

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Aeroespacial

Desarrollo de un sistema de impresión 3D para la
fabricación de piezas porosas de hematita

Autor: Jesús María Fernández Montaña

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

**Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y
del Transporte**

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Aeroespacial

Desarrollo de un sistema de impresión 3D para la fabricación de piezas porosas de hematita

Autor:

Jesús María Fernández Montaña

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor titular

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Proyecto Fin de Carrera: Desarrollo de un sistema de impresión 3D para la fabricación de piezas porosas de hematita

Autor: Jesús María Fernández Montaña

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar, a mi familia y seres queridos, en especial a mis padres, por su apoyo incondicional y motivación para continuar siempre hacia adelante.

A todos los compañeros que me han ayudado en este camino y a las amistades forjadas en estos años, con especial mención a Joaquín, Óscar, María, Ismael, Débora y Lucy.

A mi relación personal pasada y a la presente, pues ellas me han escuchado y animado en los días de frustración académica.

A los profesores de la Escuela que me han impartido clase y me han ayudado a alcanzar mis objetivos y a mi tutor Ranier, por darme la oportunidad de realizar este proyecto y solucionar las dudas generadas.

Por último, mi agradecimiento va también dirigido a aquellas personas que he encontrado a lo largo de los últimos años y que de alguna manera han contribuido positivamente a que sea mejor persona.

Jesús María Fernández Montaña

Los Santos de Maimona, 2022

Resumen

En este trabajo fin de grado se aplica la técnica de impresión 3D para fabricar piezas porosas por sus interesantes aplicaciones industriales. Como material de impresión se utiliza una tinta compuesta por canfeno como base, hematita dopada con alúmina como elemento más relevante, ácido esteárico como dispersante y poliestireno como aglutinante. A lo largo de este proyecto se abordan los siguientes aspectos:

- Modificación de una impresora 3D de filamento para imprimir con tinta.
- Preparación de tintas de base canfeno.
- Impresión de piezas porosas con las diferentes tintas.
- Estudio la geometría microscópica de las piezas.
- Análisis de los resultados.
- Propuestas para futuros trabajos.

Abstract

In this final degree project, the 3D printing technique is applied to manufacture porous parts due to its interesting industrial applications. An ink composed of camphene as a base, hematite doped with alumina as the most relevant element, stearic acid as a dispersant and polystyrene as a binder is used as printing material. Throughout this project the following aspects will be addressed:

- Modification of a 3D filament printer to print with ink.
- Preparation of camphene-based inks.
- Printing of porous parts with different inks.
- Study of the microscopic geometry of the pieces.
- Analysis of the results.
- Proposals for future work.

Índice

Agradecimientos	7
Resumen	9
Abstract	11
Índice	13
Índice de Tablas	15
Índice de Figuras	17
1 Introducción	19
1.1 <i>Problemática medioambiental actual</i>	19
1.2 <i>Ventajas de las técnicas de fabricación aditivas frente a las convencionales</i>	21
2 Marco Teórico	22
2.1 <i>Breve historia de las técnicas aditivas</i>	22
2.2 <i>Usos de diferentes materiales de impresión y sus aplicaciones directas</i>	22
2.3 <i>Principales técnicas de impresión 3D</i>	23
2.3.1 FDM	24
2.3.2 SLA	24
2.3.3 SLS	24
2.3.4 DMLS	25
2.3.5 SLM	25
2.3.6 EBM	25
2.3.7 BJ	25
2.3.8 DOD	25
2.3.9 DIW	25
2.4 <i>Otras aplicaciones de la Hematita</i>	25
2.5 <i>Revisión bibliográfica de los últimos trabajos en la fabricación de hematita</i>	26
3 Objetivos	27
4 Procedimiento Experimental	28
4.1 <i>Modificación de un equipo de impresión 3D</i>	28
4.2 <i>FullControl GCode Designer</i>	29
4.3 <i>Fabricación de las tintas</i>	30
4.3.1 Productos	30
4.3.2 Formulación	31
4.3.3 Procedimiento	32
4.4 <i>Variables experimentales utilizadas</i>	32
4.4.1 Parámetros para preparar tintas	32
4.4.2 Parámetros de los diferentes mallados	32
4.5 <i>Procedimiento seguido para imprimir una pieza</i>	33
4.6 <i>Proceso de sinterización empleado</i>	34
5 Resultados	35
5.1 <i>Primeras pruebas de impresión</i>	35

5.2	<i>Dificultades encontradas</i>	36
5.3	<i>Aciertos y errores del proyecto</i>	37
5.4	<i>Piezas finales</i>	38
6	Corolario	44
6.1	<i>Conclusiones</i>	44
6.2	<i>Trabajos y mejoras futuras</i>	44
7	Referencias	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Principales materiales de impresión	23
Tabla 2.	Densidades de los productos	31
Tabla 3.	Masas respectivas para elaborar tintas al 10, 15 y 20% en volumen.....	32
Tabla 4.	Parámetros de los mallados.....	33
Tabla 5.	Resumen de los resultados	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Habitantes en el planeta.....	19
Figura 2. Evolución del Día de la Sobrecapacidad	20
Figura 3. Esquema SIP	20
Figura 4. Técnica FDM	24
Figura 5. Técnica SLA	24
Figura 6. Técnica SLS	24
Figura 7. Impresora 3D de serie.....	29
Figura 8. Impresora 3D modificada	29
Figura 9. Pantalla principal del excel <i>FullControl</i>	30
Figura 10. $\phi_{\text{poro}} = 2\text{mm}$	33
Figura 11. $\phi_{\text{poro}} = 3\text{mm}$	33
Figura 12. $\phi_{\text{poro}} = 4\text{mm}$	33
Figura 13. $\phi_{\text{poro}} = 6\text{mm}$	33
Figura 14. Modelo 3D de las trayectorias	33
Figura 15. Perfil de temperaturas del ciclo de sinterización	34
Figura 16. Prueba de longitud con gel	35
Figura 17. Prueba de anchos de líneas de gel	35
Figura 18. Serpentín de una capa con efecto goteo.....	35
Figura 19. Mallado de dos capas con efecto goteo.....	35
Figura 20. Relación de volúmenes	36
Figura 21. Serpentín de una capa sin efecto goteo	36
Figura 22. Mallado de dos capas sin efecto goteo	36
Figura 23. Poro de 3mm $w_p=0.8$	39
Figura 24. Poro de 4mm $w_p=0.8$	39
Figura 25. Poro de 4mm $w_p=1$	39
Figura 26. Poro de 6mm $w_p=0.8$	39
Figura 27. Muestra A. Poro de 3mm, $w_p=1.1$	40
Figura 28. Muestra B. Poro de 3mm, $w_p=0.9$	40
Figura 29. Muestra C. Poro de 4mm, $w_p=0.9$	40
Figura 30. Alzado muestra A con poro de 3mm, $w_p=1.1$	40
Figura 31. Perfil muestra A con poro de 3mm, $w_p=1.1$	40
Figura 32. Alzado muestra B con poro de 3mm, $w_p=0.9$	41
Figura 33. Perfil muestra B con poro de 3mm, $w_p=0.9$	41

Figura 34. Alzado muestra C con poro de 4mm, $w_p=0.9$	41
Figura 35. Perfil muestra C con poro de 4mm, $w_p=0.9$	41
Figura 36. Muestra D. Poro de 3mm, $w_p=9$	42
Figura 37. Muestra E. Poro de 4mm, $w_p=0.9$	42
Figura 38. Muestra F. Poro de 6mm, $w_p=0.9$	42
Figura 39. Alzado muestra D con poro de 3mm, $w_p=0.9$	42
Figura 40. Perfil muestra D con poro de 3mm, $w_p=0.9$	42
Figura 41. Alzado muestra E con poro de 4mm, $w_p=0.9$	43
Figura 42. Perfil muestra E con poro de 4mm, $w_p=0.9$	43
Figura 43. Alzado muestra F con poro de 6mm, $w_p=0.9$	43
Figura 44. Perfil muestra F con poro de 6mm, $w_p=0.9$	43

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática medioambiental actual

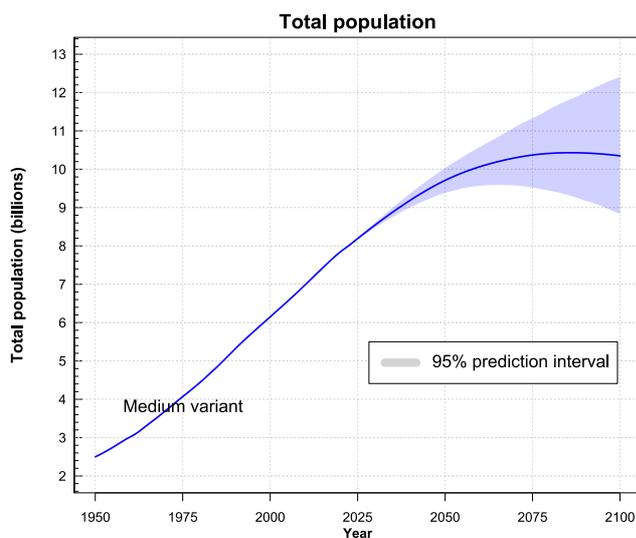


Figura 1. Habitantes en el planeta [1]

En 1950 existían 2.5 miles de millones de habitantes en nuestro planeta mientras que en la actualidad existen 8.1 miles de millones y en 2050 se alcanzarán los 9.4 miles de millones [1] tal y como se representa en la Figura 1 los datos históricos y la predicción futura. Este crecimiento exponencial de la población es debido a mejoras en las condiciones higiénicas y alimentarias, así como también gracias a los avances de la medicina moderna. Todo ello se traduce en que cada vez hay más personas demandando cada más bienes y productos. En cambio, los recursos en el planeta son limitados tales como materias primas (minerales, madera, agua) o energía (carbón, petróleo). Esta actividad económica desenfrenada genera residuos dañando directamente a la tierra, las aguas y al aire. Si no existe un ciclo circular de cada uno de los recursos, es decir, un reciclaje en

torno al 100% de los deshechos, se producirá un claro impacto medioambiental poniendo en riesgo la propia supervivencia de la raza humana. Se enumeran los principales problemas ambientales actuales:

- Efecto invernadero: altos consumos de hidrocarburos emiten dióxido de carbono causando el conocido efecto invernadero que retiene el calor del sol aumentando la temperatura global con riesgo de desertificación, deshielo de los polos, alteraciones atmosféricas y marinas.
- Agujero en la capa de ozono: producido por la liberación de gases CFC debilitando la protección natural de la Tierra que bloquea la radiación solar perjudicial afectando a seres humanos y ecosistemas.
- Contaminación: producida por los residuos liberados al entorno como por ejemplo las emisiones al aire de óxidos de nitrógeno, la formación de islas de plásticos hasta alcanzar el triple del tamaño de Francia [2] o las filtraciones de productos fitosanitarios en las aguas [3].
- Pérdida de biodiversidad: ocasionada por la caza y pesca furtiva, tala de bosques para plantaciones extensivas de soja, destrucción de arrecifes de coral...
- Agotamiento de recursos naturales: Como se muestra en la Figura 2, año tras año, el Día de la Sobrecapacidad se adelanta. En 2022, el 28 de julio es la fecha en la que se consumen todos los recursos ecológicos y renovables mientras que en 1972, el Día de la Sobrecapacidad se alcanzó a mediados de diciembre [4].

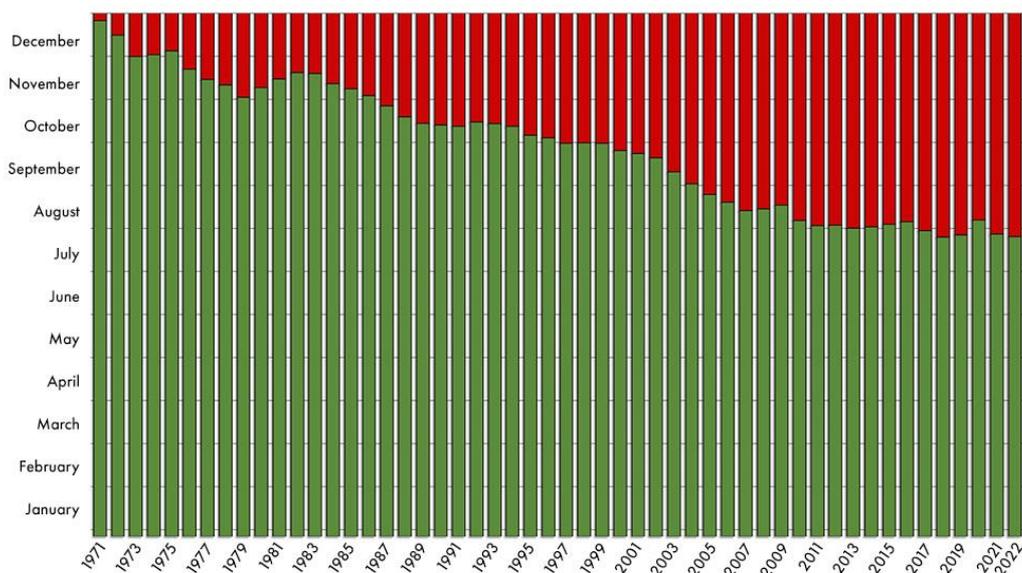


Figura 2. Evolución del Día de la Sobrecapacidad [4]

Con todos estos problemas presentes, urge encontrar soluciones que mitiguen el efecto negativo que tiene la humanidad sobre el entorno. Una de esas soluciones, en términos de generación de energía, consiste en encontrar un método sostenible de producir hidrógeno. Para acelerar la descarbonización de la economía y favorecer la transición energética, el hidrógeno, como vector energético¹, desempeña un papel clave para depender menos de los combustibles fósiles (no renovables) y para reducir el impacto ambiental. Las principales ventajas que suscitan interés en el hidrógeno son las siguientes [5]:

- Energía limpia que no contamina, su combustión sólo emite vapor de agua.
- Se trata del elemento más abundante en el universo
- Es el combustible más ligero
- Alta densidad energética
- Se puede producir a partir de agua
- Conversión directa a energía térmica, mecánica y eléctrica.

Actualmente, el 99% del hidrógeno consumido en España es hidrógeno gris [6], es decir, extraído del proceso de reformado del gas natural o metano. Aunque existen técnicas renovables para generar hidrógeno tales como la electrólisis o reformado del biogás, es crucial investigar y desarrollar nuevas formas sostenibles de producción de hidrógeno. Otra de las maneras de producir hidrógeno limpio es a través del método *Steam Iron Process (SIP)*, que ha inspirado la realización de este trabajo que plantea la impresión 3D como técnica a la hora de fabricar materiales porosos claves en la síntesis de hidrógeno.

El proceso *Steam Iron* se desarrolló a finales del siglo XIX [7] convirtiéndose en la tecnología más antiguas para producir hidrógeno de uso industrial [8]. Se trataba de un proceso cíclico que alterna reacciones de reducción y oxidación empleando carbón gasificado [9] que reacciona con óxidos de hierro (hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , wustita FeO) para reducirlo a wustita y posteriormente es re-oxidada con vapor de agua para producir magnetita e hidrógeno H_2 [10].

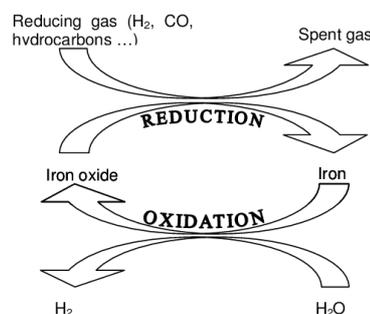


Figura 3. Esquema SIP

¹ El hidrógeno se considera vector energético porque aunque sea abundante, aparece en combinación con otros elementos y entonces debe ser separado y transportado. En esos dos procesos se requiere una fuente de energía primaria, que puede ser renovable.

1.2 Ventajas de las técnicas de fabricación aditivas frente a las convencionales

Tradicionalmente, en la fabricación de piezas se han empleado técnicas sustractivas de material, es decir, la mayoría de las piezas requieren un mecanizado posterior aplicado sobre la preforma inicial. La fabricación aditiva consiste en crear piezas o estructuras mediante la sobreposición de sucesivas capas de material que conformarán la forma final. Gracias a la fabricación aditiva se puede reducir tiempo de fabricación, así como costes de materia prima y de energía. La tecnología de fabricación aditiva es idónea para crear prototipos y/o lotes de piezas de poca tirada. Además, las piezas pueden tener geometrías, tanto internas como externas, complejas. Otra ventaja a considerar es que los equipos de fabricación aditiva no son especialmente caros, comparados con una máquina CNC, por lo que cualquier empresa puede incorporar esta tecnología en su línea de producción. Bajo alta demanda, la creación de piezas es inmediata, así como también se puede adaptar ágilmente a los requerimientos de los consumidores cambiando colores, añadiendo mejoras, etc. Cabe destacar que el campo de la fabricación aditiva está en constante desarrollo por lo que aparecen nuevos materiales de impresión resultando en piezas con mejores propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, etc.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Breve historia de las técnicas aditivas

Las técnicas de fabricación aditiva, tal y como se entienden hoy día, comienzan en 1951 con la idea que Otto John Munz terminó patentando [11] y que consistía en el apilamiento de capas de fotografías tomadas en una emulsión fotosensible. Cada capa era expuesta a la luz y luego se producía un desplazamiento en el eje Z hacia la capa inmediatamente inferior. Esta técnica fueron las bases de lo que posteriormente se denominará *estereolitografía*. Paralelamente, en los años 50 del siglo pasado, la empresa DuPont desarrolló la resina fotopolimérica sobre la cual, durante las siguientes décadas, se desarrollarían novedosas técnicas de polimerización con láser como los experimentos de W.K. Swainson en 1968 [12] en el que se solidificaba la resina usando dos láseres de diferentes longitudes de onda.

En 1971, Pierre Ciraud [13] patenta el uso de cualquier polvo que podía fundirse con un haz laser, de electrones o de plasma. En 1981, Householder detalló por primera vez el proceso de sinterización de polvo mediante laser controlado por ordenador [14][15] pero no fue hasta 1981 cuando Hideo Kodama del Instituto Municipal de Investigación Industrial de Nagoya publica un sistema de fabricación rápida de prototipos usando fotopolímeros [16][17] en el que ya habla de conceptos actuales como altura de capa, viscosidad de la resina o tiempo de exposición a la radiación UV. Desafortunadamente no consiguió suficiente financiación para continuar con sus investigaciones.

En 1986, Chuck Hull funda la primera compañía del sector, 3D Systems y además comercializa por vez primera el sistema de impresión mediante fotopolimerización, al que llamó SLA-1 por las siglas de la estereolitografía. Un año más tarde, Carl Deckard desarrolla un método novedoso llamado sinterizado láser selectivo que consiste en fundir polvo en lugar de resina. En 1989, Scott Crump, fundador de Stratasys, patentó una novedosa y sencilla técnica que no usaba polvo ni resina. Se trataba del modelado por deposición fundida (FDM), que se basaba en fundir un filamento polimérico para extruirlo a través de una boquilla sobre una cama caliente. Esta es la técnica más utilizada en las impresoras domésticas.

En los siguientes años hasta la actualidad, conforme varias patentes han ido expirando, el campo de la fabricación aditiva ha crecido de forma masiva encontrando aplicaciones en diversos ámbitos como en medicina (órganos, prótesis, vasos sanguíneos [18]), ingeniería (aeronaves no tripuladas, carrocerías de vehículos), joyería, construcción, decoración...

2.2 Usos de diferentes materiales de impresión y sus aplicaciones directas

Para la fabricación aditiva se puede elegir entre numerosos materiales dependiendo de las características mecánicas, químicas, ópticas y visuales que se deseen en la pieza final. En la tabla 1 se resumen los principales materiales conocidos [19][20]:

Material	Características	Aplicaciones
PLA (ácido poliláctico)	Rígido y frágil Fácil de imprimir Biodegradable, no tóxico	Suturas e implantes médicos Piezas conceptuales y/o estéticas Industria alimentación
ABS (acrilonitrilo butadieno estireno)	Resistente a impactos y al calor Duradero y ligeramente flexible	Componentes automoción Carcasas de electrodomésticos Juguetes

PETG (tereftalato de polietileno glicolizado)	Duro, flexible y resistente Resistencia química y a humedad Alta transparencia	Piezas para el exterior Industria Alimentación Máquinas de hostelería
Nailon	Resistente, duradero y flexible Resistente térmica y a impactos No tóxico	Herramientas industriales Conectores sistemas neumáticos Engranajes y carcasas
TPU (Poliuretano termoplástico)	Resistente a impacto y al desgaste Resistente a la abrasión y cortes Alta flexibilidad	Calzado deportivo Industria aeroespacial Componentes automoción
HIPS (poliestireno de alto impacto)	Resistente a impacto Fácil de mecanizar Soluble en limoneno	Industria alimentaria Carcasas electrodomésticos Juguetes
PVA (alcohol polivinílico)	Soluble en agua Propiedades adhesivas Biodegradable	Material de soporte para voladizos Higiene Pesca
Poliamida	Resistente, duradero y flexible Resistente térmica y a impactos Resistente a la humedad	Industria alimentaria Herramientas industriales Juguetes
Alúmina (poliamida + aluminio)	Muy resistente	Prototipos industriales
Resinas	Limitada resistencia y flexibilidad Resistencia térmica y química Superficie mate y lisa	Aparatos y prótesis médicas Prototipos estéticos y artísticos Moldes para joyería personalizada
Acero inoxidable	Tenacidad, ductilidad, no tóxico Resistente a la corrosión	Industria alimentaria Herramientas quirúrgicas
Bronce	Dúctil, resistente a la corrosión	Prototipos artísticos y de diseño
Oro/plata	Alta conductividad eléctrica y térmica Alta reflectividad	Joyería Electrónica Óptica
Aluminio	Ligero, resistente, duradero	Material deportivo, industria aeroespacial
Aleaciones de níquel	Resistente a tracción y corrosión. Resistente a fluencia y rotura	Industria aeroespacial

Tabla 1. Principales materiales de impresión

2.3 Principales técnicas de impresión 3D

Una vez conocidos los materiales de impresión más comunes, también se deben comprender las técnicas de impresión más importantes.

2.3.1 FDM

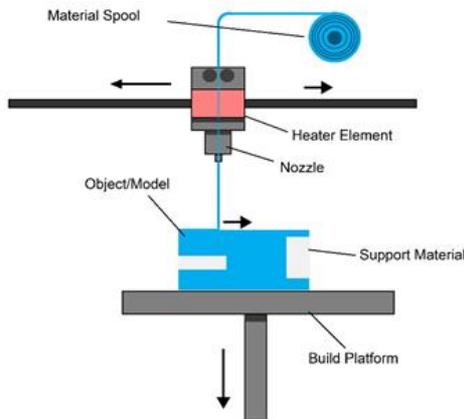


Figura 4. Técnica FDM

El Modelado por Deposición Fundida (FDM) es el método más extendido entre los aficionados por su sencillez y bajo coste, pero presenta la menor resolución y precisión respecto a las otras técnicas. Consta de una cama de impresión, una cabeza de extrusión y una bobina de filamento fundible que conformará la pieza. Un microcontrolador gobierna la temperatura, la cantidad de material que es empujada al extrusor y la posición del extrusor relativa a la cama siguiendo las instrucciones del archivo, esto es, la trayectoria que construirá la pieza capa a capa.

2.3.2 SLA

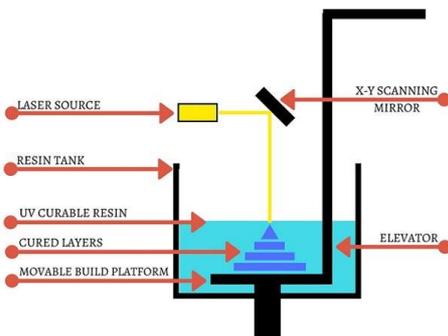


Figura 5. Técnica SLA

La estereolitografía (SLA) fue la primera técnica de impresión desarrollada y sigue utilizándose a nivel profesional. Presentan la mayor resolución y precisión ideal para prototipos de estrecha tolerancia. Presenta inconvenientes como un mayor coste de la materia prima o la necesidad de un lugar ventilado debido a los gases que libera la resina durante la impresión. Al igual que la técnica FDM, las piezas se conforman capa a capa pero la impresión es isotrópica, esto es, no existe una dirección principal de resistencia debido a la adhesión química entre capas. Consta de un tanque de resina fotopolimérica y de un láser que puede estar colocado encima o debajo del tanque y una plataforma. Con el movimiento vertical de la

plataforma, el láser une la última capa de la pieza con la resina líquida, construyendo así una nueva capa. En resumen, la resina líquida se solidifica capa a capa al ser expuesta a luz ultravioleta. Posteriormente, la pieza debe ser lavada y curada.

2.3.3 SLS

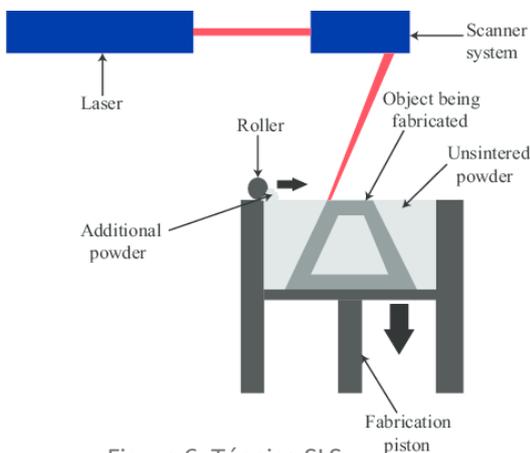


Figura 6. Técnica SLS

El Sinterizado Selectivo por Láser también se trata de una técnica de fabricación aditiva empleada a nivel industrial. Aunque el acabado sea granuloso, las piezas exhiben excelentes características mecánicas. Funciona de forma análoga a las impresoras SLA pero en este caso emplea un polvo polimérico en lugar de resina. El polvo, calentado cerca de su temperatura de fusión, se va depositando en la cama y un láser aporta el calor necesario para fundir material sobre la última capa. El polvo no fundido se puede reutilizar para ulteriores impresiones y además, sirve como soporte para piezas con voladizos.

2.3.4 DMLS

El Sinterizado Láser de Metal Directo (DMLS) es similar a la técnica SLS pero en este caso emplea polvo metálico y el láser solamente calienta el polvo hasta alcanzar la fusión a nivel molecular (sinterización). Esta técnica permite crear piezas metálicas con diseños complejos reduciendo número de componentes y esta tecnología supera al mecanizado CNC en tiempo de producción. Como desventaja, la superficie de la pieza es granulada.

2.3.5 SLM

La Fusión Selectiva por Láser (SLM) es similar al método DMLS pero en este caso, el láser sí funde el polvo metálico para formar la pieza capa tras capa.

2.3.6 EBM

La Fusión Láser por Electrones (EBM) utiliza un haz de electrones para calentar las partículas de polvo metálico hasta su fusión dentro de una cámara de vacío. La velocidad de impresión es superior respecto a las tecnologías DMLS y SLM pero sacrifica calidad en el acabado superficial.

2.3.7 BJ

En la Inyección de Aglutinante (BJ), el cabezal de impresión deposita pequeñas gotas de aglutinante líquido sobre un lecho de polvo (metálico o arenoso) para construir el prototipo capa a capa. Una vez finalizada la impresión, la pieza debe ser curada. El coste de fabricación es bajo pero las piezas presentan propiedades mecánicas pobres.

2.3.8 DOD

La tecnología Gota a Demanda (DOD) utiliza dos tintas diferentes: una como elemento de construcción (material parecido a la cera) y la otra, como elemento de soporte (soluble). Cada capa se construye aportando el tipo de tinta necesaria en cada trayectoria y al finalizar la capa, una fresa realiza una operación de planeado para mejorar las tolerancias. Finalizada la impresión, los soportes deben ser disueltos. Esta técnica es empleada principalmente para crear moldes a la cera perdida.

2.3.9 DIW

Finalmente, la impresora de este proyecto utiliza los principios de la técnica de Escritura Directa de Tinta (DIW) en la que una boquilla expulsa, de forma controlada, un compuesto relativamente líquido (tinta) siguiendo un patrón determinado que formará una estructura 3D capa tras capa.

2.4 Otras aplicaciones de la Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Además del proceso *Steam Iron*, la comunidad científica ha encontrado otras aplicaciones punteras con la hematita como elemento fundamental:

- Desarrollo de electrocatalizadores sin metales preciosos de alta eficiencia para la reacción de reducción de oxígeno [21].
- Actividades fotocatalíticas mejoradas de nanotubos de Fe_2O_3 porosos reciclables mediante la modificación con SiO_2 de tamaño nanométrico [22].

- Construcción racional de películas porosas de Fe_2O_3 dopadas sobre espumas de grafeno poroso mediante deposición de capas moleculares para la absorción de microondas sintonizable [23].
- Sensor de gas poroso $\alpha-Fe_2O_3$ con respuesta instantánea atenuada hacia la trietilamina [24].
- Nanofibra porosa de $\alpha-Fe_2O_3$ combinada con nanotubos de carbono como ánodo para mejorar la generación de bioelectricidad para la celda de combustible microbiana [25].
- Membranas de SnO_2 dopadas con Fe_2O_3 con resistencia mecánica mejorada para aplicaciones de ultrafiltración [26].

2.5 Revisión bibliográfica de los últimos trabajos en la fabricación de hematita

En 2012, se logró sintetizar una suspensión estable de hematita según el método Matijevic-Scheiner mediante hidrólisis ácida de cloruro férrico para estudiar la velocidad de deposición de partículas sobre la mica [27]. Meses más tarde, calentando goatita dopada con iridio, se logró sintetizar y estudiar las características de hematita dopada con iridio presentando cambios de las propiedades infrarrojas, ultravioletas visibles y magnéticas [28].

En 2013, a través del recocido de nanobarras de $\beta-FeOOH$ recubiertas de sílice, se creó la primera estructura nanométrica hueca con forma de crisálida de 18nm de diámetro, 90nm de longitud y 5nm de espesor [29]. Ese mismo año, se estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas de nanocristales de hematita dopada con germanio creados mediante ablación láser y síntesis hidrotérmica [30].

En 2014, se creó un fotoánodo ultrafino (50nm) de hematita dopada con titanio mediante el método de deposición química de vapor a presión atmosférica a través de la pirólisis de ferroceno [31]. Ese trabajo sirvió como base para crear, mediante deposición de láser pulsado, un electrodo de hematita dopada con titanio con un rendimiento fotovoltaico superior al ánodo ultrafino [32].

En 2015, usando los métodos de la solidificación direccional y la sinterización, se crearon muestras porosas (81%) a partir de una suspensión de nanopartículas de hematita en canfeno líquido y se estudió la relación entre la velocidad de solidificación y el tamaño de poro [33].

En 2017, calcinando goatita dopada con indio, se logró sintetizar y estudiar las propiedades de hematita dopada con indio presentando alteraciones en sus propiedades fotocatalíticas [34].

En 2019, se fabricaron perlas de 2mm de hematita y alginato para eliminar colorantes orgánicos en aras de filtrar los vertidos de tintes industriales y así proteger la vida acuática [35].

En 2020, mediante el método hidrotérmico se sintetizó hematita dopada con titanio y zirconio para crear un fotoánodo con un 17% de eficiencia cuántica [36], esto es, la relación entre el número de fotones incidentes y corriente recogida.

En 2022, se ha desarrollado un novedoso método de síntesis de nanopartículas (20-80nm) de hematita sin necesidad de usar disolventes [37].

3 OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es aplicar la técnica de impresión 3D para fabricar piezas porosas de base canfeno por sus aplicaciones catalíticas o energéticas como la síntesis de hidrógeno. Hoy en día, existen pocos artículos relacionados con esta novedosa forma de producir materiales porosos justificando así la necesidad de realizar este proyecto. Se persigue cumplir satisfactoriamente los siguientes puntos:

- Obtener una funcional impresora 3D de tinta.
- Preparar tintas imprimibles con la máxima concentración de hematita posible.
- Imprimir piezas porosas con tamaño de poro reducido.
- Imprimir piezas porosas con una altura de 8mm.

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Modificación de un equipo de impresión 3D

Este proyecto ha comenzado modificando una impresora doméstica de la marca *Creality*, modelo *Ender 3 Pro* (Figura 7), que utiliza la técnica FDM empleando usualmente filamentos de ABS o PLA. Con ayuda de esa impresora totalmente funcional, se han fabricado algunos componentes para convertirla en una impresora DIW (Figura 8). Las modificaciones más importantes han sido las siguientes:

- Desmontaje físico y electrónico de la cabeza extrusora de serie.
- Diseño e instalación del husillo².
- Instalación de un nuevo hotend con resistencia y termistor.
- Instalación de una camisa de aluminio que alojará el cuerpo total de la jeringa.
- Construcción e instalación de lámpara LED ultravioleta refrigerada por ventilador.
- Alargamiento mediante conexiones crimpadas de todos los cables (salvo los de alimentación principal eléctrica).
- Reubicación de la consola de control.
- Instalación de un área de impresión sobreelevada de superficie metálica, lisa y reducida.
- Actualización del firmware a la última versión de *Marlin*. Con ello se consigue:
 - Solucionar el “error de cama fría” porque la impresora impide trabajar con PLA si la cama no está a 60° C. Este proyecto necesita la cama fría y se desactivó esa defensa.
 - La inversión del sentido del eje Z porque el motor paso a paso de serie movía el husillo en la dirección contraria a la extrusión.
 - La calibración fina de los *pasos por milímetro* del extrusor. Mediante una regla de tres, se ha multiplicado la ganancia de serie por el cociente del desplazamiento del husillo deseado entre el real.
- Sintonización PID de la resistencia del hotend via USB con ayuda del software *PronterFace* y las instrucciones:
 - *M303 E0 S60 C8*: Sintonización del extrusor 0 con un setpoint de 60° C durante 8 veces. Devolverá la media de los valores K_p , K_i y K_d .
 - *M301 Pxx.xx Ixx.xx Dxx.xx*: Asigna los valores calculados. Hay que sustituir xx.xx adecuadamente por las cifras arrojadas por el primer comando.
 - *M500*: Guarda permanentemente los nuevos valores PID en la memoria interna de la impresora.

² En <https://www.thingiverse.com/> se han encontrado diseños que han servido como base al diseño final de los engranajes que controlan el husillo así como otras piezas accesorias. La carcasa de la consola también está disponible en la citada librería de diseños de uso libre.



Figura 7. Impresora 3D de serie

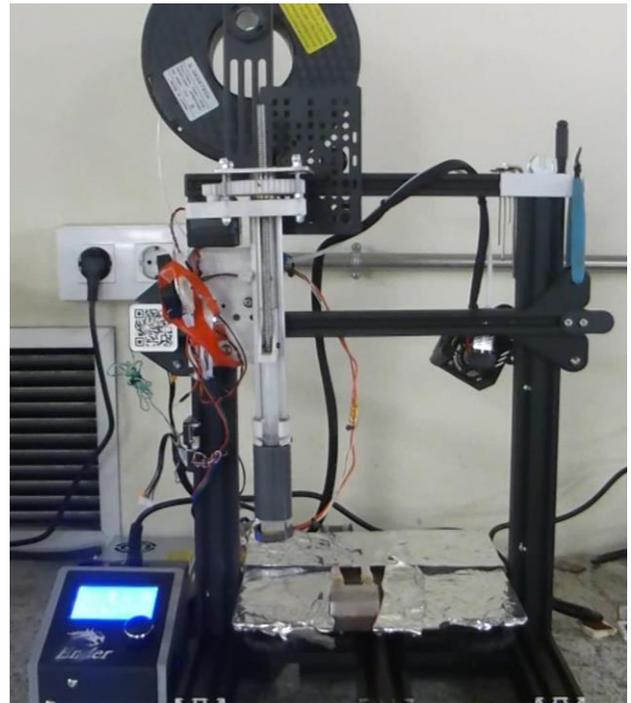


Figura 8. Impresora 3D modificada

4.2 FullControl GCode Designer

La hoja de cálculo *FullControl GCode Designer* [38] fue desarrollada en 2020 por la Universidad de Loughborough (Inglaterra) como respuesta a la necesidad de crear un software capaz de trabajar con materiales de impresión poco habituales como arcilla, cemento, geles... Hasta ese momento, lo normal era usar un software CAD para crear un modelo que posteriormente sería *cortado* a capas para definir las rutas de impresión por laminadores como [Ultimaker Cura](#) o [Slic3r](#).

En cambio, desde *FullControl* se pueden diseñar las rutas de impresión sin necesidad de programas CAD ni laminadores. Entre las principales ventajas de este software destacan:

- Se puede utilizar en cualquier tipo de impresora o máquina que interprete archivos con formato *.gcode*. Esto permite trabajar con materiales de impresión que no sean los filamentos tradicionales.
- Posibilidad de crear patrones siguiendo funciones matemáticas para lograr geometrías totalmente personalizadas o abstractas.
- Acceso total a todos los parámetros de diseño como la velocidad de impresión, tasa de extrusión, gradiente de temperaturas en una capa...
- Es gratuito y de código abierto por lo que existe una gran comunidad de desarrolladores detrás.

En la Figura 9 se muestra la pantalla principal de *FullControl* en las que se ha configurado aspectos como el patrón sinusoidal entrecruzado que se repite capa tras capa, parámetros generales de impresión y los parámetros particulares (Tabla 4) para generar piezas con un tamaño de poro específico.

FullControl
GCode Designer

Buttons: Generate GCode, Save Design, Add Feature (to selected row), Assign Parameter Names, Load Design, Skip/Stop/Use (selected rows)

Line	Type	Formula	Parameter	Value	Unit
3	Line	Cartesian	R0	24.85	Travel
4	Cartesian repeat	1-3	0	4	0
5	Cartesian repeat	1-2	0	20	0
6	Line	Cartesian	R0	0.4	Travel
7	Line equation	Xini+Tval*L	Yini+H-2*A	0.4	0
8	Line equation	Xini+L - Tval	Yini+H-4*A	0.4	0
9	Line	Cartesian	R0	37.85	Travel
10	Cartesian repeat	7-3	0	-4	0
11	Cartesian repeat	7-8	0	-20	0
12	Cartesian repeat	1-11	0	0	0.8
15	Line equation	X-formula	Y-formula	Z-formula	T-start

Parameter Table:

Parameter	Units
Xini	20 mm
Yini	20 mm
A	1 mm
Wp	0.3 mm
Lambda	4 mm
Postni	1 mm
Nondas	6 Uds
L	24 mm
H	24 mm
Zappa	0.4 mm
Noapas	15 Uds
Nineas	6 Uds

Software details:
 Contact info@fullcontrolcode.com for support, development requests or collaboration
 The software is being continuously updated (see https://github.com/AndyGlx/FullControl-GCode-Designer)
 Video tutorials are available at www.fullcontrolcode.com
 Please cite the associated FullControl GCode Designer journal paper appropriately
 Software version: Heron02b

Figura 9. Pantalla principal del excel *FullControl*

Después de terminar de configurar las rutas y parámetros de impresión, se pulsa el botón *Generate GCode* y de forma automática se copia el código generado en el portapapeles. Es necesario crear un Bloc de Notas para pegar el código y guardarlo en formato *.gcode*. Se pueden visualizar las trayectorias usando programas como [Repetier-Host](#) o herramientas online como [NC Viewer](#).

4.3 Fabricación de las tintas

En esta sección se va a describir todo el proceso de la elaboración de las tintas.

4.3.1 Productos

Para la elaboración de las tintas, en primer lugar, como elemento base se tiene el canfeno ($C_{10}H_{16}$) que ha sido intensamente estudiado y se puede utilizar para producir cerámicas porosas porque sublima a temperatura ambiente y se comporta como un fluido de baja viscosidad a partir de los $50^{\circ}C$ [39]. Para no desaprovechar material dado su carácter volátil, se ha optado por verter parte del canfeno industrial en un recipiente de vidrio más pequeño para trabajar en el día a día.

Como óxido metálico se tiene un compuesto formado por hematita Fe_2O_3 con un 3% en peso de Al_2O_3 de fabricación interna del Departamento de Materiales. Se añade el 3% de óxido de aluminio para mantener la eficiencia y el tamaño de poro durante al menos 10 ciclos redox [40].

El ácido esteárico actúa como dispersante de la mezcla, aumentando la viscosidad y facilitando la reducción de la hematita durante la sinterización [40].

Por último, como aglutinante se ha optado por el poliestireno con una masa molecular $35000 g/mol$. Así, la pieza presentará cierta resistencia mecánica para su manipulación.

4.3.2 Formulación

Conocidas las densidades de los productos (Tabla 2), se puede calcular cuidadosamente las proporciones correctas de los compuestos:

	Canfeno	Hematita	Ácido Esteárico	Poliestireno
δ [g/cm^3]	0.850	5.189	0.940	1.050

Tabla 2. Densidades de los productos

$$Hematita [g] = Volumen_{deseado} * \frac{\%vol.hematita}{100} * \delta_{hematita}$$

$$Volumen_{liquido}[ml] = Volumen_{deseado} * \left(1 - \frac{\%vol.hematita}{100}\right)$$

$$Canfeno [g] = Volumen_{liquido} * \delta_{canfeno}$$

$$\text{Ácido esteárico [g]} = Hematita * \frac{\%wt.\text{ácido esteárico respecto a hematita}}{100}$$

$$Poliestireno [g] = \frac{Hematita}{\delta_{hematita}} * \frac{\%vol.poliestireno respecto a hematita}{100} * \delta_{poliestireno}$$

A modo de ejemplo, se va a ilustrar los pasos seguidos para obtener 10 ml de tinta al 15% de hematita, 6% de ácido esteárico y 5% de poliestireno:

$$Hematita [g] = 10 ml * \frac{15}{100} * 5.189 g/ml = 7.7835 g$$

$$Volumen_{liquido}[ml] = 10 ml * \left(1 - \frac{15}{100}\right) = 8.5 ml$$

$$Canfeno [g] = 8.5 ml * 0.850 g/ml = 7.225$$

$$\text{Ácido esteárico [g]} = 7.7835 g * \frac{6}{100} = 0.467 g$$

$$Poliestireno [g] = \frac{7.7835 g}{5.189 g/ml} * \frac{5}{100} * 1.05 g/ml = 0.787 g$$

Nota: Para hallar la densidad de la hematita dopada se ha considerado

$$\delta_{Fe_2O_3} = 5.24 g/cm^3, \%wt_{Fe_2O_3} = 97$$

$$\delta_{Al_2O_3} = 3.95 g/cm^3, \%wt_{Al_2O_3} = 3$$

Para calcular respectivamente

$$Vol. Fe_2O_3 = \frac{\%wt_{Fe_2O_3}}{\delta_{Fe_2O_3}}$$

$$Vol. Al_2O_3 = \frac{\%wt_{Al_2O_3}}{\delta_{Al_2O_3}}$$

Y finalmente obtener

$$\delta_{hematita} = \frac{Vol. Fe_2O_3}{Vol. Fe_2O_3 + Vol. Al_2O_3} * \delta_{Fe_2O_3} + \frac{Vol. Al_2O_3}{Vol. Fe_2O_3 + Vol. Al_2O_3} * \delta_{Al_2O_3}$$

4.3.3 Procedimiento

Dependiendo de los parámetros deseados, la Tabla 3 muestra las cantidades exactas de los productos. A continuación, se detallan los pasos para preparar la tinta:

1. Añadir las bolas de acero (23g) al bote de cristal (capacidad máxima 30ml).
2. Añadir el canfeno.
3. Añadir el ácido esteárico.
4. Introducir el compuesto en la incubadora a 60° C. Temperaturas superiores a la recomendada sometería el tapón del recipiente a fatiga térmica.
5. Una vez que el compuesto sea totalmente líquido, añadir el polvo metálico. Devolver a los rodillos de la incubadora.
6. Tras 24 horas, añadir el poliestireno lo más fragmentado posible para facilitar su disolución. Devolver a los rodillos de la incubadora.
7. Tras 90-120 minutos después, la tinta está lista para ser introducida en la jeringa.

4.4 Variables experimentales utilizadas

4.4.1 Parámetros para preparar tintas

En la Tabla 3 se muestran las proporciones calculadas para preparar 10ml de las diferentes tintas:

%vol hematita	10	15	20
Canfeno [g]	7.650	7.225	6.800
Hematita [g]	5.189	7.784	10.378
Ácido esteárico (6% wt) [g]	0.311	0.467	0.623
Poliestireno (5% vol) [g]	0.053	0.079	0.105

Tabla 3. Masas respectivas para elaborar tintas al 10, 15 y 20% en volumen

4.4.2 Parámetros de los diferentes mallados

La Tabla 4 muestra las variables que deben ser introducidas en el excel *FullControl* para conseguir piezas de 24x24mm con diferente tamaño de poro. Siendo:

$A = \text{amplitud de la onda}$

$\lambda = \text{longitud de onda}$

$N_{ondas} = \text{número de veces que se repite la onda}$

$N_{líneas} = \text{número de líneas de dos ondas}$

$W_p = \text{ancho de línea}$

	A	λ	N_{ondas}	$N_{líneas}$
Poro de 2mm	0.5	2	12	12
Poro de 3mm	0.75	3	8	8
Poro de 4mm	1	4	6	6
Poro de 6mm	1.5	6	4	4

Tabla 4. Parámetros de los mallados

Con estos valores, el excel *FullControl* genera los patrones mostrados en las Figuras 10-14.

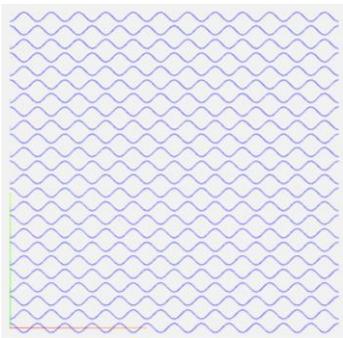


Figura 10. $\phi_{poro} = 2mm$

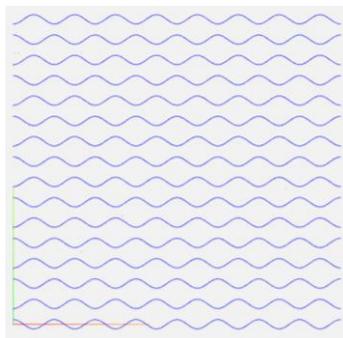


Figura 11 $\phi_{poro} = 3mm$

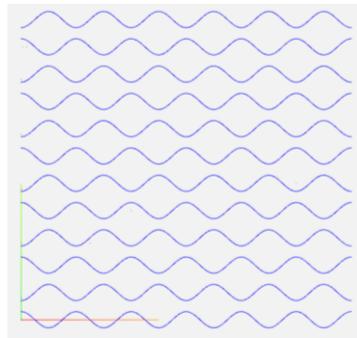


Figura 12. $\phi_{poro} = 4mm$

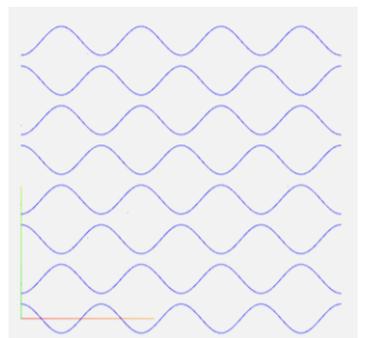


Figura 13. $\phi_{poro} = 6mm$

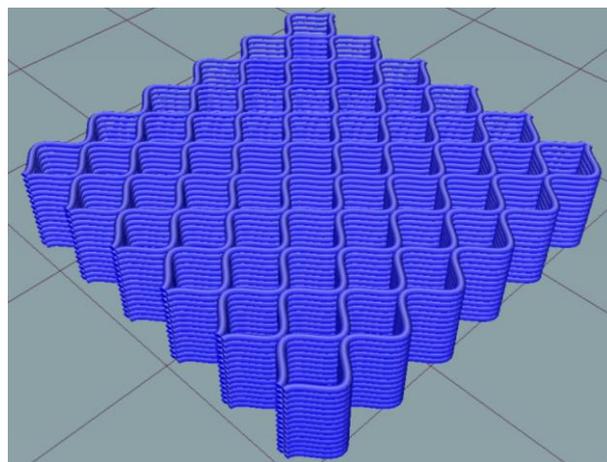


Figura 14. Modelo 3D de las trayectorias

4.5 Procedimiento seguido para imprimir una pieza

Una vez la tinta está preparada, se puede comenzar la etapa de impresión siguiendo los siguientes pasos:

0. Para reducir el tiempo de transferencia de la jeringa desde la incubadora hasta la impresora, se han instalado ambos aparatos juntos. Además, el archivo con formato *.gcode* debe estar debidamente configurado y disponible en la tarjeta micro SD de la impresora.

1. Precalentar el hotend a 65° C y por conducción, la camisa que alberga la jeringa también se calentará. La experiencia indica que esos 5° C de más ayudan a amortiguar el descenso térmico que sufre la tinta al ser trasladada hasta la camisa. La impresión se ejecuta a 60° C. La cama debe estar fría, esto es, a temperatura ambiente.
2. Llenar la jeringa mediante aspiración tirando del émbolo. Si la tinta es tan viscosa que no puede ser aspirada, entre dos personas se puede verter directamente en el interior de la jeringa utilizando una malla para filtrar las bolas de acero y rápidamente introducir el émbolo.
3. Independientemente del método de llenado utilizado, la jeringa debe ser insertada en la camisa de la impresora en el menor tiempo posible.
4. Es recomendable apagar los motores paso a paso desde la consola y accionar manualmente el engranaje que gobierna la altura del émbolo para verter algunas gotas de tinta fuera del área de impresión y constatar que no existen problemas de solidificación en el interior de la jeringa.
5. Con premura, iniciar la impresión desde la consola de la impresora y observar el proceso por si aparecen eventos que malogren la pieza.
6. Una vez finalizada la impresión, retirar la pieza con una cuchilla y limpiar el área de impresión.

4.6 Proceso de sinterización empleado

Una vez que las muestras están impresas, se someten a una etapa de sinterización siguiendo un perfil de temperaturas [33] que se muestra en la Figura 15. Durante las primeras 12 horas se eliminan todos los restos orgánicos como el canfeno, mientras que en la segunda meseta de 3 horas de duración se produce la sinterización *per se*, esto es, la adhesión de las partículas de hematita otorgando cierta rigidez a la pieza final.

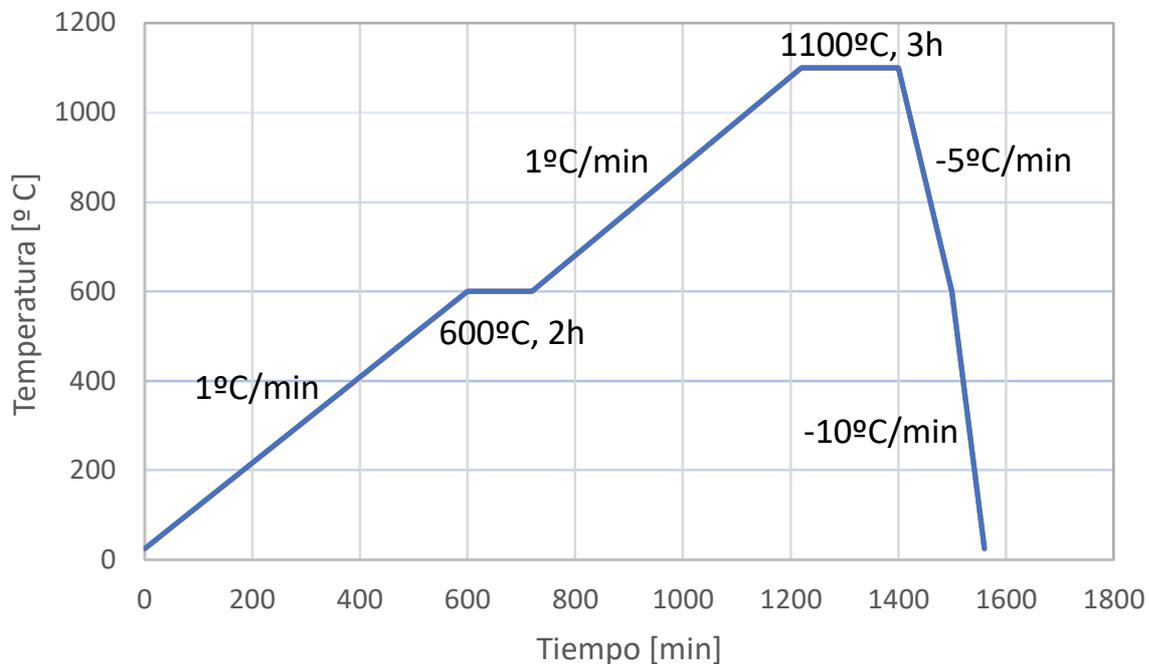


Figura 15. Perfil de temperaturas del ciclo de sinterización

5 RESULTADOS

5.1 Primeras pruebas de impresión

Con el objetivo de ajustar los parámetros críticos de impresión (velocidad de extrusión, altura de capa, flujo...) se comenzó a experimentar con gel de ecografías como primera sustancia ya que presentaba una viscosidad baja y podía imprimirse a temperatura ambiente. En las Figuras 16 y 17 se muestran diferentes segmentos de gel con diferentes caudales de extrusión.

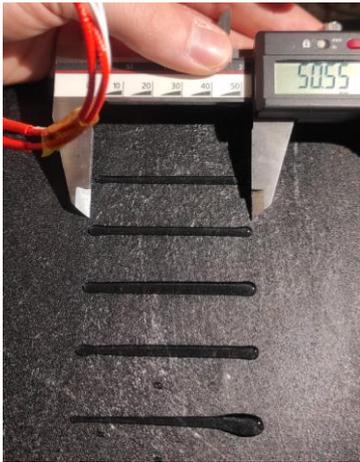


Figura 16. Prueba de longitud con gel



Figura 17. Prueba de anchos de líneas de gel

Tras conseguir imprimir segmentos sencillos de una capa, comenzó la etapa de experimentación con el canfeno con una temperatura de impresión de 60° C, haciendo más difícil de trabajar debido a problemas de solidificación. La viscosidad era ligeramente diferente al gel de ecografías por lo que las primeras pruebas aparecían trazos discontinuados por un flujo insuficiente de canfeno extruido. En las Figuras 18 y 19 se muestran esos defectos:

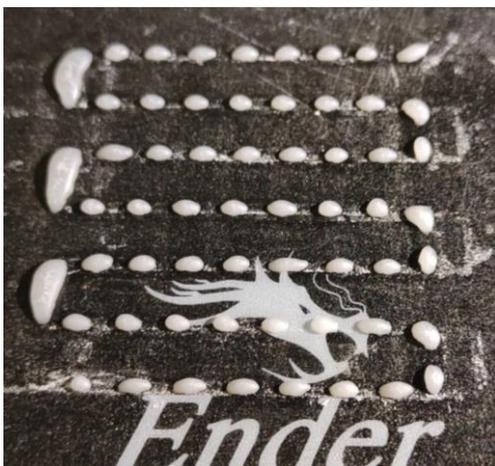


Figura 18. Serpentín de una capa con efecto goteo

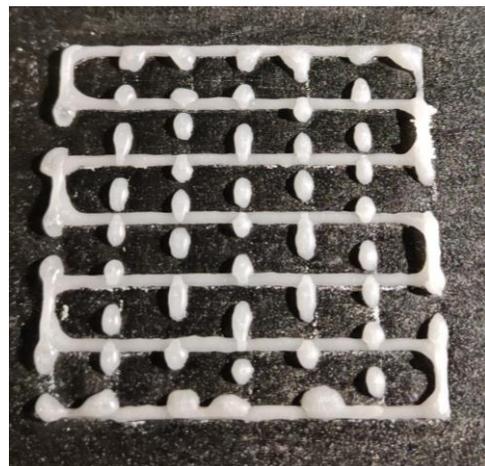
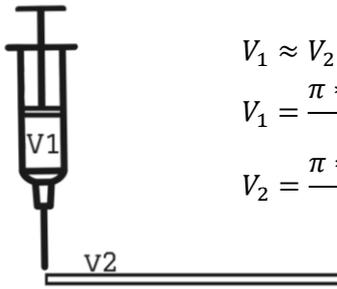


Figura 19. Mallado de dos capas con efecto goteo

Para mejorar las impresiones, ha resultado imprescindible extruir un segmento material para calcular el valor ideal del flujo extruido al que se le ha sumado un margen de seguridad del 10% para evitar el efecto goteo.



$$V_1 \approx V_2$$

$$V_1 = \frac{\pi * \phi_{interior\ jeringa}^2}{4} * E = \frac{\pi * 12.5^2}{4} * E$$

$$V_2 = \frac{\pi * \phi_{interior\ aguja}^2}{4} * L_{línea} = \frac{\pi * 0.8^2}{4} * 40 = 20.1\ mm^3 (+10\%) = 22.1\ mm^3$$

Figura 20. Relación de volúmenes

Despejando, se obtiene $E = 0.18mm$ que ya incorpora un margen por encima del ideal para evitar el goteo tal y como se muestra en las Figuras 21 y 22.

Conocido el valor teórico de V_2 , se puede conocer la altura de capa teórica:

$$V_2 = h_{teórica} * L_{línea} * Ancho_{línea}$$

$$22.1\ mm^3 = h_{teórica} * 40 * 1.4$$

$$h_{teórica} = 0.39mm$$

Este resultado se asemeja a la altura de capa medida experimentalmente $h_{real} = 0.42mm$

Conocidos estos parámetros, la calidad de las impresiones mejoraron sustancialmente:

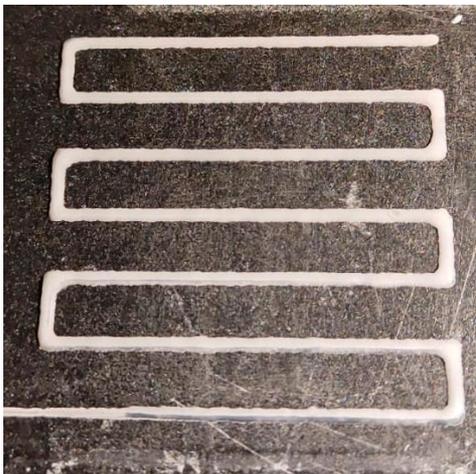


Figura 21. Serpentín de una capa sin efecto goteo



Figura 22. Mallado de dos capas sin efecto goteo

5.2 Dificultades encontradas

A lo largo de este proyecto se han detectado problemas de diversa índole. A continuación, se enumera una relación de dificultades encontradas, así como las soluciones implementadas:

- Familiarización con el laboratorio, sus normas, el uso de equipos accesorios y métodos de limpieza. Si bien es cierto que en asignaturas anteriores había hecho uso de las instalaciones del Departamento de Materiales, no ha sido hasta ahora cuando he llevado a cabo un trabajo real de investigación en el laboratorio con la consiguiente y rápida adaptación, aprendizaje e interiorización de todo lo relativo a trabajar de manera correcta dentro de un laboratorio.
- Como se mencionó en apartados anteriores, el polvo metálico empleado es de fabricación propia del Departamento por lo que su producción es muy limitada. Se necesita informar con cierta antelación de la necesidad de hematita porque su fabricación involucra varios procesos que duran en total 3 días aproximadamente.
- En la adaptación de la impresora, los diseños italianos [41] del sistema de engranajes del husillo y del alojamiento del émbolo no se adaptaban a las necesidades de este proyecto y al tamaño de jeringa escogida. Por lo tanto, de forma iterativa se han rediseñado e impreso estos componentes hasta lograr las características adecuadas.
- Respecto a la configuración software de la impresora, de serie no se tiene acceso a parámetros de impresión avanzados por lo que se ha procedido a actualizar su firmware a la última versión de Marlin. De esta manera, se tiene control absoluto sobre todas las variables internas de la impresora.
- Para calibrar el desplazamiento del husillo, el valor calculado teóricamente no gobernaba adecuadamente al émbolo de la jeringa. Investigando el funcionamiento del motor paso a paso, se descubrió que había que modificar el valor teórico por un factor 16 debido a la arquitectura del *encoder*.
- Durante la carga de la jeringa, algunas tintas eran imposibles de ser aspiradas debido a su alta viscosidad, por lo que se optó a verterlas directamente dentro de la jeringa utilizando una malla metálica para filtrar las bolas de acero.
- Usualmente, la trayectoria de la aguja chocaba con la superficie de impresión sobreelevada. No se ha encontrado una causa clara de este problema. Para no deformar la aguja o el sistema en general, hay que detener la impresión súbitamente accionando el botón de encendido de la impresora. Una de las posibles soluciones es asegurarse de que la jeringa está bien introducida en la camisa calefactada y que ésta esté bien colocada en el soporte. La solución más aconsejable es aumentar el parámetro Z_{offset} (altura inicial boquilla-cama) en el excel *FullControl* que genera el archivo *.gcode* y realizar una prueba de impresión sin tinta, esto es, que el husillo no interaccione con el émbolo. Una vez que la aguja está a una distancia apropiada respecto a la superficie de impresión, el husillo se desplaza hasta hacer contacto con el émbolo.
- Durante la impresión, habitualmente la tinta se solidificaba dentro de la aguja o en la interfase jeringa-aguja por lo que ninguna gota salía del sistema. Como solución, antes de comenzar a imprimir se puede punzar la aguja de impresión con otra de menor diámetro para así destaponarla. Desgraciadamente, durante la impresión no se puede destaponar manualmente y tampoco funciona elevar la temperatura de impresión por encima de la recomendada (60° C).
- Por último, debido a la acumulación no deseada de material en la punta de la aguja, las muestras no son lo suficientemente altas porque, capa tras capa, la suciedad interacciona con el flujo de *tinta fresca* alterando la trayectoria real de impresión y creando patrones irregulares y cerrando los poros. No se ha encontrado una solución efectiva a este problema sin comprometer la estructura de la muestra.

5.3 Aciertos y errores del proyecto

En el transcurso de este trabajo, se han implementado multitud de ideas y se tomado numerosas decisiones en aras de mejorar el equipo, así como la calidad de las muestras impresas. Pero no todo lo aplicado han sido fructífero. Seguidamente se enumeran los aciertos:

- Realizar decenas de pruebas de impresión variando diferentes parámetros utilizando únicamente canfeno por su comportamiento termo-fluidodinámico muy similar a la tinta final. Así, con esa

experiencia adquirida, no se han desperdiciado hematita en la fase de experimentación con la tinta definitiva.

- Trasladar la incubadora junto a la impresora para reducir el descenso térmico de la tinta durante su carga y transporte.
- Calcular el flujo real de la impresora respecto a flujos de impresión por filamento fundido.
- Recubrir con una tubería de PVC tanto la camisa que alberga la jeringa como el hotend para mejorar la eficiencia térmica del sistema extrusor.
- Calibrar el sistema de control PID que gobierna el calentador del hotend y así evitar sobreoscilaciones térmicas que amenazaban la rigidez de la jeringa.
- Instalar una pulida superficie disipadora de calor como área de impresión para mejorar la solidificación de la primera capa y la retirada manual, mediante cuchilla, de la pieza final.
- Cubrir el resto de la cama de serie de la impresora con papel de aluminio para protegerla de salpicaduras y otros eventos imprevistos relacionados con la tinta.
- Utilizar otros equipos secundarios del Departamento para cortar agujas a la longitud requerida en aquellas ocasiones puntuales en las que se agotaban todas las agujas cuya longitud era la idónea para la impresión. En agujas de longitud mayor a 30 milímetros aparecen problemas de solidificación interna.
- Variar parámetros de *FullControl* que genera el archivo *.gcode* para imprimir piezas con diferentes tamaños de poro.

Entre los errores cometidos más destacables se pueden mencionar:

- Seleccionar un diámetro de aguja inferior a la utilizada (G18) esperando así una mejor resolución de detalle en las piezas. Desafortunadamente, aparecían problemas de solidificación en el interior de la aguja.
- Imprimir directamente sobre la cama de serie de la impresora, además de desfavorecer la solidificación de la primera capa, resultaba muy complicado extraer la muestra íntegra.
- Alargar todos los cables que comunican la placa base (ubicada en consola de control) con los sensores final de carrera y motores paso a paso. La idea inicial era confinar la impresora dentro de una estructura y así protegerla del polvo o cambios de temperatura pero ha resultado una pérdida de tiempo porque tal protección no ha sido necesaria además de que sin ella, se facilita la manipulación de la impresora.
- Instalar la boquilla del hotend para abrazar la aguja ha resultado contraproducente porque, aunque no aparecieron problemas al imprimir canfeno, sí aparecieron coalescencias de gotas en la boquilla alterando así el flujo que se depositaba en la superficie de impresión. Se probó limar la boquilla pero el problema persistía.
- Fabricar e instalar la lámpara ultravioleta solidaria al husillo ha sido innecesario además de perjudicar levemente las inercias en el eje X porque inicialmente se planteó incorporar un material fotorreactivo (HDDA) a la tinta de forma análoga al trabajo de Choe et. al [39].
- Sinterizar varias piezas a la vez puede provocar sinterizaciones incompletas debido a la arquitectura interna del horno.

5.4 Piezas finales

Tal y como se planteó en el título de Objetivos, el propósito de este trabajo era fabricar, imprimir y estudiar tres tintas con concentraciones de hematita diferentes. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos:

Tinta	%vol	Nombre	Características en verde	ϕ_{poro} sinterizado	Contracción superficial
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\%wt\text{Al}_2\text{O}_3$ 6%wt. ácido esteárico 5%vol. poliestireno	10	Muestra A	$\phi_{poro} = 3mm, w_p = 1.1$	0.75mm	39%
		Muestra B	$\phi_{poro} = 3mm, w_p = 0.9$	1.1x0.7mm	36%
		Muestra C	$\phi_{poro} = 4mm, w_p = 0.9$	1.6mm	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\%wt\text{Al}_2\text{O}_3$ 6%wt. ácido esteárico 5%vol. poliestireno	15	Muestra D	$\phi_{poro} = 3mm, w_p = 0.9$	0.66mm	45%
		Muestra E	$\phi_{poro} = 4mm, w_p = 0.9$	1.5x1.9mm	43%
		Muestra F	$\phi_{poro} = 6mm, w_p = 0.9$	2.4x2.6mm	44%

Tabla 5. Resumen de los resultados

Desafortunadamente, dado el carácter notoriamente viscoso de las sustancias, ha resultado imposible imprimir tintas tanto del 15%vol como del 20%vol debido a que surgían insuperables problemas de solidificación dentro de la aguja o en la interfase jeringa-aguja. De acuerdo con la experiencia, el indeseable fenómeno del taponamiento se puede intuir desde el momento de la carga de la jeringa, cuando ésta no puede aspirar la tinta y, por tanto, la tinta debe ser vertida dentro de la jeringa.

Sin embargo, las impresiones con hematita al 10%vol han sido un éxito. En las Figuras 23-26 se exhiben muestras de 12mm de lado y 8 capas con diferentes tamaños de poro justo después de su impresión:



Figura 23. Poro de 3mm
 $w_p=0.8$



Figura 24. Poro de 4mm
 $w_p=0.8$



Figura 25. Poro de 4mm
 $w_p=1$

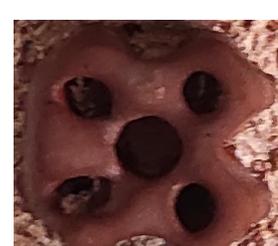


Figura 26. Poro de 6mm
 $w_p=0.8$

En lo referente a la altura, no se ha conseguido construir mallados de mayor apilamiento de capas porque la creciente suciedad en la punta de la aguja creaba defectos superficiales capa tras capa y, en consecuencia, los poros se iban cerrando. Por otro lado, ha sido imposible alcanzar un tamaño de poro inferior a los 3mm de diámetro.

Debido a que tamaño 2D de las muestras sólo es limitado por las dimensiones de la superficie de impresión, se ha procedido a la creación de piezas porosas de hematita de mayor tamaño, de 24mm de lado tal y como se muestra en las Figuras 27-29. Resultan de mayor interés científico aquellas piezas que presentan un tamaño de poro menor, condenando al ostracismo el estudio de poros de 6mm en adelante.



Figura 27. Muestra A.
Poro de 3mm, wp=1.1



Figura 28. Muestra B.
Poro de 3mm, wp=0.9



Figura 29. Muestra C.
Poro de 4mm, wp=0.9

Como se puede observar en las figuras anteriores, los mallados con poros de 3mm presentan numerosas imperfecciones superficiales mientras que la de 4mm sí dispone de una resolución superficial aceptable a pesar de la suciedad que se acumula en la punta de la aguja. A continuación, estas piezas se han sinterizado y analizado bajo el microscopio.

En primer lugar, la **muestra A** sinterizada presenta poros con diámetros medios de 0.75mm, esto es, una reducción del 75% respecto a las medidas en verde. Análogamente, la distancia entre capas se reduce a 0.2mm y la última capa impresa tiene un grosor de 0.4mm debido a que la capa previa no tuvo tiempo a solidificar. Teniendo en cuenta el pandeo inducido a la hora de extraer la pieza del área de impresión, la sinterización también ha reducido las dimensiones superficiales llegando a ser 18.67x18.67mm, esto es, un decremento superficial del 39%.

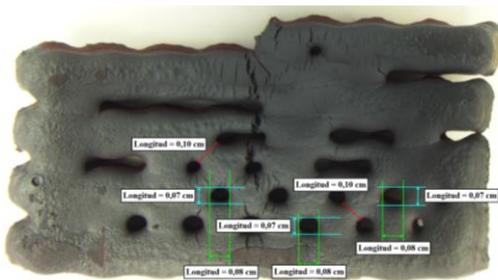


Figura 30. Alzado muestra A con
poro de 3mm, wp=1.1

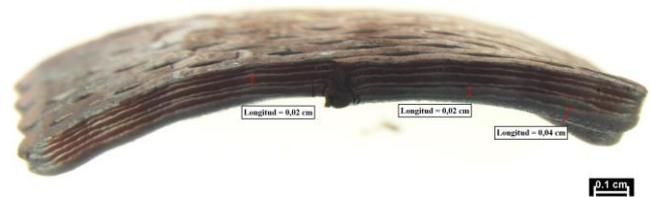


Figura 31. Perfil muestra A con
poro de 3mm, wp=1.1

En la **muestra B** se puede apreciar el efecto de disminuir el parámetro W_p que afecta a la ondulación del mallado presentando así poros elipsoidales con valores medios de eje mayor y menor de 0.11mm y 0.7mm, respectivamente. De igual manera que la muestra anterior, se aprecian defectos superficiales como grietas y poros cerrados. Por otro lado, esta es la única muestra que ha mantenido su integridad tras la sinterización y además se pueden observar matices rojizos en lugar de tonos completamente grises y sospecho que se debe a

una sinterización incompleta. La altura de capa continúa siendo de 0.2mm y las medidas finales son 18.95x19.20mm, lo que supone una reducción superficial del 36% (algo menor que la muestra anterior).

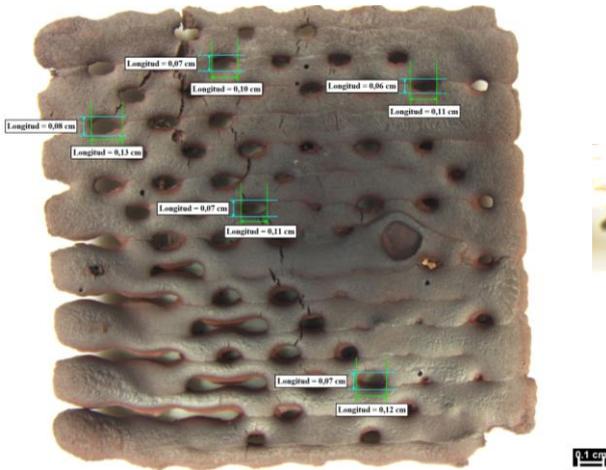


Figura 32. Alzado muestra B con poro de 3mm, wp=0.9

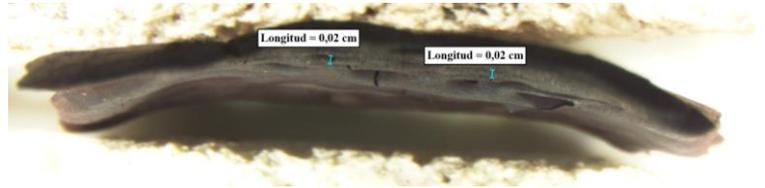


Figura 33. Perfil muestra B con poro de 3mm, wp=0.9

La **muestra C**, con un tamaño de poro de 4mm en verde, presenta una sinterización bastante homogénea pero inevitablemente se ha fragmentado en varias partes imposibilitando tomar sus medidas finales para calcular la contracción superficial. Exhibe un tamaño de poro medio de 1.6mm de diámetro y la altura de capa se mantiene constante a 0.2mm, coincidiendo con las anteriores muestras.

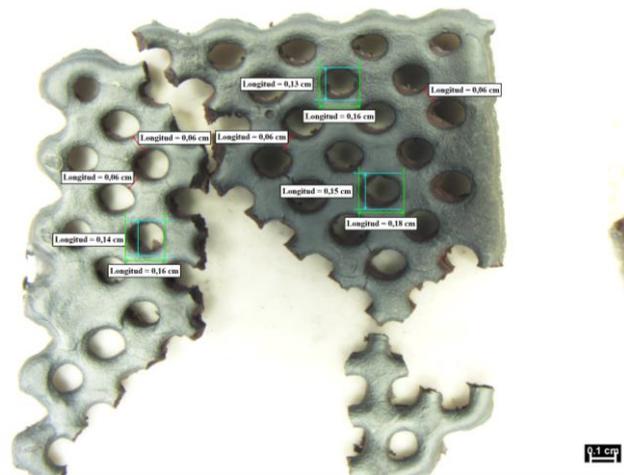


Figura 34. Alzado muestra C con poro de 4mm, wp=0.9

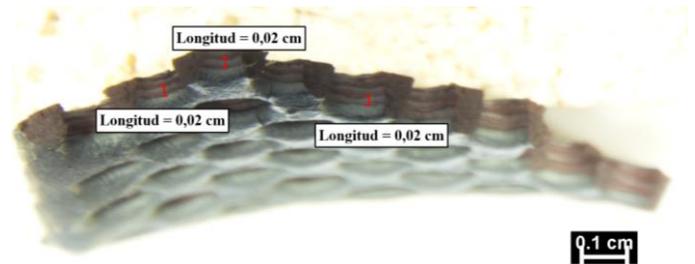


Figura 35. Perfil muestra C con poro de 4mm, wp=0.9

No conforme con la imposibilidad de imprimir tintas con concentraciones superiores al 10% vol de hematita dopada con alúmina, se ha estudiado también la formación de poros de una tinta similar compuesta por canfeno como base junto con un 15% vol. de **maghemita** dopada con dióxido de titanio ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\% \text{wt. TiO}_2$), poliestireno como aglutinante al 5% vol. respecto a la maghemita y ácido esteárico como dispersante al 6% wt. respecto a la maghemita.



Figura 36. Muestra D.
Poro de 3mm, wp=0.9



Figura 37. Muestra E.
Poro de 4mm, wp=0.9



Figura 38. Muestra F.
Poro de 6mm, wp=0.9

De manera análoga a las piezas de hematita, las muestras de maghemita presentan deficiencias superficiales para un tamaño de poro reducido (Figura 36) mientras que la calidad superficial es adecuado en las piezas de poros mayores tal y como se exhibe en las Figuras 37 y 38.

La **muestra D**, tras la sinterización, mide 18.8x16.9mm que se traduce en una reducción superficial del 45%. Presentan poros ligeramente elipsoidales con un diámetro medio de 0.66mm pero el 74% de los poros aparecen cerrados debidos a defectos acumulativos durante la impresión (Figura 39). Al igual que las piezas de hematita, la distancia capa-capa de la muestra D es de 0.2mm (Figura 40) si no existen solapamiento de capas calientes.

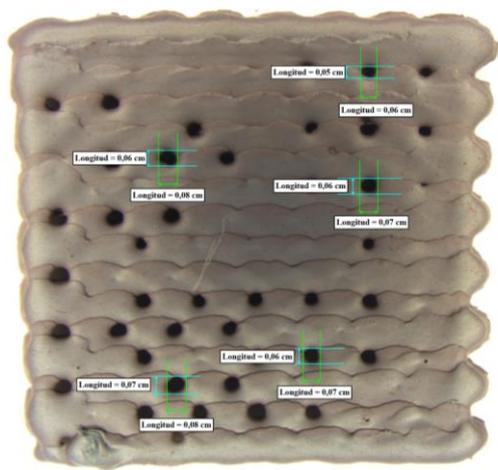


Figura 39. Alzado muestra D con
poro de 3mm, wp=0.9



Figura 40. Perfil muestra D con
poro de 3mm, wp=0.9

La **muestra E**, tras la sinterización, mide 1.97x1.66mm que se traduce en una reducción superficial del 43%, similar a la muestra D. Presentan poros homogéneos ligeramente elipsoidales de ejes medios 1.5mm y 1.9mm, respectivamente, frente al poro medio de 0.66mm de la muestra anterior a pesar de aumentar de 3mm a 4mm en verde. Ahora, debido a que el poro diseñado en verde es mayor, la totalidad de los poros permanecen abiertos (Figura 41) aunque la distancia entre capas no es homogénea (Figura 42), demostrando así la existencia de defectos estructurales durante la impresión.

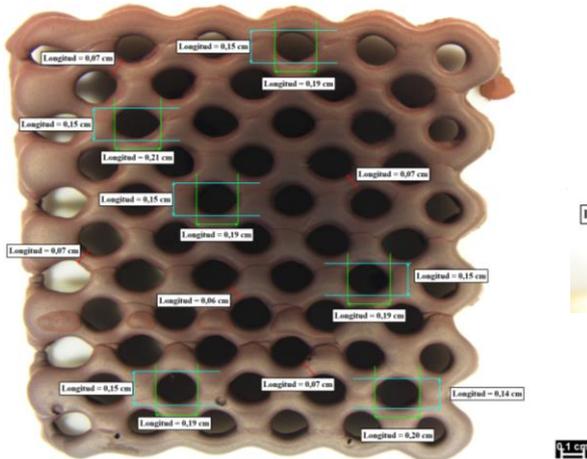


Figura 41. Alzado muestra E con poro de 4mm, wp=0.9

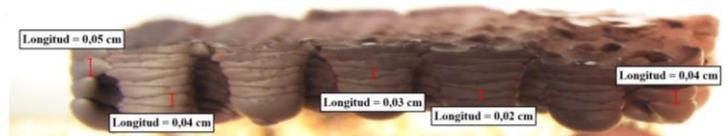


Figura 42. Perfil muestra E con poro de 4mm, wp=0.9

Por último, la **muestra F**, tras la sinterización, mide 1.88x1.70mm que se traduce en una reducción superficial del 44%, similar a las muestras anteriores de maghemita. Presentan poros homogéneos ligeramente elipsoidales de ejes medios 2.4mm y 2.6mm, respectivamente. Este es el mayor tamaño de poro en verde diseñado por lo que todos los poros están abiertos (Figura 43) la distancia entre capas es homogénea (pocos defectos estructurales) y es la pieza con mayor número de capas construida (Figura 44) .

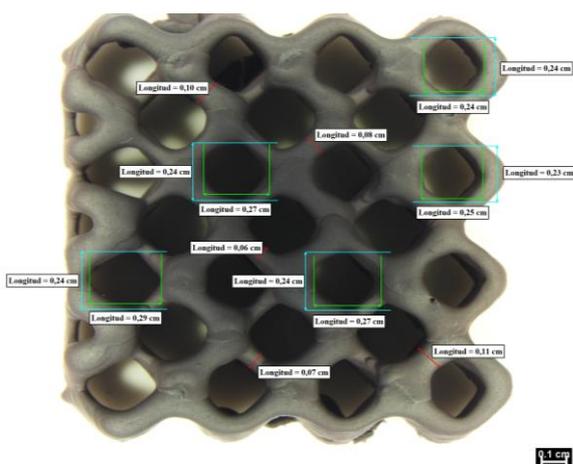


Figura 43. Alzado muestra F con poro de 6mm, wp=0.9

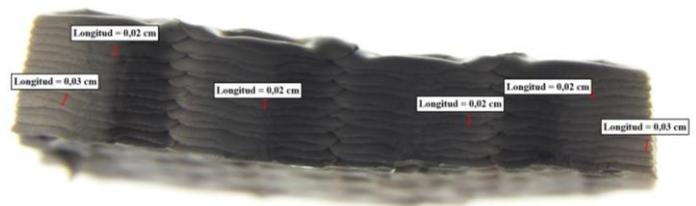


Figura 44. Perfil muestra F con poro de 6mm, wp=0.9

6 COROLARIO

6.1 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos inicialmente fijados y los resultados finales alcanzados, se puede concluir que:

- Se ha logrado exitosamente transformar una impresora de filamento en una de tinta totalmente funcional pese a las sendas dificultades encontradas tanto a nivel de hardware, de software y de configuración de los parámetros de impresión. Este hito demuestra la posibilidad de adaptar un producto comercial y perfeccionado en otro que utilice tecnologías de impresión diferentes.
- No todas las tintas sintetizadas en el laboratorio pueden ser impresas. Como se ha visto en la última parte de este trabajo, ha resultado imposible imprimir con tintas con concentraciones superiores al 15% en volumen de hematita dopada con alúmina a pesar del atractivo industrial hacia los materiales porosos ricos en hematita.
- Se ha logrado obtener interesantes muestras porosas con un tamaño de poro de 3mm en verde y de 0.75mm tras la sinterización. Sin embargo, se ha encontrado una barrera tecnológica infranqueable a la hora de crear patrones con un tamaño inferior a los 3mm en verde.
- Por último, se pretendía fabricar piezas útiles de hematita con una altura de al menos 8mm pero la suciedad acumulativa de la aguja solamente ha permitido crear muestras porosas de 1.7mm. Cuanto menor es el tamaño de poro deseado, se producen más imperfecciones durante la impresión que se traduce en piezas de escasa altura. Tras la sinterización, la mayor cota alcanzada ha sido de 3mm en la muestra de maghemita con un diámetro de poro de 6mm en verde.

6.2 Trabajos y mejoras futuras

Para vencer y expandir los límites tecnológicos encontrados en este trabajo, se plantean los siguientes puntos:

- Preparar tintas con concentraciones de hematita superior al 15% vol con otros aglutinantes y dispersantes para superar los problemas de solificación durante la impresión.
- Aditivar las tintas con fotorreactivos como el HDDA y fotoiniciadores como el TPO para otorgarle más resistencia a las piezas recién impresas.
- Estudiar y solucionar el problema de material acumulado en la punta de la aguja durante la impresión para así obtener piezas de cierta altura sin sacrificar su calidad superficial.
- Fabricar muestras con un diámetro de poro de 2mm o inferior (en verde), por su interés científico-industrial en procesos catalíticos.
- Fabricar piezas que, tras sufrir la sinterización, no sean quebradizas ni se fragmenten.
- Profundizar en las posibilidades que ofrece el excel *FullControl* para fabricar piezas porosas con secciones diferentes (triangulares, circulares, hexagonales...) en lugar de las cuadrangulares de este trabajo.

7 REFERENCIAS

- [1] Naciones Unidas. (s.f.). *World Population Prospects 2022*. Obtenido de Department of Economic and Social Affairs: <https://population.un.org/wpp/>
- [2] Iberdrola. (s.f.). *El continente de plástico que flota en las aguas del Pacífico*. Obtenido de Iberdrola: <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/isla-de-plastico-pacifico-septimo-continente>
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (s.f.). *Los contaminantes agrícolas: una grave amenaza para el agua del planeta*. Obtenido de FAO: <https://www.fao.org/news/story/es/item/1141818/icode/>
- [4] Global Footprint Network. (2022). *National Footprint and Biocapacity Accounts 2022*. Obtenido de Earth Overshoot Day: <https://www.overshootday.org/>
- [5] Jain, I. (2009). *Hydrogen the fuel for 21st century*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.093>
- [6] Gobierno de España. (2020). *Hoja de ruta del hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Madrid.
- [7] Barnitz, H L. *Messerschmitt process for the production of hydrogen*. United States: N. p., 1916.
- [8] Barnitz, H L. *Technical production of hydrogen and its industrial application*. United States: N. p., 1916.
- [9] E.Lorente, J.A.Peña y J.Herguido, «Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability,» *Journal of Power Sources*, n° 192, pp. 224-229, 2009
- [10] Hacker, V., Fankhauser, R., Faleschini, G., Fuchs, H., Friedrich, K., Muhr, M., & Kordesch, K. (2000). *Hydrogen production by steam-iron process*. Obtenido de sciencedirect: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00458-9)
- [11] O. J. Munz. *Photo-glyph recording*. US2775758. Filed May. 25, 1951.
- [12] W.K. Swainson, U.S. patent 4,041,476 (1977).
- [13] A. Ciraud, *Process and Device for the Manufacture of any Objects Desired from any Meltable Material*, FRG Disclosure Publication 2263777, 1972.
- [14] R.F. Housholder, U.S. patent 4,247,508 (1981).
- [15] R.F Housholder. *Molding process*. US4247508. Filed Dec. 3, 1979.
- [16] H. Kodama, *Rev. Sci. Instrum.* 52, 1770 (1981).
- [17] Hideo Kodama. "A Scheme for Three-Dimensional Display by Automatic Fabrication of Tree-Dimensional Model". *IEICE Transactions on Electronics*, Vol.J64-C No.4, pp.237-241, April 1981.] [H. Kodama. "Automatic method for fabricating a threedimensional plastic model with photo hardening polymer". *Rev. Sci. Instrum*, Vol. 52, No. 11, pp 1770-1773. Nov. 1981
- [18] Hann, S. Y., Cui, H., Esworthy, T., Miao, S., Zhou, X., Lee, S.-J., . . . Zhang, L. G. (2019). *Recent advances in 3D printing: vascular network for tissue and organ regeneration*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.trsl.2019.04.002>
- [19] SPC Surface Treatment Experts. (2017). *What materials are used for 3D printing?* Obtenido de sharrettsplating: <https://www.sharrettsplating.com/blog/materials-used-3d-printing/>
- [20] Formlabs. (2022). *Guide to 3D Printing Materials: Types, Applications, and Properties*. Obtenido de Formlabs: <https://formlabs.com/blog/3d-printing-materials/>
- [21] Yang, J., Jang, M., Zeng, X., Park, Y. S., Lee, J., Choi, S. M., & Yin, Y. (2021). *Non-precious electrocatalysts for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis: A mini review*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107118>

- [22] Wenyu, E., Dou, T., Zhu, Y., Liu, J., & Jing, L. (2021). *Improved photocatalytic activities of recyclable porous Fe₂O₃ nanotubes by modifying with nano-sized SiO₂ and g-C₃N₄ for degrading 2-chlorophenol*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111416>
- [23] Zhao, S., Yang, J., Duan, F., Zhang, B., Liu, Y., Zhang, B., . . . Qin, Y. (2021). *Rational construction of porous N-doped Fe₂O₃ films on porous graphene foams by molecular layer deposition for tunable microwave absorption*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.007>
- [24] Wang, H., Luo, Y., Li, K., Liu, B., Gao, L., & Duan, G. (2022). *Porous α -Fe₂O₃ gas sensor with instantaneous attenuated response toward triethylamine and its reaction kinetics*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131631>
- [25] Liu, Y., X.Zhang, Li, H., Peng, L., Qin, Y., Lin, X., . . . Li, C. (2021). *Porous α -Fe₂O₃ nanofiber combined with carbon nanotube as anode to enhance the bioelectricity generation for microbial fuel cell*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138984>
- [26] Neves, D. C., Silva, A. L., de Oliveira Romano, R. C., & Gouvêa, D. (2020). *Fe₂O₃-doped SnO₂ membranes with enhanced mechanical resistance for ultrafiltration application*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.077>
- [27] Guo, M., Lu, G. Q., Zhu, X., Wu, C., & Wang, L. (2012). *Fabrication of multilayer films of N-doped titania nanosheets and hematite nanocubes via layer by layer assembly*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.012>
- [28] Krehula, S., Štefanić, G., Zadro, K., Krehula, L. K., Marciuš, M., & Musić, S. (2012). *Synthesis and properties of iridium-doped hematite (α -Fe₂O₃)*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.009>
- [29] Liang, H., & Wang, Z. (2013). *Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-like hollow hematite nanostructures*. Obtenido de ScieceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.001>
- [30] Liu, J., Liang, C., Xu, G., Tian, Z., Shao, G., & Zhang, L. (2013). *Ge-doped hematite nanosheets with tunable doping level, structure and improved photoelectrochemical performance*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.007>
- [31] Li, S., Zhang, P., Song, X., & Gao, L. (2014). *Ultrathin Ti-doped hematite photoanode by pyrolysis of ferrocene*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.110>
- [32] Lee, M. H., Park, J. H., Han, H. S., Song, H. J., Cho, I. S., Noh, J. H., & Hong, K. S. (2014). *Nanostructured Ti-doped hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for efficient photoelectrochemical water oxidation*. Obtenido de ScieceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.031>
- [33] Sepúlveda, R., Plunk, A. A., & Dunand, D. C. (2015). *Microstructure of Fe₂O₃ scaffolds created by freeze-casting and sintering*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.155>
- [34] Krehuka, S., Ristić, M., Reissner, M., Kubuki, S., & Musić, S. (2017). *Synthesis and properties of indium-doped hematite*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.022>
- [35] Dubey, M., Wadhwa, S., & Kumar, R. (2020). *Synthesis of hematite/alginate beads nanocomposite and its application in organic dye removal*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.302>
- [36] Sun, Z., Fang, G., Li, J., Mo, J., He, X., Wang, X., & Yu, Z. (2020). *Preparation of (Ti, Zr) co-doped hematite photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137736>
- [37] Onizuka, T., & Iwasaki, T. (2022). *Low-temperature solvent-free synthesis of polycrystalline hematite nanoparticles via mechanochemical activation and their adsorption properties for Congo red*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106917>

- [38] Gleadall, A. (2021). *FullControl GCode Designer: Open-source software for unconstrained design in additive manufacturing*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102109>
- [39] Choe, G.-B., Kim, G.-N., Lee, H., Koh, Y.-H., & Hyoun-EeKim. (2021). *Novel camphene/photopolymer solution as pore-forming agent for photocuring-assisted additive manufacturing of porous ceramics*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.012>
- [40] Lloreda-Jurado, P., Balu, K., Hernández-Saz, J., Chicardi, E., Ferrari, B., & Sepúlveda, R. (2022). *Alumina doped Fe₂O₃ foams by freeze-casting for redox cycling applications*. Obtenido de ScienceDirect: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.054>
- [41] Laboratorio 3D. (2014). *60ml Syringe Extruder for Liquid Deposition Modeling - LDM*. Universidad de Milán. Obtenido de Thingiverse: <https://www.thingiverse.com/thing:482873>