existe una relación directa entre la relación de fases presentes después del tratamiento térmico debido a los agentes usados para la conformación de la pasta con dispersante.

A pesar de los cambios existentes de la relación de fases presentes, ambas muestras recaen en el rango de relación de fase anatasa/rutilo que se han reportado manifestando una excelente actividad fotocatalítica para el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, debido a que mejora la absorción de luz de las fases mixtas, en relación con las fases puras, esto sugiere la existencia de transferencia de electrones fotogenerados desde un rutilo de menor energía al sitio de electrones anatasa, reduciendo la tasa de recombinación que limita la eficiencia fotocatalítica (Luís, Neves, Mendonca, & Monteiro, 2011; Mendez-Arriaga et al., 2019).

Tabla 5.4 Resultados del análisis semicuantitativo para la cuantificación de las fases del TiO_2 de las piezas manufacturadas con tratamiento térmico.

Piezas manufacturadas	% Anatasa	% Rutilo
TiO_2	82.9	17.1
$\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$	84.4	15.6
Diferencia de % de fases presentes	1.8	8.8

5.5.2 Microscopia electrónica de barrido

Se tomaron tres distintos acercamientos a las muestras de las piezas monolíticas manufacturadas con y sin PAA-NH_4 a 50.00 75.00, y 5.00 KX, donde el rango de medición fue 100, 200 y 400 nm respectivamente. En la **Fig. 5.22** se muestran las micrografías de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ a 100 y 200nm en ambas tomas se puede observar que los monolitos con PAA-NH_4 los tamaños de partícula tienen a ser más grandes respecto a los monolitos con únicamente TiO_2 , por ello, a través de un análisis de la distribución de longitud de partícula () y con apoyo de un histograma para ambas muestras, mostrados en la **Fig. 5.23** se observó que la medida central más acertada es la mediana (\tilde{X}), ya que la distribución es asimétrica a la derecha.

La longitud de partícula obtenido para piezas manufacturadas de TiO_2 fue de $\tilde{X}=43.87\text{nm}$ con $\sigma=17.56$ mientras que para las piezas de $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ $\tilde{X}=51.42\text{nm}$ con $\sigma=28.49$, los datos nos muestran que efectivamente el tamaño de partícula para $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ es mayor, así como su variabilidad de tamaño. Podemos concluir que el uso del dispersante afecta directamente en la coalescencia del TiO_2 en la pieza manufacturada, así como al tamaño del aglomerado presente aún después del post-procesamiento de la pieza, esto se le atribuye a que el efecto

dilatante, promovido por las macromoléculas del PAA-NH₄ en seno de la pasta, se mantuvo. Adicionalmente, en la imagen **Fig. 5.24** se puede notar una buena adhesión entre capas depositadas en el depósito de la pasta.

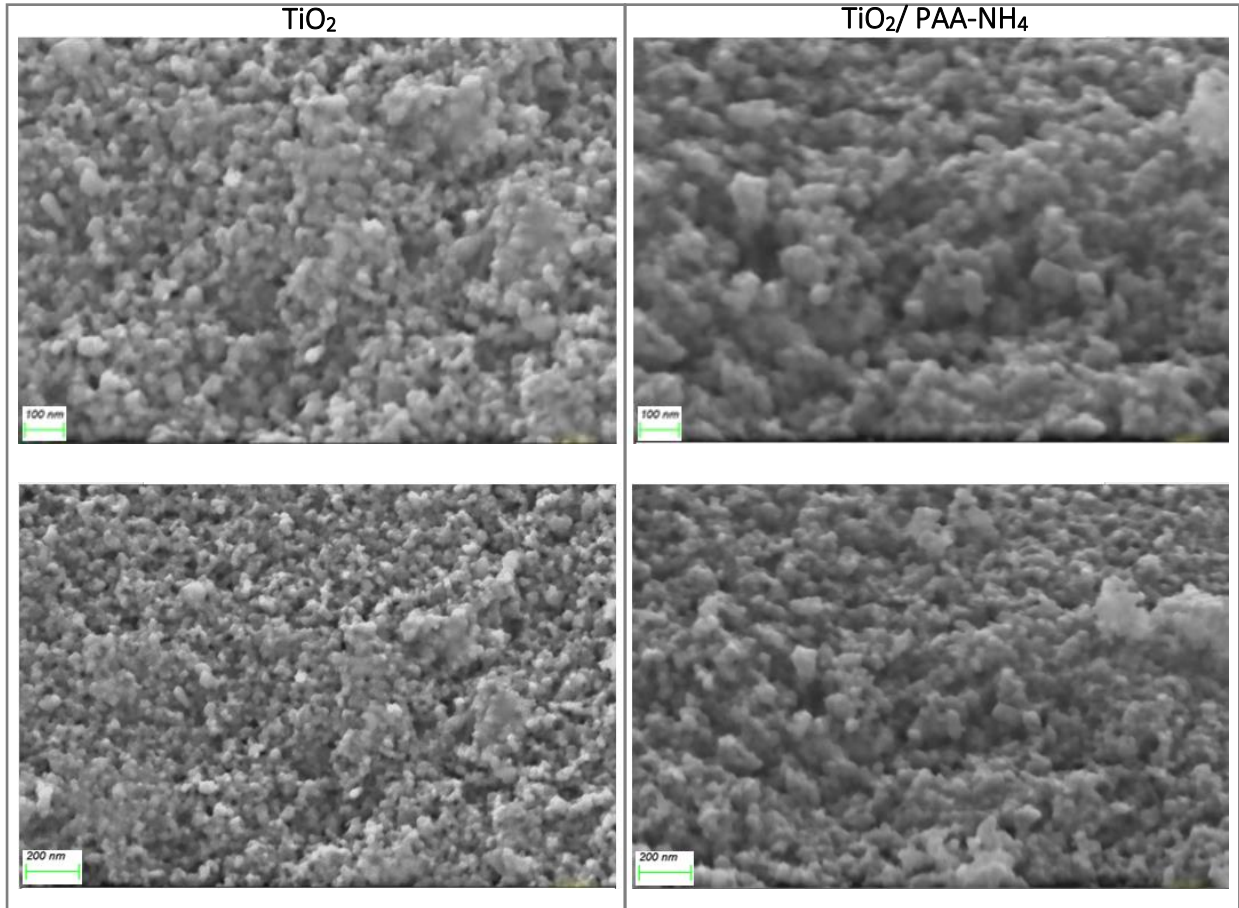


Figura 5.22 Micrografías SEM a) 50.00 KX / 100nm b) 75.00 KX /200 nm de las piezas monolíticas manufacturadas de TiO₂ y TiO₂/ PAA-NH₄ posterior a tratamiento térmico.

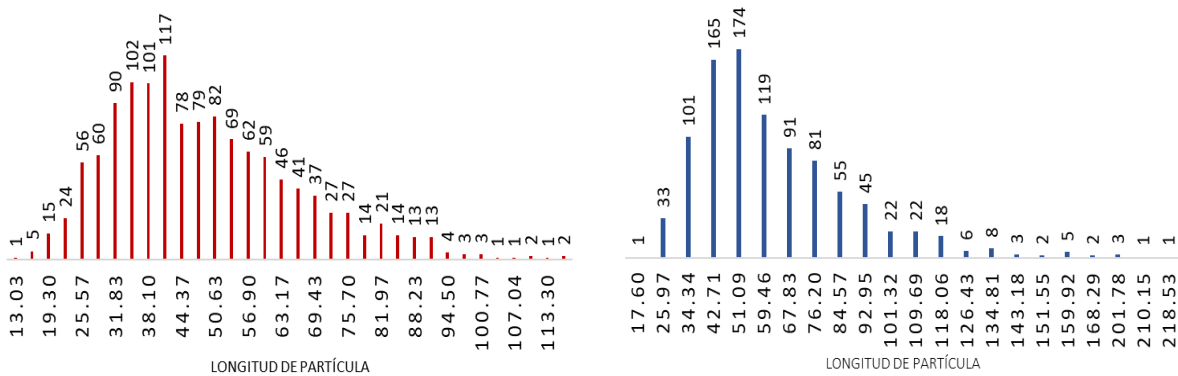


Figura 5.23 Histogramas de distribución de longitudes de partícula (nm) en las muestras de a) TiO₂ y TiO₂/ PAA-NH₄.

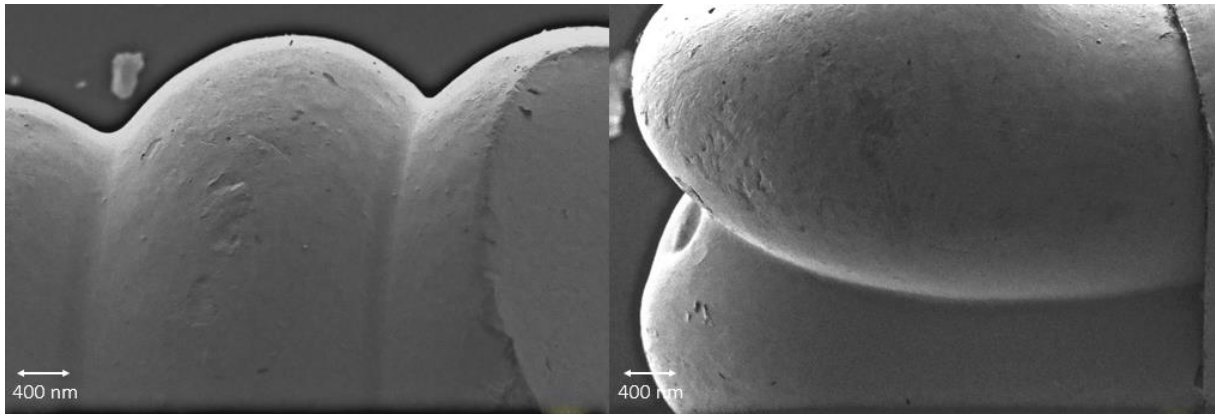


Figura 5.24 Micrografías las piezas monolíticas manufacturadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ posterior a postratamiento térmico a 5.00 K con 400 nm de rango de medida.

5.6 Proyección de los monolitos manufacturados para su uso en aplicaciones fotocatalíticas

Las características críticas generales de un fotoreactor fotocatalítico CPC a gran escala con TiO_2 en suspensión son:

- mantener una efectiva transferencia de masa a través de un flujo mayormente turbulento que evite el asentamiento del fotocatalizador,
- establecer una concentración ideal del fotocatalizador dentro del sistema para evitar apantallamiento de la irradiación y
- la separación del fotocatalizador en el medio acuoso.

A esta última característica, se le ha puesto especial atención para encontrar soluciones prácticas. Nirmala Rani et al. 2022 reporta varios trabajos enfocados en el estudio de la respuesta de las membranas de filtración y su gran interés en la técnica de ultrafiltración para la separación del fotocatalizador TiO_2 , mencionando que uno de los grandes problemas es el ensuciamiento de membrana para este tipo de reactores sin considerar su elevado costo. Aunado a esto se sabe que los costos operativos asociados con la concentración solar y su uso frecuentemente limitan las aplicaciones potenciales de la fotocatalisis solar, por lo que es de suma importancia reducir los costos operativos de la técnica. Es por lo anterior que se cree firmemente que el monolito de TiO_2 ofrecerá mejores posibilidades de implementación de la tecnología fotocatalítica a gran escala y de forma accesible.

Ahora bien, al demostrar que el desarrollo y la construcción de monolitos con la MA se logró con éxito y que contienen todas las características del diseño geométrico con la intención de solucionar específicamente todo lo anterior se prevé que el diseño hexahelicoidal ofrezca buena recepción de energía y mejore las propiedades hidroneumáticas en la transferencia de masa, referente a evitar caídas de presión dentro del sistema, además de que su misma estructura tridimensional evidentemente evitaría la restricción de trabajar flujos específicos y sobre todo, reduce la necesidad de filtrado necesario para la obtención de agua tratada. Como consecuencia, se amplía la posibilidad de que el estudio de estas estructuras para el tratamiento de agua sea más apoyado y recaiga favorablemente en el aceleramiento de

propuestas para su aplicación a través de la fuerza académica acumulada, tal y como ha sucedido en infinidad de áreas científicas, como la misma MA o tratamiento de aire con fotocatalisis.

Un aspecto relevante a considerar es que al evaluar la respuesta de degradación de un contaminante dentro de un sistema fotocatalítico solar se debe correlacionar el avance con la energía por unidad de volumen Q_n , ya que con ella se normaliza la energía solar absorbida dado las fluctuaciones diarias de la irradiancia (**Ec2**), esta energía además sirve para conocer la eficiencia (**Ec1**) de los reactores fotocatalíticos solares, sin embargo este cálculo se basan principalmente en la velocidad de reacción específica por unidad de peso del catalizador irradiado (r_s , mol g⁻¹ s⁻¹) lo que es importante tomar en cuenta al aplicar estudios que hacen uso de fotocatalizadores inmovilizados.

Ecuación 4

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t n W_s \frac{A_i}{V_i}$$

Ecuación 5

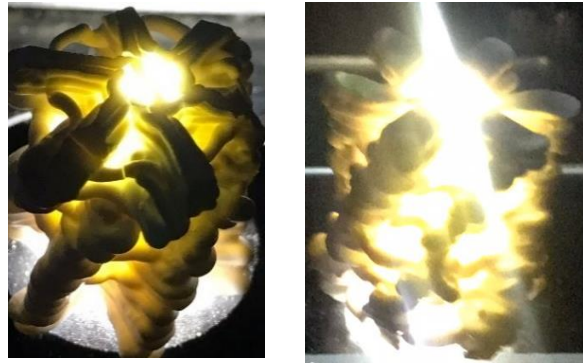
$$\eta = \frac{Q_{usado}}{Q_{absorbido}} = \frac{r_s \times \Delta H_{rs} \times W_{irr}}{Q_{absorbido}}$$

Q , energía radiante, W_{irr} , peso del catalizador irradiado, A_i área irradiada, V_i volumen tratado, ΔH_{rs} entalpia de reacción

Asimismo, conociendo que la energía por unidad de volumen recae principalmente en el área irradiada, resulta conveniente que en un fotocatalizador inmovilizado se maximice el área expuesta dentro del reactor. Lo que conlleva y justifica el trabajo anterior al poner especial atención en el diseño del monolito, tal como se propuso con el diseño hexahelicoidal logrando un área irradiada de 50 cm² por pieza (considerando su reducción después del tratamiento térmico) que al compararlo con un pellet de igual dimensión su área irradiada sería 19.9 cm², también. Además, el diseño hexahelicoidal permite considerablemente el paso de la luz entre sus cavidades **Fig. 5.25 a)** favoreciendo la radiación interna de la pieza, o bien, al analizar el monolito hexahelicoidal dentro de un tubo de cuarzo de dimensión de un diámetro de ¾ " **Fig. 5.25 b)** se puede observar se logra iluminar la parte central, lo que no pasa cuando se utilizan esferas, pellets, varillas, etc. que comúnmente se empaican sobre el volumen total del tubo y las partes inmovilizadas del interior están sombreadas la mayor parte.

Aunque, la propuesta prevé que la eficiencia fotocatalítica mejore en fotoreactores CPC aún se necesitan mayores estudios en la mejora de diseños y posible construcción. No obstante, tal y como se demostró en este estudio, se puede diseñar una estructura con alta complejidad y cavidades, sin embargo, las limitaciones para las pastas cerámicas, el tamaño de boquilla, el uso de agentes orgánicos (combinados aglutinante y dispersante) para mejorar su flujo en tamaños reducidos de boquilla, soportes, y propiedades mecánicas resultantes, pueden afectar su viabilidad en su aplicación y efecto fotocatalítico. Por lo que este trabajo dio la pauta en las restricciones que hay que tomar en cuenta para la unión de la tecnología MA y la fotocatalisis heterogénea.

a)



b)

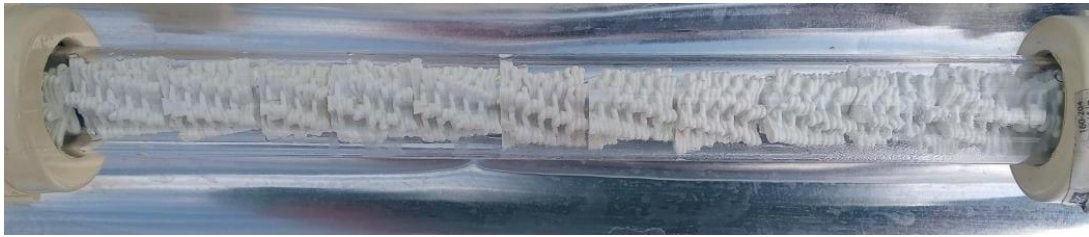


Figura 5.25 Pieza monolítica manufacturada con diseño hexahelicoidal a) expuesta a un haz de luz y b) dentro de un tubo de cuarzo con 12 piezas en su interior (área irradiada total 600 cm²).

5.7 Discusión

Como se mencionó en la sección previa una de las prioridades que se busca en un monolito hecho con manufactura aditiva es que tenga la resistencia adecuada para lograr su integridad cuando sea colocado dentro de un fotoreactor y que, además, tenga un área superficial ventajosa para los efectos fotocatalíticos, dentro de los parámetros que mayor impactan éstas dos prioridades son el material, la escala de manufactura y el diseño.

Respecto a la escala de manufactura, en el presente caso de estudio se trabajó a un tamaño de manufactura de meso-escala, la cual tiene la ventaja de lograr un área superficial mayor que la macro-escala pero menor con una escala micro (dependiendo del diseño y la red estructural de la pieza). Aunque ciertamente la escala micro favorece la obtención de área superficial mayor, impacta negativamente sobre las propiedades mecánicas de la pieza si únicamente se usa el material cerámico; cabe mencionar que si se le adiciona al material cerámico otro material de refuerzo como un polímero la resistencia podrá verse ampliamente mejorada, tal y como lo reporta Guo et. al. donde evalúan propiedades mecánicas contra la porosidad de una pieza manufacturada de tipo red estructural a escala micro (grosor de capa 0.1 mm) para fines fotocatalíticos, ver en *Fig. 5.25*, utilizando resina fotosensible (RF) a (65%*m/m*) con TiO₂ (30%*m/m*) donde hicieron uso de una derivación de LAM llamada Light Processing (DLP)), ellos reportan que pieza sinterizada de RT/TiO₂ alcanzo una resistencia a la compresión de 1.50 MPa la cual supera en gran medida a la reportada en el presente trabajo que fue de 299.2 KPa. Desafortunadamente Gou y colaboradores confirmaron que la fase cristalina en sus piezas

sinterizadas fue “rutilo” (Guo, Zeng, Li, & Chen, 2019) característica desfavorable para la actividad fotocatalítica de la pieza, ya que la fase rutilo presenta menor respuesta fotocatalítica a comparación de la fase anatasa y adicionalmente, al contener gran cantidad de material orgánico sobre su pieza manufacturada podría disminuir aún más el efecto fotocatalítico.

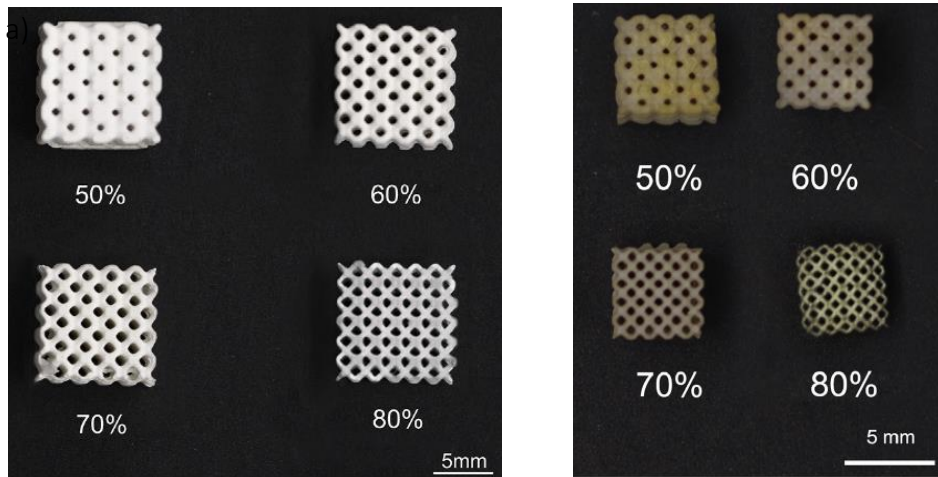


Figura 5.26 Piezas manufacturadas de resina fotosensible con TiO_2 de tipo red estructural con diferente porcentaje de porosidad a) pieza verde y b) pieza sinterizada (Guo et al., 2019).

El anterior ejemplo demuestra que, al fusionar las tecnologías, MA con su posprocesamiento y la fotocatalisis, se “deben” respetar características inalterables de cada una de las tecnologías para conseguir un balance entre las propiedades mecánicas y la actividad fotocatalítica de la pieza manufacturada. Dichas características se consideraron y se mantuvieron en el presente trabajo (fases cristalinas y bajo contenido agente orgánicos) para asegurar el efecto fotocatalítico en los monolitos. Aunque cabe recalcar que el estudio fotocatalítico de las piezas manufacturadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ logrados en el presente trabajo aún **es inexplorado** y se espera que en un futuro se indague en los siguientes puntos:

- > Comparativa de las piezas monolíticas manufacturadas de TiO_2 y TiO_2/NH_4 respecto a su actividad fotocatalítica.
- > Aplicación de tratamiento térmico para una efectiva mineralización del agente dispersante y su evaluación fotocatalítica antes y después del tratamiento.
- > Cuantificación de la materia desprendido material fotocatalítico o bien del polímero o subproductos provenientes de su degradación, en la operación de un fotoreactor.

Un estudio que hizo especial énfasis en el estudio del efecto fotocatalítico sobre una pieza hecha con manufactura aditiva fue McQueen et. al., ellos obtuvieron una pieza tipo disco de tamaño de manufactura meso-escala (filamento de 0.4 mm) a través del uso del proceso de extrusión y evaluaron la degradación de cinco contaminantes orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos) reportando una fuerte actividad fotocatalítica, ésto a pesar de que el material de extrusión hace uso mayormente de ácido poliláctico (PLA) a 85 %m/m con 15 % de TiO_2 (McQueen et al., 2022).

Aunque el estudio de Mc Queen presento un amplio estudió sobre la actividad fotocatalítica de las piezas, ensombreció áreas importantes de la manufactura aditiva como: i) un trabajo previo y fundamental del proceso de diseño la pieza; ii) un estudio del material sobre el efecto del TiO_2 en unión con el PLA para el proceso de extrusión y su resolución y iii) las propiedades mecánicas que aseguren la entereza de la disco fotocatalítico. Ya que como se refleja en su pieza manufacturada *Fig. 5.26*, se observa un diseño sin considerar las condiciones para una aplicación real, de igual forma se muestra un efecto contraproducente en la resolución del disco manufacturado *Fig 5.26 b) y f)* dado la presencia del TiO_2 en la matriz y no reportan la estabilidad de la pieza manufacturada con pruebas mecánicas.

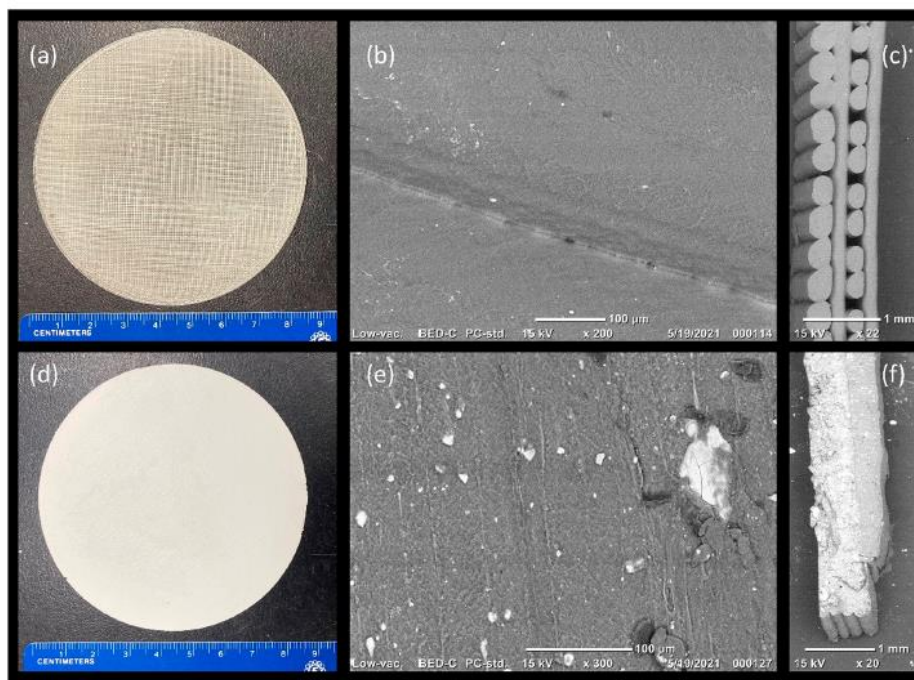


Figura 5.27 Discos manufacturados de PLA y PLA/ TiO_2 a través de proceso de extrusión y sus respectivas micrografías (SEM). a) Disco PLA; b) Disco PLA/ TiO_2 ; c) Micrografía de la superficie del disco PLA y d) su sección transversal; e) Micrografía de la superficie del disco PLA/ TiO_2 y f) su sección transversal.

Por lo tanto, al comparar el presente trabajo con investigaciones similares y relevantes, se puede notar que se obtuvo una sinergia entre las áreas de manufactura aditiva involucradas (diseño, material, escala, desarrollo y proceso de manufactura y la resolución) con las propiedades inalterables que debe mantener una pieza fotocatalítica.

Es importante mencionar que el desarrollo de este trabajo se realizó en un laboratorio adaptado en casa y con limitaciones en instrumentos debido a la situación mundial (*Pandemia 2020*), lo que provocó restricciones en su elaboración, tanto en disposición de equipos y caracterización del material (reológico, principalmente) motivo por el cual las pruebas fueron desarrolladas a través de métodos adaptados.

Una de las limitaciones que mayor destaque en el desarrollo del caso de estudio fue hacer uso de un sistema de dosificación que no contenía un controlador para lograr un flujo intermitente,

lo cual provocó que se trabajara ampliamente en el proceso de diseño con especial atención y con mayor énfasis en la optimización de trayectoria.

Además, el sistema de dosificación limitó el uso de mayores cargas de sólido en la pasta a ser extruida, evitando ampliar los parámetros de estudio, una manera de hacer frente a esta restricción es a través de integrar un sistema controlador de la fuerza de extrusión guiado por un software, tal y como lo estudiaron y sugirieron Mason y colaboradores donde una de las grandes ventajas del uso de éste controlador, es que se puede extruir una pasta de una alta carga sólida $>50\%m/m$ con tamaño de boquilla micro escala (diámetro de boquilla de 190-580 μm) (Mason et al., 2009) a diferencia del presente trabajo que únicamente se consiguió trabajar a una máxima carga sólida de 51.0% m/m a escala-meso con cierta dificultad, lo que nos demuestra que el sistema adaptado que se utilizó en el presente trabajo aún tiene áreas de oportunidad para mejorar la ejecución y lograr mayor capacidad de acoplarse con mayores cantidad d carga sólidas y menor tamaño de boquilla.

CONCLUSIONES

Se logró obtener con éxito una pieza monolítica manufacturada de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PAA-NH}_4$ con considerable carga sólida 49 % m/v respetando el diseño inicial hexahelicoidal, el cual permite un área expuesta en la mayor parte del área superficial del monolito, con buenas propiedades mecánicas alcanzado hasta 299.2 KPa y 166.4 KPa de resistencia a la compresión, manteniendo las fases cristalinas que aseguran una actividad fotocatalítica y alcanzando dimensiones de 16.6 y 17.8 mm y 16.4 y 18.4 mm de diámetro y altura promedio y un área superficial macroscópica de 50 y 52 cm^2 respectivamente, posterior al post-procesamiento.

Se consiguió realizar una efectiva activación del PAA-NH₄ verificada a través de los distintos comportamientos de la fluidez en la pasta, el cual permitió evaluar mayor cantidad de parámetros en el proceso de manufactura que sin su adicción a la pasta no podrían evaluarse. No obstante, la resolución de la pieza manufacturada con y sin agente modificador a primera vista no se pueden diferenciar, concluyendo que la mayor ventaja del uso del agente consistió en la **gran mejora de las condiciones técnicas** durante el proceso de manufactura, ya que con una pequeña cantidad de agente 1.25 %m/v se puedan evitar paros del sistema de dosificación y flujos intermitentes de la pasta los cuales provocaban la deformación de la pieza impactando enormemente en los tiempos de fabricación. Adicionalmente con la composición de la pasta y los parámetros de manufactura seleccionados se pueden lograr hasta 6 piezas en continua fabricación con aproximadamente 22 mL de pasta preparada en 1 hora aproximadamente, y se logró reducir residuos o merma del material fotocatalizador.

Otra contribución de este trabajo es el efecto que tiene el dispersante ante las propiedades microscópicas del monolito como, la coalescencia que presenta las partículas y una visible microporosidad que resultan de su adicción, el cual provoca un cambio en el tamaño final de la pieza por el efecto dilatante.

Por último, se obtuvieron las principales condiciones a tomar en cuenta para el depósito de una pasta cerámica en el proceso de extrusión de material para este sistema de Ma desarrollado, los cuáles son:

- i) soportar al menos la mitad del diámetro del filamento depositado, al hacer uso de diámetros de boquilla de 0.8 a 1.2 mm;
- ii) el tiempo de depósito no impacta significativamente en la resolución de la pieza ya que influye más en la relación flujo de depósito-velocidad del cabezal;
- iii) la optimización de topología es fundamental para lograr la pieza final manufacturada lo más parecido al diseño inicial y finalmente;
- iv) que la adición de un soporte interno en el diseño provoca, por pequeño que parezca, una mejor estabilidad estructural y mecánica.

REFERENCIAS

- Alfaify, A., Saleh, M., Abdullah, F. M., & Al-Ahmari, A. M. (2020). Design for Additive Manufacturing: A Systematic Review. *Sustainability*, 12(19).
- Ashwin, A. J., & Jafferson, J. M. (2021). State of the art direct ink writing (DIW) and experimental trial on DIW of HAp bio-ceramics. *Materials Today-Proceedings*, 46, 1298-1307.
- Ballauff, M., & Borisov, O. (2006). Polyelectrolyte brushes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(6), 316-323.
- Baltazar, J., Torres, P. M. C., Dias-de-Oliveira, J., Pinho-da-Cruz, J., Gouveia, S., & Olhero, S. (2021). Influence of filament patterning in structural properties of dense alumina ceramics printed by robocasting. *Journal of Manufacturing Processes*, 68, 569-582.
- Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., & Scrivener, O. (2005). Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. *Journal of Rheology*, 49(6), 1329-1345.
- Bi, M. H., Tran, P., & Xie, Y. M. (2020). Topology optimization of 3D continuum structures under geometric self-supporting constraint. *Additive Manufacturing*, 36.
- Buj-Corral, I., Dominguez-Fernandez, A., & Gomez-Gejo, A. (2020). Effect of Printing Parameters on Dimensional Error and Surface Roughness Obtained in Direct Ink Writing (DIW) Processes. *Materials*, 13(9).
- Cai, J. W., Zhang, B. C., Zhang, M. H., Wen, Y. J., & Qu, X. H. (2021). Indirect 3D printed ceramic: A literature review. *Journal of Central South University*, 28(4), 983-1002.
- Candau, S. J., Ilmain, F., Moussaid, A., & Schosseler, F. (1991). STRUCTURE AND PROPERTIES OF PARTIALLY NEUTRALIZED POLY(ACRYLIC ACID) GELS. *Trends in Colloid and Interface Science V*, 84, 369-370.
- Chen, T., Sun, A. H., Chu, C. Y., Wu, H. S., Wang, J., Wang, J. Y., et al. (2019). Rheological behavior of titania ink and mechanical properties of titania ceramic structures by 3D direct ink writing using high solid loading titania ceramic ink. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 321-328.
- Chen, Z., Sun, X. H., Shang, Y. P., Xiong, K. Z., Xu, Z. K., Guo, R. S., et al. (2021). Dense ceramics with complex shape fabricated by 3D printing: A review. *Journal of Advanced Ceramics*, 10(2), 195-218.
- Chen, Z. W., Li, Z. Y., Li, J. J., Liu, C. B., Lao, C. S., Fu, Y. L., et al. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 661-687.

- Corcione, C. E., Gervaso, F., Scalera, F., Padmanabhan, S. K., Madaghiele, M., Montagna, F., et al. (2019). Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling. *Ceramics International*, *45*(2), 2803-2810.
- Corson L. Cramer, E. I., Magdalena Graczyk-Zajac, Andrew T. Nelson, Yutai Katoh, Jeffery J. Haslam, Lothar Wondraczek, Trevor G. Aguirre, Saniya LeBlanc, Hsin Wang, Mansour Masoudi, Ed Tegeler, Ralf Riedel, Paolo Colombo, Majid Minary-Jolandan,. (2022). Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: Road map and opportunities (Vol. 42, pp. 3049-3088).
- Coussot, P., Nguyen, Q. D., Huynh, H. T., & Bonn, D. (2002). Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, *46*(3), 573-589.
- Das, S., Banik, M., Chen, G., Sinha, S., & Mukherjee, R. (2015). Polyelectrolyte brushes: theory, modelling, synthesis and applications. *Soft Matter*, *11*(44), 8550-8583.
- David Grossin, A. M., Pedro Navarrete-Segado, Eren Özmen, Giovanni Urruth, Francis Maury, Delphine Maury, Christine Frances, Mallorie Tourbin, Pascal Lenormand, Ghislaine Bertrand,. (2021). A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites,. (ISSN 2666-5395,). doi:<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073>.
- del-Mazo-Barbara, L., & Ginebra, M. P. (2021). Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, *41*(16), 18-33.
- deLasa, H., Serrano, B., & Salices, a. M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering*. New York Springer.
- Díaz-Marta, A. S., & Tubío, C. R. (2017). Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent Reactions. *ACS Catalysis*, *8*(1), 392-404.
- Elkoro, A., & Casanova, I. (2018). 3D Printing of Structured Nanotitania Catalysts: A Novel Binder-Free and Low-Temperature Chemical Sintering Method. *3D Printing and Additive Manufacturing*. *5*(3), 220-226.
- Elkoro, A., Soler, L., Llorca, J., & Casanova, I. (2019). 3D printed microstructured Au/TiO₂ catalyst for hydrogen photoproduction. *Applied Materials Today*, *16*, 265-272.
- Franchin, G., Scanferla, P., Zeffiro, L., Elsayed, H., Baliello, A., Giacomello, G., et al. (2017). Direct ink writing of geopolymeric inks. *Journal of the European Ceramic Society*, *37*(6), 2481-2489.
- Ghazanfari, A., Li, W. B., Leu, M., Watts, J., & Hilmas, G. (2017). Mechanical characterization of parts produced by ceramic on-demand extrusion process. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *14*(3), 486-494.

- Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). Development of Additive Manufacturing Technology. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, 17-39.
- Gulnaaz Rasiya, A. S., Karan Saran. (2021). Additive Manufacturing-A Review. (ISSN 2214-7853). doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.181>
- Guo, J., Zeng, Y., Li, P. R., & Chen, J. M. (2019). Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D Printing. *Ceramics International*, 45(17), 23007-23012.
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874.
- Homa, J., & Schwentenwein, M. (2015). Additive Manufacturing of Ceramics: Solutions and opportunities for the CIM industry In L. GmbH (Ed.) (Inovar Communications Ltd ed., Vol. 9): Powder Injection Moulding International.
- Hosseini, S. N., Borghei, S. M., Vossoughi, M., & Taghavinia, N. (2007). Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B-Environmental*, 74(1-2), 53-62.
- Huang, J. Q., Chen, Q., Jiang, H., Zou, B., Li, L., Liu, J. K., et al. (2020). A survey of design methods for material extrusion polymer 3D printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 15(2), 148-162.
- ISO. (2021). *ISO/ASTM52900:2021 Additive manufacturing - General principles — Fundamentals and vocabulary*.
- Kerbrat, O., Mognol, P., & Hascoet, J. Y. (2011). A new DFM approach to combine machining and additive manufacturing. *Computers in Industry*, 62(7), 684-692.
- Krakhmatova, V. Y., Zakharov, A. I., Andreev, D. V., & Krivoshchepov, A. F. (2019). Methods of Additive Technologies for the Manufacture of Ceramic Products (Review). *Glass and Ceramics*, 75(11-12), 479-484.
- Kristaps Rubenis, J. O., Agnese Pura, Janis Locs, Madars Reimanis, & Inga Narkevica, L. B.-C. (2012). The Influence of Thermal Treatment on the Properties of TiO₂ Ceramics Obtained by Extrusion (Vol. 25). Riga Technical University: Material Science and Applied Chemistry.
- Lakhdar, Y., Tuck, C., Binner, J., Terry, A., & Goodridge, R. (2021). Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 116, 100736.

- Leary, M., Merli, L., Torti, F., Mazur, M., & Brandt, M. (2014). Optimal topology for additive manufacture: A method for enabling additive manufacture of support-free optimal structures. *Materials & Design*, 63, 678-690.
- LEVI, H. (2018). Changing the Way We Manufacture: Additive Manufacturing in Technical Ceramics. (pp. 15-17): **Ceramic Industry**.
- Li, W. B., Ghazanfari, A., McMillen, D., Leu, M. C., Hilmas, G. E., & Watts, J. (2018). Characterization of zirconia specimens fabricated by ceramic on-demand extrusion. *Ceramics International*, 44(11), 12245-12252.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. Q., & Yates, J. T. (1995). PHOTOCATALYSIS ON TiO₂ SURFACES - PRINCIPLES, MECHANISMS, AND SELECTED RESULTS. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1-3), 43-92.
- Luís, A. M., Neves, M. C., Mendonca, M. H., & Monteiro, O. C. (2011). Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 125(1-2), 20-25.
- Marco-Buj. (1998). *Contribución al estudio sobre la efectividad de diversos polielectrolitos en la preparación de suspensiones cerámicas concentradas*. Universidad de Barcelona, Barcelona, España.
- Mason, M. S., Huang, T., Landers, R. G., Leu, M. C., & Hilmas, G. E. (2009). Aqueous-based extrusion of high solids loading ceramic pastes: Process modeling and control. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(6), 2946-2957.
- McQueen, A. D., Ballentine, M. L., May, L. R., Laber, C. H., Das, A., Bortner, M. J., et al. (2022). Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water by 3D Printed TiO₂ Composites. *Acs Es&T Water*, 2(1), 137-147.
- Mendez-Arriaga, F., Calleja, E. d. I., Ruiz-Huerta, L., Caballero-Ruiz, A., & Almanza, R. (2019). TiO₂ 3D structures for environmental purposes by additive manufacturing: Photoactivity test and reuse. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 35-41.
- Nannan GUO, M. C. L. (2013). Additive manufacturing: technology, applications and research needs (Higher Education Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013 ed., Vol. 8): Front. Mech. Eng.
- Noshchenko, O., Kuscer, D., Mocioiu, O. C., Zaharescu, M., Bele, M., & Malic, B. (2014). Effect of milling time and pH on the dispersibility of lead zirconate titanate in aqueous media for inkjet printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(2), 297-305.

- Peng, E., Zhang, D. W., & Ding, J. (2018). Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments. *Advanced Materials*, 30(47).
- Pfeiffer, S., Florio, K., Puccio, D., Grasso, M., Colosimo, B. M., Aneziris, C. G., et al. (2021). Direct laser additive manufacturing of high performance oxide ceramics: A state-of-the-art review. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(13), 6087-6114.
- Regufe, M. J., Ferreira, A. F. P., Loureiro, J. M., Rodrigues, A., & Ribeiro, A. M. (2019). Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 278, 403-413.
- Rhone, J. (2020). Treating active pharmaceutical ingredients in manufacturing wastewater. Retrieved 19 Feb, 2020, from <https://www.watertechnonline.com/wastewater/article/14167403/treating-active-pharmaceutical-ingredients-in-manufacturing-wastewater>
- Rosen, D. W. (2014). WHAT ARE PRINCIPLES FOR DESIGN FOR ADDITIVE MANUFACTURING? *Proceedings of the 1st International Conference on Progress in Additive Manufacturing*, 85-+.
- Shahzad, A., & Lazoglu, I. (2021). Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges. *Composites Part B-Engineering*, 225.
- Singh, S., Ramakrishna, S., & Singh, R. (2017). Material issues in additive manufacturing: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 25, 185-200.
- Sofiane Guessasma, W. Z., Jihong Zhu, Sofiane Belhabib, Hedi Nouri. (2015). Challenges of additive manufacturing technologies from an optimisation perspective. *Int. J. Simul. Multisci. Des. Optim.*, 6, 13.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B-Environmental*, 170, 90-123.
- Srivatsan, T. S., Manigandan, K., & Sudarshan, T. S. (2016). *Additive Manufacturing of Materials Viable Techniques, Metals, Advances, Advantages, and Applications*.
- Stuart, M. C., de Vries, R., & Lyklema, H. (2005). POLYELECTROLYTES. *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol 5: Soft Colloids*, 5.
- Taborda, L. L. L., Maury, H., & Pacheco, J. (2021). Design for additive manufacturing: a comprehensive review of the tendencies and limitations of methodologies. *Rapid Prototyping Journal*, 27(5), 918-966.

- Tieshu Huang , M. S. M., Gregory E. Hilmas & Ming C. Leu. (2006). Freeze-form extrusion fabrication of ceramic parts (Vol. 1, pp. 93-100): Virtual and Physical Prototyping.
- Tsai, H. Y., Chang, S. J., Yang, T. Y., & Li, C. C. (2018). Distinct dispersion stability of various TiO₂ nanopowders using ammonium polyacrylate as dispersant. *Ceramics International*, 44(5), 5131-5138.
- Tubío, C. R., Azuaje, J., Escalante, L., Coelho, A., Guitián, F., Sotelo, E., et al. (2016). 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *Journal of Catalysis*, 334, 110-115.
- Tubío, C. R., Guitián, F., & Gil, A. (2016). Fabrication of ZnO periodic structures by 3D printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(14), 3409-3415.
- Viskadourakis, Z., Sevastaki, M., & Kenanakis, G. (2018). 3D structured nanocomposites by FDM process: a novel approach for large-scale photocatalytic applications. *Applied Physics A*, 124(9), 1-8.
- Wiberg, A., Persson, J., & Olvander, J. (2019). Design for additive manufacturing - a review of available design methods and software. *Rapid Prototyping Journal*, 25(6), 1080-1094.
- Wilkinson, J. L. A. B. A. B., Charles Teta. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *ENVIRONMENTAL SCIENCES*, 119(8).
- Woesz, A. (2008). Rapid Prototyping to Produce POROUS SCAFFOLDS WITH CONTROLLED ARCHITECTURE for Possible use in Bone Tissue Engineering. *Virtual Prototyping & Bio Manufacturing in Medical Applications*, 171-206.
- Wu, S. H., Luo, Z., Li, Z. Y., Liu, S. T., & Zhang, L. C. (2021). Topological design of pentamode metamaterials with additive manufacturing. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 377.
- Zakeri, S., Vippola, M., & Levanen, E. (2020). A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography. *Additive Manufacturing*, 35.
- Zhang, J., Amini, N., Morton, D. A. V., & Hapgood, K. P. (2021). 3D printing with particles as feedstock materials. *Advanced Powder Technology*, 32(9), 3324-3345.

ANEXO A

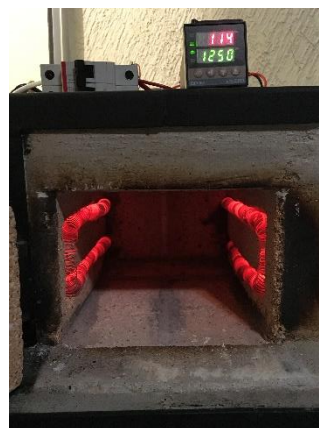
Con el objeto de aplicar el tratamiento térmico a los monolitos manufacturados se desarrolló y construyó un horno eléctrico con sistema de control de temperatura de tipo PID, (Proporcional, Integral, Derivativo) con una alimentación de energía que se modifica para los dos tipos de voltaje (125 y 220 V) según las necesidades.

Actividades realizadas:

1. Planificación de diseño y dimensiones del horno eléctrico.
2. Cotización y compra de los materiales para la construcción
3. Construcción de la base y estructura metálica
4. Se realizaron cálculos para la parte eléctrica para 125 V, 1200 W, tasa de calentamiento de 9.8°C/min ($\sigma=2^\circ\text{C}/\text{min}$) y su modificación a 220 V, 5000 W, tasa de calentamiento de 3°C/min ($\sigma=2^\circ\text{C}/\text{min}$). Conexión en paralelo. Resistencia total tipo Khantal de 19 ohm. La conexión es trifásica para su modificación de 110 a 220 V.
5. Instalación de los equipos eléctricos y electrónicos.

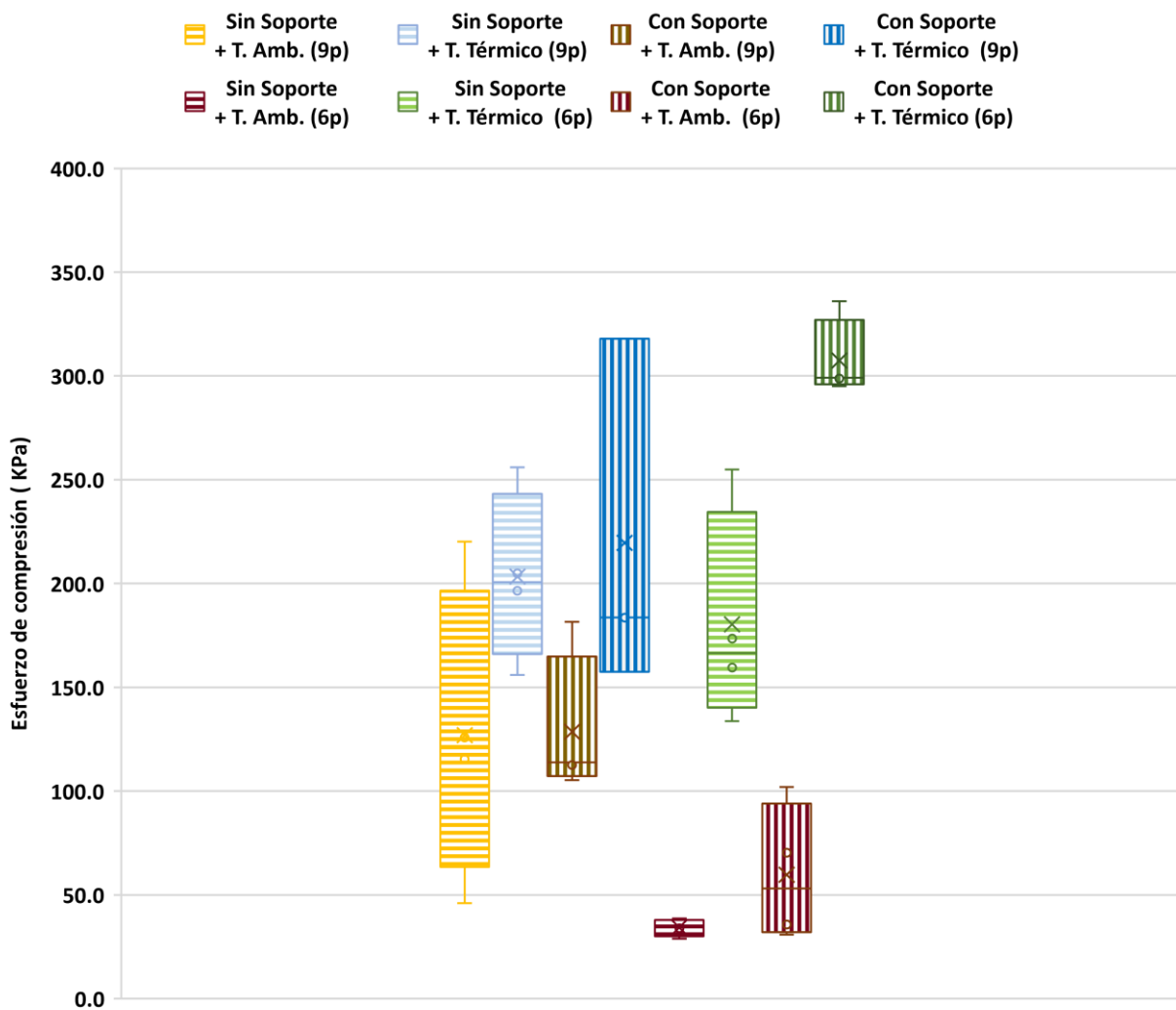
Componentes principales del horno eléctrico.

Componente	Especificaciones generales
Ladrillos refractarios	Resisten hasta 1900°C
DIP	100 a 240V, 5 Amp Rango Temp:0-1300°C
Módulo de estado sólido	60 Amp 220 V
Disipador de calor	Aluminio
Termopar	Recubierto de cerámico Tipo K Rango de temperatura 0 a 1300 °C
Interruptor magnético	2 polos Corriente: 30 Amp Tipo de corriente: Alterna-Altern
Cable de alimentación	Calibre: 10 AWG uso rudo Corriente: 30 Amp 2 cables conductores, neutro y tierra
Clavija	Tipo B, 220 V, 30 Amp
Cable flexible de Silicona	10 AWG Resistente a altas temperaturas
Terminales cerámicos de Block	30 Amp 2 polos
Cable para interfaz	16 AWG



ANEXO B

Los resultados de la resistencia a la compresión de las piezas con nueve capas no se consideraron en el “ análisis de resultado” debido a la gran variación de los resultados, sin embargo se muestran con la finalidad de demostrar que se pueden alcanzar mejores propiedades mecánicas con mayor altura en la pieza manufacturada.



3D-Hexahelicoidal Photocatalytic Titanium Dioxide Monoliths: Ammonium Polyacrylate Effect on Additive Manufacturing Procedure

will be filled in by SPEA11

*Rodríguez-Hernández Mariel*¹ *Méndez-Arriaga Fabiola*², *Covelo Villar Alba*³, *Hernández Gallegos Miguel Ángel*³, *Almanza Rafael*⁴ (1) IIM-UNAM, CDMX, Mexico. (2) CONACyT, CDMX, Mexico, (3) FI-UNAM, CDMX, Mexico. (4) I-UNAM, CDMX, Mexico. *fmendez@conacyt.mx*



3D hexahelicoidal hierarchical structures of entirely TiO₂ composition

Optimal geometry of 3D printed structures of TiO₂ with optimum photonic flow distribution in solar reactors is possible to achieve through additive printing technology and use of rheological modifiers agents such the ammonium polyacrylate (APA). Complete elimination of APA by calcination is possible to achieve by mild thermal post treatment and simultaneously the mechanical properties of the pieces are improved. In this study, we develop 3D-printed hierarchical structures of entirely TiO₂ composition and hexahelicoidal (HH) geometry. Commercial use of advanced oxidation technologies at large scale for environmental solar applications could be soon achieved by the synergistic effect between the 3D technology and heterogeneous photocatalysis.

Since the earliest SPEA biannual meetings carried out in France in 2000 and 2002, important phenomenological comprehension of the solar photocatalytic technology and its continuous progress has raised through many research groups. Overcome inherent technical or engineered limits in order to consolidate the solar advanced oxidation processes (SAOP's) as genuine applicable environmental remediation technologies has been uninterruptedly focused since that. One of the recurrent and controversial issue observed in the application of the heterogeneous photocatalysis by semiconductor materials as TiO₂ in suspension, even its high efficiency showed, is related to the costly and unpractical recovery posttreatments needed for reusability [1]. Several alternatives to overcome such problem, mainly addressed to fixation or immobilization on secondary solid materials have been identified however any of them have shown a cost-effective attractive option for commercial implementation [2,3]. Recently the develop of 3D-printing process has delivered innovative solutions for a broad spectrum of needs and applications.

The present contribution points out the achievability to design, synthesizes, create and manufacture three dimensional monoliths of entire TiO₂ photocatalytic material remaining its photoactivity and reusability. Specifically, the addition of the dispersion agent ammonium polyacrylate (APA) as rheological modifier and post mild thermal treatment, for polymer elimination and concomitant improvement of mechanical properties of the solid models, were evaluated.

Experimental procedures

Fusion 360, Slic3r and NC-corrector softwares were used for the computer-aided digital design, G-code translation and intelligent manufacturer verification, concomitantly. Robocasting, deposition and extrusion process through a syringe-type nozzle (from 0.4 to 1.2 mm diameter) were carried out in order to dispense layer-by-layer fine catalytic paste filaments and to create structures with hexahelicoidal geometry (HH). Ammonium polyacrylate dispersant (APA, 99%, WyN-Corp.) was mixed with TiO₂ (99%, Degussa P25), and deionized water (DW) at several compositions. pH adjustment was carried out with NaOH 1M. The HH solids, with or without APA, were submitted to thermal treatment up to 350°C in an oven lasting 120 minutes. Characterization tests, as surface morphology topology of the solids, rheology of the paste, thermal stability, elemental compositions, and mechanical properties, were conducted to gain an in-depth understanding of the HH photocatalytic monoliths.

Results

3D-printed photocatalytic monoliths were successfully designed and constructed by robocasting, deposition and extrusion process as described in previous work [1] (Fig. 1). Previous analyses of several compositions between APA, TiO₂ and DW ranging between 45 and 53% for TiO₂-DW and up to 5% for APA previously adjusted with NaOH (1M, 3, 4 and 5 %) were carried out in order to evaluate the paste characteristics (Table 1). In