

DISEÑO Y FABRICACIÓN 3D DE COMPONENTES PARA REACTORES DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA: BATCH Y CONTINUO



Grado en Ingeniería Mecánica

Trabajo de fin de grado

AUTOR

ALEJANDRO IBÁÑEZ DE GARAYO QUILCHANO

Pamplona, septiembre de 2021

TUTORES

ISMAEL PELLEJERO ALCÁZAR

ALFONSO CORNEJO IBERGALLARTU

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

RESUMEN

La lignina es uno de los tres componentes poliméricos principales de la biomasa junto a la celulosa y hemicelulosa. Está presente en materias de origen vegetal como la madera, por lo que altas cantidades de lignina se generan como residuo en tratamientos de obtención celulosa (proceso común en industrias papeleras). Aunque parte de la lignina se aprovecha energéticamente en las propias plantas papeleras, esta se ha convertido en un producto atractivo por constituir una fuente potencial de precursores de alto valor añadido, de la que se pueden obtener compuestos aromáticos de bajo peso molecular a partir de su despolimerización.

En este trabajo se ha realizado el diseño de dos tipos de reactores de despolimerización de lignina, uno para el proceso en continuo y el segundo en *batch*. Dichos prototipos se fabricarán haciendo uso de técnicas de impresión 3D y se probarán para comprobar que el diseño sea funcional. Uno de los principales retos en el proceso de despolimerización es la recuperación del catalizador que se haya mezclado con los restos de madera iniciales, por lo que este trabajo fin de grado se centra en el diseño de sistemas de reacción (tanto en continuo como en discontinuo) que permitan una buena recuperación y/o separación del catalizador.

Palabras clave: Lignina, Despolimerización, Impresión 3D, Diseño de Microrreactores, Bioproductos.

ABSTRACT

Lignin is one of the three main polymeric components of biomass together with cellulose and hemicellulose. It's found in vegetable materials such as wood, so high amounts of lignin are generated as waste in cellulose obtaining treatments (a common process in the paper industry). Although part of the lignin is processed in the paper mills themselves, it has become an attractive product because it constitutes a potential source of high added value precursors, from which aromatic compounds of low molecular weight can be obtained from its depolymerization.

In this work, the design of two types of lignin depolymerization reactors has been carried out, one for the continuous process and the second one in batch. These prototypes will be manufactured using 3D printing techniques and tested to verify that the design is functional. One of the main challenges in the depolymerization process is the recovery of the catalyst that has been mixed with the initial wood residues, so this final degree work focuses on the design of reaction systems (both continuous and batch) that allow a good recovery and/or separation of the catalyst.

Keywords: Lignin, Depolymerization, 3D Printing, Microreactor Design, Bioproducts.



ÍNDICE

1	MOTIVACIÓN	6
2	INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO DEL TRABAJO	6
2.1	Lignina	7
2.2	Extracción y despolimerización de lignina	8
2.2.1	Extracción	8
2.2.2	Despolimerización	9
2.2.3	Catalizadores empleados en los reactores	12
2.3	Reactores de despolimerización: batch y continuo	13
2.3.1	Reactores batch	14
2.3.2	Reactores continuos	15
2.4	Impresión 3D	19
2.4.1	Tecnologías	19
3	OBJETIVOS DEL PROYECTO	26
4	DISEÑO Y FABRICACIÓN DE LOS MICRORREACTORES FLUÍDICOS DE PDMS	27
4.1	Condiciones de partida para el diseño de los microrreactores	28
4.2	Planteamiento del diseño	28
4.3	Realización del diseño	31
4.4	Fabricación de los microrreactores poliméricos mediante el método de molde de sacrificio	33
4.4.1	Impresión 3D FFF	33
4.4.2	Funcionalización de la superficie	36
4.4.3	Impregnación de los canales mediante “Dip-Coating”	37
4.4.4	Inmersión del modelo en PDMS y curado	40
4.4.5	Disolución del molde de sacrificio en acetona	41
4.4.6	Montaje	43
4.5	Cálculos y resultados	43
4.5.1	Cantidad de catalizador contenido tras los dipping	48
4.5.2	Evaluación del rendimiento	50
4.6	Planificación y materiales empleados	51
5	DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL REACTOR BATCH TIPO CESTA	53



5.1	Condiciones del reactor tipo cesta	53
5.2	Planteamiento del diseño	54
5.3	Realización del diseño	54
5.4	Fabricación del reactor.....	55
5.4.1	Impresión	55
5.4.2	Impregnación de los pellets contenidos en la cesta	56
5.4.3	Preparación y montaje del reactor	57
5.5	Cálculos y resultados	57
5.5.1	Catalizador impregnado en los pellets.....	57
5.5.2	Evaluación de resistencia.....	58
5.6	Planificación y materiales empleados.....	60
6	CONCLUSIONES	60
6.1	Trabajos futuros	61
7	BIBLIOGRAFÍA.....	63

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Unidades principales de la lignina (a) Fenil-propano (b) Grupos metóxilo. [5]	7
Ilustración 2: Estructura química de la lignina. [5]	8
Ilustración 3: Métodos de procesamiento y productos derivados de la lignina. [11]	10
Ilustración 4: Estructura esquemática de sílice mesoporosa (A) SBA-15, (B) SBA-16 y (C) FDU-5. [15]	12
Ilustración 5: Geometrías de nanopartículas de Mo_2C_x y Mo_4C_x [18]	13
Ilustración 6: Características de sistemas en batch y de flujo continuo. Adaptada de [19]	13
Ilustración 7: Reactor auto-agitado (a). Reactor auto-agitado y con cesta de catalizador (b). Adaptado de [19]	14
Ilustración 8: Configuración esquemática del sistema de despolimerización en continuo. [19]	15
Ilustración 9: Ejemplo de reactor microestructurado. Fuente: www.scienceboard.net ..	16
Ilustración 10: Evaluación comparativa de los reactores microestructurados. [35]	17
Ilustración 11: Procedimiento esquemático de la técnica "Scaffold Removal". [23]	18
Ilustración 12: Proceso esquemático de impresión FFF. [27]	20
Ilustración 13: Proceso esquemático de impresión SLA. [27]	23
Ilustración 14: Proceso esquemático de impresión (a) SLS (b) Aglutinantes. [27]	25
Ilustración 15: Proceso de fabricación esquemático	27
Ilustración 16: Equipo de impresión y bobinas de filamento empleadas. Fuente: ultimaker.com	28
Ilustración 17: Ejemplo del efecto 'bridging'. Fuente: all3dp.com	29
Ilustración 18: Configuraciones típicas de reactores microfluídicos. Adaptado de [36]	31
Ilustración 19: Diseño general del molde de microcanales de ABS	32
Ilustración 20: Secciones transversales del modelo generadas con Ultimaker Cura	33
Ilustración 21: Molde de microcanales de 0,4 x 0,4 mm (L=20 mm). Canales quebrados y solapados	34
Ilustración 22: (a) Impresión del molde (b) Molde de microcanales de 0,8 x 0,8 mm (L=15 mm)	35
Ilustración 23: Molde de microcanales de 1,2 x 1x2 mm	35
Ilustración 24: Tratamiento superficial con plasma sobre los microcanales.	36
Ilustración 25: Etapas de la técnica de recubrimiento por inmersión: (1) Inmersión en el precursor de catalizador (2) Extracción a velocidad constante (3) Evaporación del solvente. Adaptada de [33]	37
Ilustración 26: Proceso secuencial de recubrimiento por inversión. Adaptada de [34] .	38
Ilustración 27: Ejecución del dip coating. (a) Impregnación (b) Modelo final impregnado con Mo_2C (c) Variables del dip-coating.	39

Ilustración 28: Molde de sacrificio de ABS tras x4 dipings. Deposición de Mo ₂ C en la superficie	40
Ilustración 29: (a)Moldes introducidos en el recipiente y vertido de PDMS (b) Desgasificación del PDMS.....	41
Ilustración 30: Microrreactores de PDMS, con canales de 0,8x0,8 mm, impregnados en Mo ₂ C.....	42
Ilustración 31: Restos de ABS no disueltos en uno de los canales. Imagen obtenida del SEM.....	42
Ilustración 32: (a) Cámara con el microrreactor acoplado (b) Vista transversal de la cámara.....	43
Ilustración 33: Sección transversal del canal 0,8 x 0,8 mm mediante SEM.....	44
Ilustración 34: Sección del canal 0,4 x 0,4 mediante SEM.....	44
Ilustración 35: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido de Mo ₂ C. Procedimiento con la superficie del molde tratada con plasma	45
Ilustración 36: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con Mo ₂ C. Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH	45
Ilustración 37: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con SBA-15. Procedimiento con la superficie del molde tratada con plasma.....	46
Ilustración 38: Canales 0,4 x 0,4 revestidos con Mo ₂ C. Filamentos parcialmente fusionados (plasma).....	46
Ilustración 39: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con SBA-15. Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH	46
Ilustración 40: Vista longitudinal del canal de 0,8 x 0,8 y deposiciones de SBA-15 (plasma)	47
Ilustración 41: Canal 0,4 x 0,4 mm revestidos con SBA-15. Filamentos parcialmente fusionados.....	47
Ilustración 42: Gráfica y tendencia de cantidad de catalizador adherido por dipping	50
Ilustración 43: Dimensiones del eje de acoplamiento	53
Ilustración 44: Diseños e impresión de dos prototipos de reactores tipo cesta	55
Ilustración 45: Evolución de los prototipos impresos	55
Ilustración 46: Disolución precursora de carburo de molibdeno (b) Proceso de impregnación de pellets.....	56
Ilustración 47: Deposición de Mo ₂ C sobre la superficie de los pellets de TiO ₂	56
Ilustración 48: (a) Preparación de los pellets impregnados envueltos en lana (b) Reactor final acoplado al eje.....	57
Ilustración 49: (a y b) Reactor sellado y presurizado. (c) Reactor tras el primer ensayo.....	59
Ilustración 50: (a) Reactor sellado y presurizado. (b) Reactor con la rosca cedida. (c) Pellets tras el ensayo.....	59



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Comparación de métodos de aislamiento de lignina. Adaptado de [7].....	9
Tabla 2: Clasificación de tecnologías de impresión 3D. [26].....	19
Tabla 3: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de ABS. Fuente: ultimaker.com.....	21
Tabla 4: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de PLA. Fuente: ultimaker.com.....	22
Tabla 5: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de PEEK. Fuente: tecnologiadelosplasticos.com.....	23
Tabla 6: Propiedades mecánicas y térmicas de la resina Somos Perform. Fuente: dsm.com.....	24
Tabla 7: Condiciones iniciales del diseño de los microrreactores de PDMS.....	28
Tabla 8: Configuración de los moldes de microcanales diseñados.....	32
Tabla 9: Propiedades del carburo de molibdeno. Fuente: ACS Materials.....	48
Tabla 10: Valores del ensayo de cantidad de catalizador adherido por número de dipings.....	49
Tabla 11: Actividad del catalizador en los microrreactores.....	50
Tabla 12: Diagrama de Gantt de la fabricación de los microrreactores de PDMS.....	51
Tabla 13: Materiales y medios empleados en la fabricación de microrreactores de PDMS.....	52
Tabla 14: Volumen de disolución empleado en las impregnaciones de pellets.....	58
Tabla 15: Diagrama de Gantt de la fabricación del reactor de batch.....	60
Tabla 16: Materiales y medios empleados en la fabricación del reactor de batch.....	60

1 MOTIVACIÓN

El actual proyecto de final de grado se realiza durante el curso académico 2020-2021, y se centra en el uso de la impresión 3D como tecnología facilitadora a la hora de diseñar y fabricar nuevos tipos de reactores químicos para el proceso de despolimerización de la lignina. La impresión tridimensional supone una revolución a nivel de la fabricación industrial, pudiendo simplificar y abaratar la conformación de diseños de alta complejidad en múltiples campos de aplicación. A medida que se van implementando y creando nuevos materiales aptos para esta tecnología, la aplicabilidad en diferentes ámbitos industriales y de fabricación aumentan pudiendo llegar a convertirse en un método indispensable en los próximos años.

La combinación de la fabricación 3D con el diseño de nuevos reactores químicos, se comienza a plantear como solución para retos que surgen en procesos químicos todavía en desarrollo, permitiendo un rápido prototipado de reactores con diseños de difícil fabricación por otras técnicas, que facilitan el estudio de las reacciones. Es el caso del estudio del proceso de despolimerización de lignina, ámbito de constante investigación, puesto que supone una fuente prometedora de bioproductos y químicos de alto valor que contribuirían a la transición hacia un entorno más sostenible, en el cual la impresión 3D aporta gran versatilidad para el estudio de nuevos diseños de reactores.

2 INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO DEL TRABAJO

Los reactores diseñados y fabricados en este trabajo forman parte de un proyecto de investigación más amplio desarrollado en el Departamento de Ciencias de la UPNA, enfocado en el tratamiento y valorización integral de la lignina, y en especial dentro de la tesis doctoral de Maitane Maisterra Udi acerca de la *“Extracción y despolimerización de la lignina de madera de chopo y pino o serrín”*.

El trabajo se ha llevado a cabo en los laboratorios de INAMAT² (Institute for Advanced Materials and Mathematics) y del Departamento de Ciencias de la Universidad Pública de Navarra (edificio Los Acebos). El objetivo es realizar el diseño y fabricación de dos tipos de reactores de despolimerización para ser utilizados como prototipos a escala de laboratorio.

- Diseño y fabricación (mediante impresión 3D) de un reactor de microcanales de PDMS (silicona), con técnicas de “Scaffold-Removal Method” e impregnación de catalizador en los conductos, para la aplicación en el proceso de despolimerización de lignina en continuo.
- Diseño y fabricación (impresión 3D) de un reactor tipo “cesta” que contenga el catalizador y permita la separación y recuperación del mismo tras la reacción. Se empleará en el proceso de despolimerización de lignina en “batch” o por lotes.

2.1 Lignina

La lignina, del latín *lignum*: madera, es considerada después de la celulosa el material orgánico de origen natural más abundante del planeta, encontrada en diversos vegetales, algas e insectos o los denominados materiales lignocelulósicos [1]. Es uno de los componentes poliméricos principales que componen las paredes de las células vegetales, junto a la celulosa y la hemicelulosa. Estas últimas cuentan con diversas maneras de aprovechamiento; la celulosa puede descomponerse mediante enzimas en azúcares como glucosa, que luego se fermentan y destilan para dar bioetanol, y la hemicelulosa se degrada a ácido láctico durante la fermentación, el cual posee diversas aplicaciones industriales. El aprovechamiento o valoración de la lignina, sin embargo, es un campo todavía en investigación y no existen tantos procesos definidos en comparación con los otros dos compuestos [2]. Anualmente se estima la generación de lignina en un rango de $5\text{-}36 \times 10^8$ toneladas, proveniente en su mayoría de industrias papeleras [3], por lo que su aprovechamiento (mediante el fraccionamiento o la despolimerización) se ha vuelto imprescindible para lograr rentabilidad económica. Aun así, la mayor parte de la cantidad generada se quema para la obtención de energía.

La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una alta variedad de grupos funcionales, que pueden servir como centros activos para futuras reacciones químicas. Esta compleja estructura dificulta la descomposición y fraccionamiento de la misma. Además, la morfología del polímero varía en función de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado [4].

Pese a la variedad de tipos de lignina, la definición estructural más aceptada es la de Brauns [5], el cual se refirió a la misma como:

- Polímeros vegetales contruidos a base de unidades de fenil-propano (Ilustración 1a).
- Compuesto que presenta la mayor parte de los grupos metóxilo de la madera ($-\text{O}-\text{CH}_3$, Ilustración 1b).

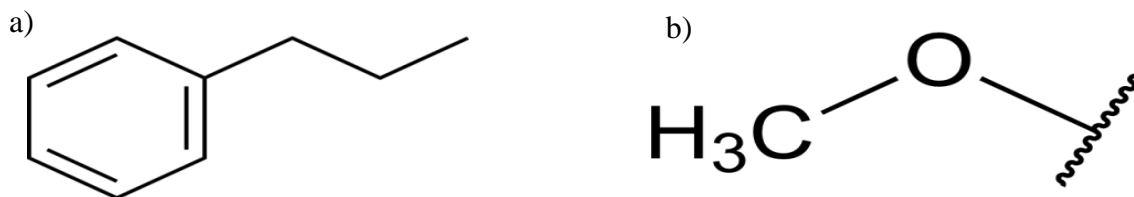


Ilustración 1: Unidades principales de la lignina (a) Fenil-propano (b) Grupos metóxilo. [5]

La molécula de lignina se compone por el acoplamiento de varios ácidos y los alcoholes fenilpropílicos mencionados. La unión de estos radicales da origen a una estructura tridimensional que lo convierte en un polímero amorfo y complejo en relación a su heterogeneidad [6]. Pese a que dar una descripción de la estructura definida de la lignina es dificultoso, se han propuesto diversos modelos que representan su estructura.

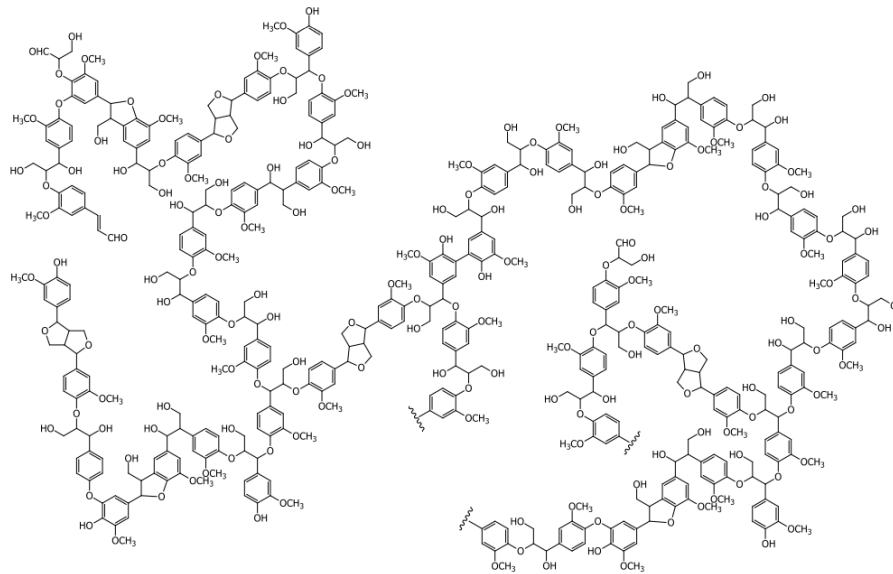


Ilustración 2: Estructura química de la lignina. [5]

2.2 Extracción y despolimerización de lignina

El proceso de despolimerización de lignina consta de dos etapas generales; la separación del polímero de la materia prima (en este trabajo serrín de madera de chopo y pino) y la propia despolimerización del compuesto.

2.2.1 Extracción

La extracción o aislamiento del polímero de la materia prima (comúnmente madera), altera directamente la estructura y las propiedades de la lignina, como se puede ver en la ‘Tabla 1’, la cual presenta las metodologías más comunes de extracción.

Tabla 1: Comparación de métodos de aislamiento de lignina. Adaptado de [7]

Método de aislamiento	Nombre de lignina	Proceso típico	Características
Método Klason	Klason	2% H ₂ SO ₄	Cambio de estructura extenso. La lignina se disuelve parcialmente
Método Kraft	Kraft	Na ₂ S/NaOH	Parcialmente fragmentada. Alta alteración de la lignina y gran contenido de S
Proceso Organoslov	Organoslov	Empleo de solventes orgánicos para la extracción de lignina	Reacciones con condiciones suaves. Lignina inalterada con posibilidad de recuperación del solvente

En este trabajo se sigue el proceso Organoslov para la extracción del polímero, siendo el etanol el solvente orgánico empleado. Por consiguiente, los materiales y diseños de los reactores a fabricar deberán de ser compatibles con el solvente y método utilizado.

2.2.2 Despolimerización

La despolimerización de la lignina es un proceso que descompone las complejas estructuras aromáticas en simples compuestos que pueden utilizarse para fabricar productos químicos y biocombustibles de importancia comercial. Estos compuestos, generalmente fenólicos, son interesantes reactivos de partida para la producción de compuestos de alto valor añadido en la industria petroquímica, la cual utiliza comúnmente recursos fósiles como materias primas [8]. Debido a la disminución de reservas de petróleo y de su no-renovabilidad, el aprovechamiento de las fuentes alternativas de energía y productos químicos está en constante desarrollo. Por ello, la biomasa se presenta como una posible solución para reducir la dependencia de los productos petroquímicos convencionales.

Materiales y métodos

Actualmente los dos métodos generales de despolimerización de lignina son el biológico y químico, pese a existir más cantidad de procesos en aumento debido al avance de la investigación.

Los métodos químicos, generalmente requieren condiciones exigentes de energía [9], y se llevan a cabo en reactores capacitados para soportar altas temperaturas y presiones, mientras que los métodos biológicos requieren un menor input de energía y se obtiene una especificidad de degradación elevada [10], donde la despolimerización ocurre por la acción metabólica de ciertos microorganismos, como bacterias.

Despolimerización química

Químicamente, la despolimerización de la lignina se puede lograr mediante: pirólisis, hidrogenólisis, oxidación, gasificación y combustión (Ilustración 3) La eficiencia de la degradación y los productos producidos por estos métodos, depende del tipo de lignina y el método de extracción utilizado.

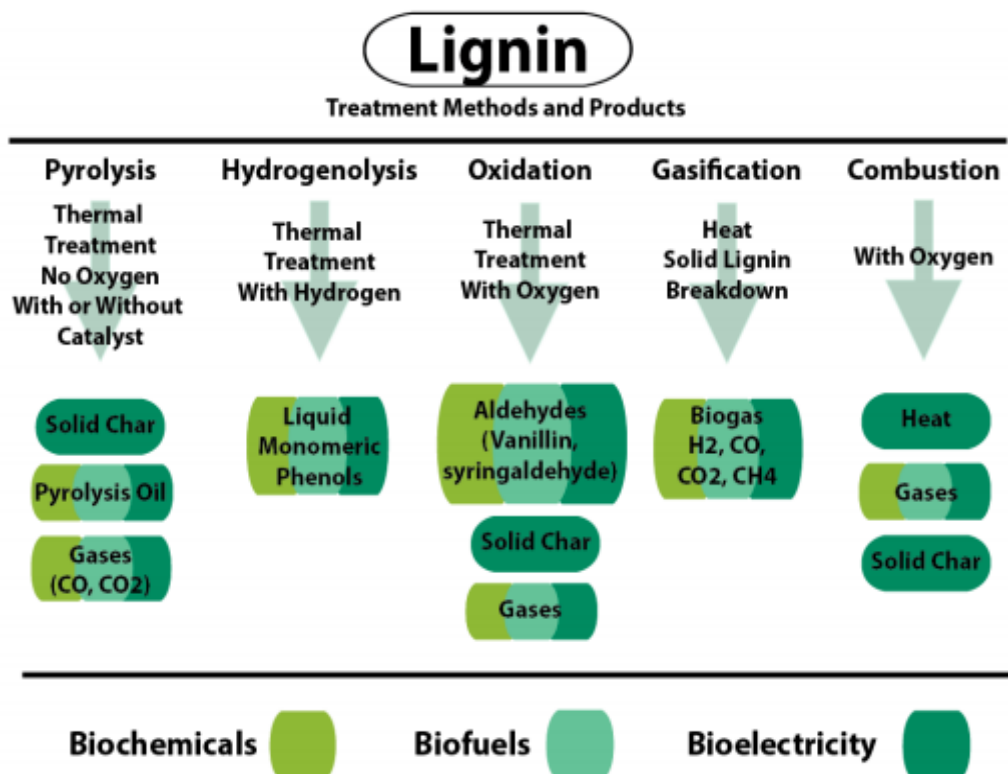


Ilustración 3: Métodos de procesamiento y productos derivados de la lignina. [11]



El método de despolimerización en el que serán implementados los microrreactores es la hidrogenólisis. La hidrogenólisis o hidrocrackeo, es un tipo de pirólisis (tratamiento térmico en ausencia de oxígeno) con la adición de hidrógeno. En este caso en particular, el hidrógeno está presente en los alcoholes que se emplearán como solventes (etanol). El hidrógeno ayuda a romper los enlaces, por lo que se exige una temperatura de reacción más baja que en la pirólisis. Este proceso crea fenoles líquidos. En el fluido final que se consigue, se hayan un gran número de monómeros fenólicos que deberán de ser caracterizados por futuras cromatografías.

Despolimerización biológica

La despolimerización de la lignina vegetal también puede lograrse mediante métodos de bioconversión en el que se utilizan mohos para deslignificar la biomasa, y posteriormente cepas bacterianas y fúngicas para que fermenten azúcares y produzcan bioetanol.

Además de encontrar nuevas enzimas a partir de especies microbianas, la evolución dirigida o alteración genética también puede utilizarse para mejorar la actividad de las enzimas producidas actualmente por las especies microbianas conocidas.

Las enzimas microbianas que degradan la lignina tienen múltiples aplicaciones en las industrias alimentaria, farmacéutica y de fragancias. Por ejemplo, el injerto de fenoles en la celulosa mediado por la lacasa se ha utilizado para producir material de embalaje con propiedades antimicrobianas.

Derivados de la despolimerización

Debido a la riqueza química derivada de la compleja estructura, la búsqueda de compuestos aromáticos por medio de la despolimerización es una posibilidad atractiva de sustitución a los compuestos procedentes de la industria petroquímica.

Estos monómeros fenólicos (p.ej. guayacol, syringol, etc.), además de ser compuestos de partida para bioproductos sostenibles (como plásticos o biocombustibles) y productos químicos de alto valor, también poseen propiedades antioxidantes, lo que los hacen atractivos para sectores alimentarios o incluso médicos [12]. Sin embargo, al no haber definidos unos procedimientos específicos de despolimerización, tan solo un 1,5 % [13] de la producción anual total de lignina se destina a su procesamiento químico como precursor de bioproductos y químicos.

2.2.3 Catalizadores empleados en los reactores

Los reactores diseñados contienen una determinada cantidad de dos tipos de catalizadores empleados en la despolimerización; SBA-15 y Mo₂C.

SBA-15

Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) es el nombre de una sílice mesoporosa altamente estable desarrollado por investigadores de la Universidad de California en Santa Babara. Obtiene una alta estabilidad hidrotermal y mecánica, a partir de una serie de poros hexagonales (Ilustración 4) que poseen tamaño estrecho y un diámetro de 5 a 15 nm, pero con paredes relativamente gruesas de 3,1 a 6,4 nm [14]. Posee una gran superficie interna, que presta a varias aplicaciones como adsorción y separación ambiental, óptica avanzada y catalizadores.

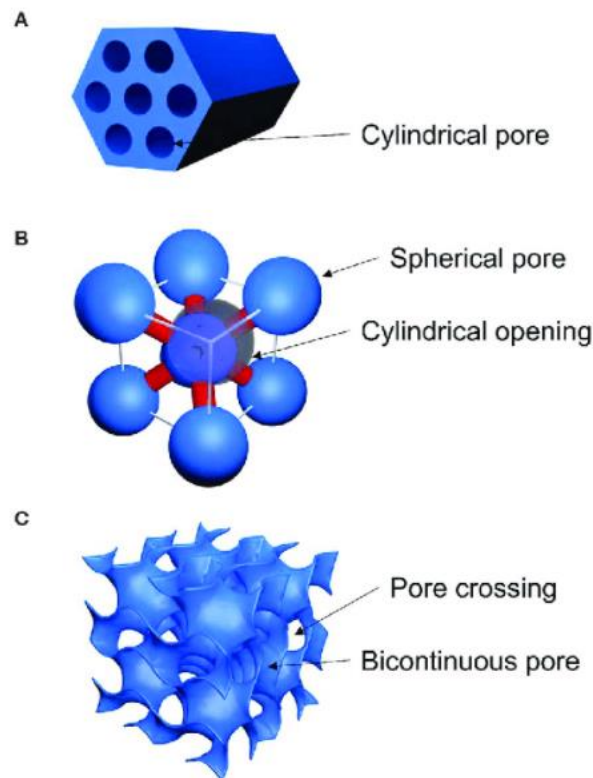


Ilustración 4: Estructura esquemática de sílice mesoporosa (A) SBA-15, (B) SBA-16 y (C) FDU-5. [15]

Los poros que posee su estructura, lo convierten en un compuesto interesante para sintetizarlo junto con otros elementos, como metales, añadiéndole nuevas propiedades y preservando las características estructurales del sólido mesoporoso [16]. Los procedimientos de dichas síntesis y sus posteriores aplicaciones, dependen del elemento adjunto a la sílice.

Mo₂C

El carburo de molibdeno, es un material cerámico empleado como materia prima en herramientas que exigen alta durabilidad, resistentes al desgaste y a altas temperaturas. Sus propiedades le otorgan diversas aplicaciones en industrias tecnológicas de mecánica, electrónica y química. Es de especial interés para este trabajo, sus propiedades como compuesto catalítico y electrocatalítico en reacciones de hidrogenación [17], donde el Mo₂C se presenta como un material prometedor para una variedad de aplicaciones en el campo de la conversión y el almacenamiento de energía., obteniéndose a partir de la pirolisis de un precursor de MoOx/amina.

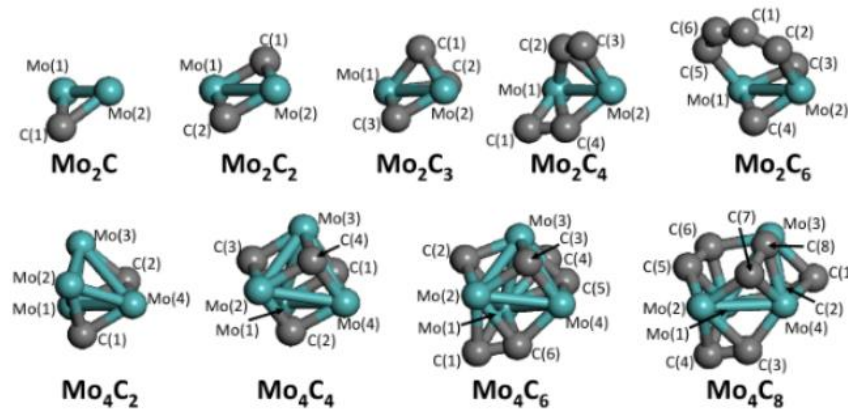


Ilustración 5: Geometrías de nanopartículas de Mo₂C_x y Mo₄C_x [18]

2.3 Reactores de despolimerización: batch y continuo

El desarrollo de estrategias exitosas para la valorización de la lignina implica el diseño de protocolos y reactores de despolimerización efectivos. La mayor parte de la investigación sobre la despolimerización se ha centrado en el procesamiento por lotes o batch, mientras que solo unos pocos estudios han investigado tales transformaciones en sistemas de reactores continuos.

Aunque ambas configuraciones se pueden utilizar para extraer datos experimentales, cada una obtiene beneficios y limitaciones frente a la otra. En este apartado, se describen las ventajas y problemas para cada tipo de reactor y los desafíos que quedan para lograr la valorización eficiente del polímero mediante el uso de esta tecnología.

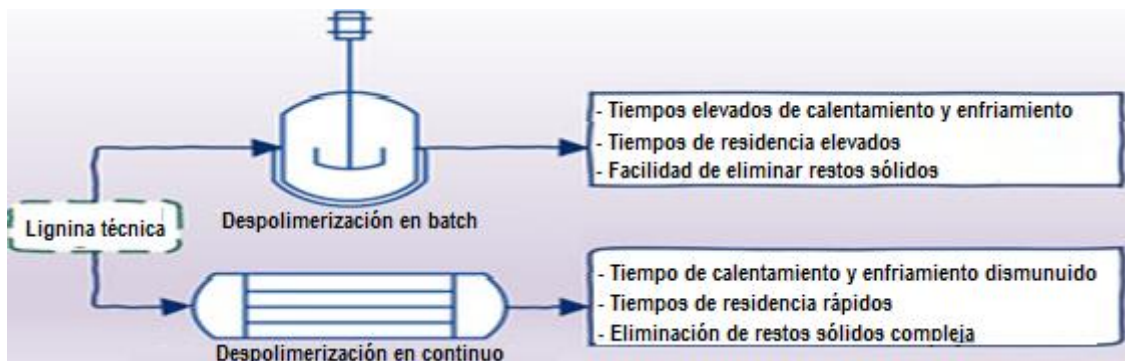


Ilustración 6: Características de sistemas en batch y de flujo continuo. Adaptada de [19]

2.3.1 Reactores batch

Para el procesamiento por lotes, el reactor típico es un “recipiente autoclave” auto-agitado. En este tipo de reactor, los reactivos, solventes y catalizadores están mezclados y sellados a una determinada presión y temperatura. Son reactores simples de operar y se utilizan comercialmente para producir los productos químicos de bajo volumen. Hasta la fecha, la mayor parte de la lignina se procesa de manera discontinua.

Idealmente, la reacción comienza ($t=0$) cuando los reactantes se ponen en contacto en la temperatura requerida de reacción. En la práctica, esto no suele ser posible ya que los reactantes están mezclados conjuntamente y se calientan de manera simultánea. Usar el tiempo inicial cuando el equipo alcanza la temperatura requerida puede ser problemático ya que los compuestos pueden comenzar a reaccionar parcialmente en el periodo de calentamiento.

En este procedimiento lotes de lignina la biomasa sólida se mezcla con un catalizador, que dificulta la posterior caracterización y recuperación de los productos (Ilustración 7a). Una solución para superar este problema incluye el uso de cestas de catalizador (Ilustración 7b). La combinación de cestas y pre-dimensionamiento de gránulos del catalizador permite la separación práctica de productos. Estos sistemas también se pueden utilizar para investigar estabilidad de los catalizadores metálicos renovando el disolvente y biomasa cargada en el reactor con la misma cesta. El dimensionamiento de las partículas de catalizador es importante para evitar que se escape de la cesta, y para no producir limitaciones de difusión, lo que dificultaría despolimerización catalítica [20]. En este trabajo, debido a la dificultad para obtener partículas de gran tamaño del catalizador requerido, se han impregnado pellets de óxido de titanio con una disolución previamente preparada. La agitación del solvente y biomasa también es un aspecto clave, puesto que una agitación no uniforme causada por la geometría del recipiente o las hélices, podría dificultar la obtención de datos reproducibles, ya que el hundimiento de ciertas partículas alteraría el perfil de reactividad [19].

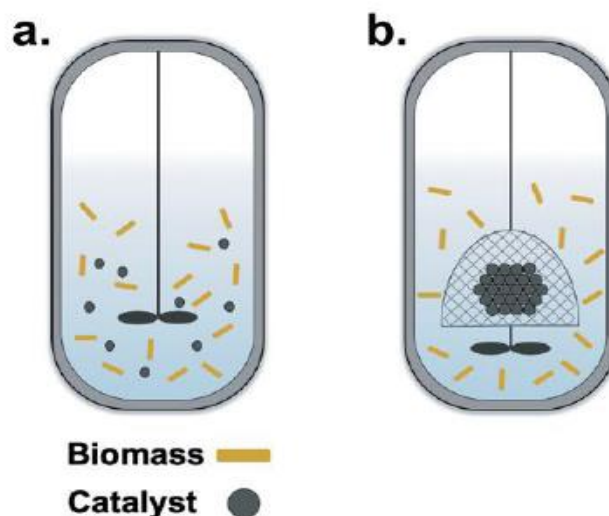


Ilustración 7: Reactor auto-agitado (a). Reactor auto-agitado y con cesta de catalizador (b). Adaptado de [19]

2.3.2 Reactores continuos

En este tipo de reactores, la madera o derivados se coloca en una (o más) cámara de biomasa, ubicada antes que la cámara de catalizador. El solvente (generalmente etanol) se hace fluir a través de la cámara de biomasa, donde extrae la lignina y ciertos polisacáridos, y posteriormente llega a la cámara de catalizador, donde ocurrirá la despolimerización (Ilustración 8). Con cámaras intercambiables, se puede efectuar este proceso en continuo si mientras que las variaciones de concentración del catalizador no alteren significativamente el grado de reacción.

De manera inicial, la cámara de catalizador contenía en su interior el compuesto requerido sin ningún tipo de inmovilización interna. Se colocaban dos filtros, en los extremos de entrada y salida, los cuales evitaban que el catalizador se colase en otros componentes del equipo. En el reactor a diseñar, el catalizador se presenta adherido a unos microcanales por donde fluirá el solvente. En condiciones ideales, el solvente fluye por todos los canales a la misma velocidad (mismo tiempo de residencia), paralelo al eje del reactor y sin retorno de líquido por los canales. En la práctica, sin embargo, se presentan tiempos de residencia diferentes o canales con distinta cantidad de catalizador inmovilizado. Esto puede presentar alteraciones no deseables en los grados de reacción. En función del tamaño de la cámara y de los microrreactores diseñados, se pueden montar más de uno en serie. En tal caso, es conveniente introducir una capa de lana de vidrio entre ellos para promover la distribución del solvente y evitar canales preferenciales.

La cámara de catalizador actúa también como filtro, capturando y precipitando el material que puede causar ensuciamiento o atasco, y separando la lignina despolimerizada de la cruda. Aun así, conviene implementar elementos de seguridad como válvulas de cierre, monitores de presión o discos de ruptura para evitar fallos del reactor en caso de sobrepresión.

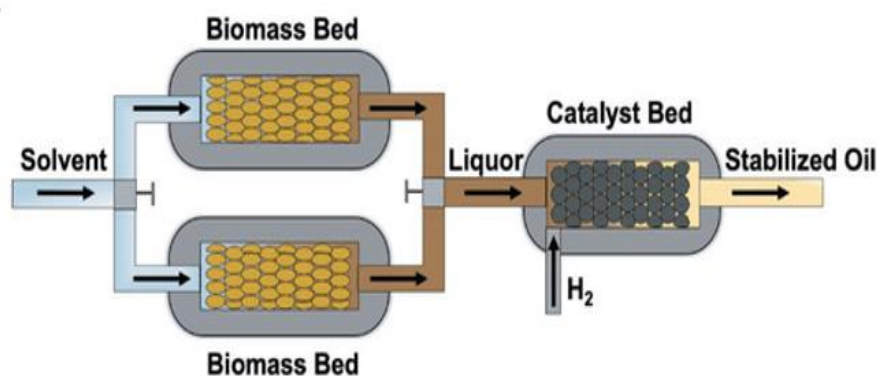


Ilustración 8: Configuración esquemática del sistema de despolimerización en continuo. [19]

La fabricación de un reactor que se pueda implementar en la cámara de catalizador y que lo inmovilice, puede llevar a una mejora del rendimiento del proceso, permitiendo ahorrar cantidad de químicos y obteniendo mejores productos. Estas mejoras son propias de los microrreactores, donde aún con pequeñas cantidades de reactivo, se pueden lograr productos de alta calidad.

Microrreactores

Un microrreactor es un dispositivo con dimensiones inferiores a 1 mm donde tiene lugar una reacción química. En otras palabras, es la miniaturización a escala microscópica de un reactor convencional. La configuración más típica de estos dispositivos es la de reactores microestructurados (Ilustración 9), por los que un líquido fluye (generalmente bajo las condiciones de flujo laminar) por los canales a medida que sucede la reacción.

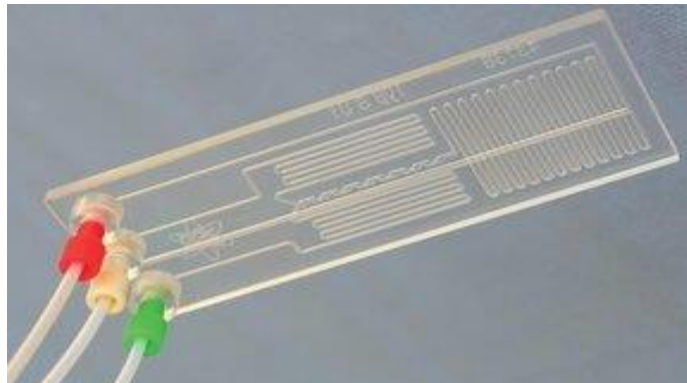


Ilustración 9: Ejemplo de reactor microestructurado. Fuente: www.scienceboard.net

La principal característica de estos reactores frente a los convencionales, es su alta relación superficie-volumen [21]. Al contar con altas superficies específicas y con diámetros relativamente pequeños, los coeficientes de transferencia de calor (inversamente proporcional al diámetro del canal) y la transferencia de masa mejoran (al tener menores tiempos de mezcla y difusión), como se observa en la Ilustración 10. La mejora de la transferencia de calor y masa permite llevar a cabo reacciones bajo condiciones más agresivas alcanzando rendimientos más altos que los alcanzados por reactores convencionales.

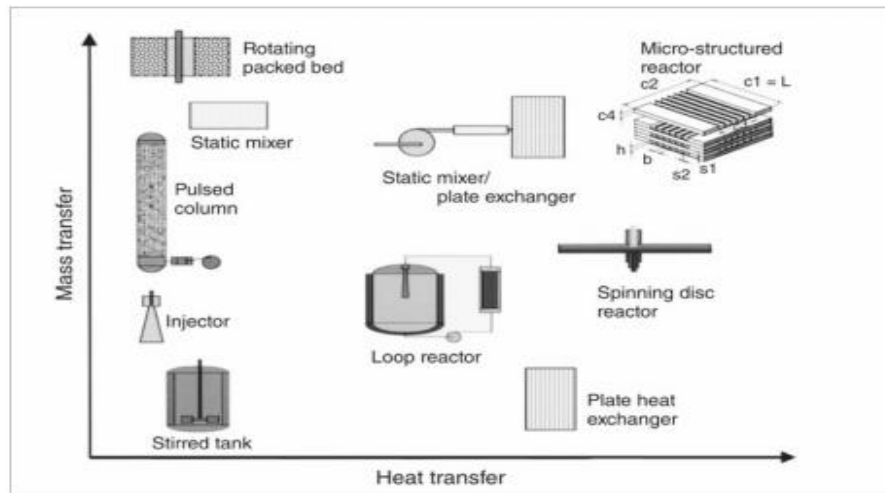


Ilustración 10: Evaluación comparativa de los reactores microestructurados. [35]

El empleo de los reactores micofluídicos se ha vuelto cada vez más atractivo en muchos campos que incluyen la química o bioquímica. La integración de sistemas de microfluidos y las mejoras en sus procesos de fabricación, han mejorado significativamente el rendimiento químico de sistemas de flujo continuo. Este campo puede ser la respuesta a nuevos retos planteados por la química convencional, presentando además una mayor flexibilidad de producción (controlándola mediante el trabajo en paralelo de una batería de microrreactores replicados), mayor seguridad y mayor ahorro de químicos empleados [22].

Hasta la fecha, el material más popular en la fabricación de dispositivos microfluídicos es el Polidimetilsiloxano (PDMS) [23], perteneciente a las sustancias comúnmente conocidas como siliconas. Es relativamente barato y fácil de manipular, por lo que es una opción viable para fabricar los microrreactores que irán implementados en la cámara de catalizador.

Fabricación de reactores de PDMS microestructurados mediante impresión 3D y "Scaffold Removal"

El proceso de fabricación de los microrreactores tratados en este trabajo, sigue el protocolo establecido por Saggiomo y Velders [23] (Ilustración 11), el cual consiste en verter el PDMS sobre el modelo impreso en 3D, denominado "macho" o "andamio" (que será el que contenga los microcanales). Tras el curado de la silicona, se disuelve el macho de ABS en acetona dejando el conducto formado. A este método se le ha implementado un paso previo a la disolución del macho, donde el mismo se impregna en una solución con catalizador mediante técnicas dip-coating. Si el andamio está previamente impregnado de alguna sustancia o catalizador, al disolverse, quedará adherida al PDMS, dejando las superficies internas de las microestructuras impregnadas.

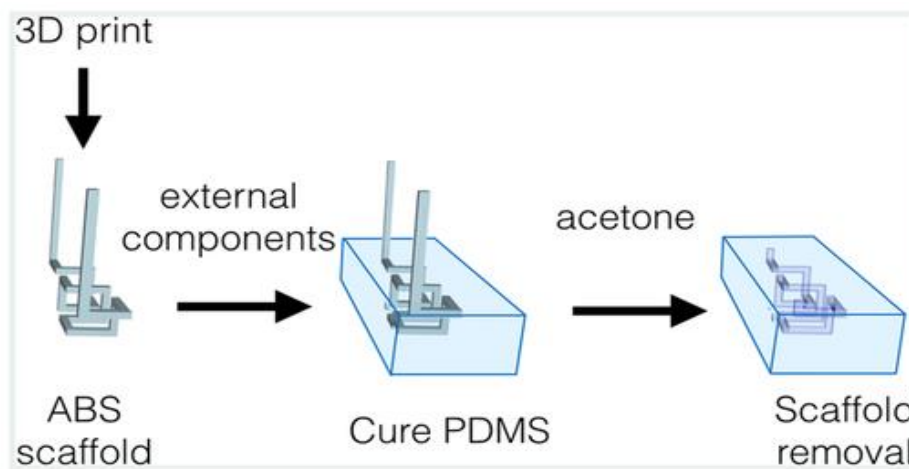


Ilustración 11: Procedimiento esquemático de la técnica "Scaffold Removal". [23]

Al ser el PDMS un material no conductor (resistividad de $10^{13} - 10^{15} \Omega/\text{cm}$) y la acetona un disolvente no corrosivo, mediante este proceso se podrían incluir en el reactor componentes eléctricos como LEDs o Arduinos, que ampliarían en gran medida las aplicaciones de estos dispositivos. Aun así, existen reportes donde se ha conseguido fabricar reactores microestructurados siguiendo esta técnica, utilizando andamios solubles en agua (formados por filamentos de PVA) y facilitando la disolución del mismo [24].

Una de las complejidades supuestas hasta la fecha a la hora de fabricar reactores microestructurados en silicona, ha sido la obtención de un macho mediante métodos de fabricaciones estándar. Sin embargo, por medio de la alta versatilidad de la impresión 3D en cuanto a posibles geometrías o materiales de impresión, ha facilitado la obtención de nuevos diseños y puede agilizar las futuras modificaciones a implementar. De hecho, actualmente se están empezando a comercializar equipos de impresión capaces de trabajar y moldear el PDMS directamente, sin necesidad de moldes externos [25].

2.4 Impresión 3D

Las técnicas de fabricación por impresión 3D, son un conjunto de procesos para la creación de objetos mediante la adición sucesiva de capas de material en base a las secciones transversales de un modelo previamente diseñado. La deposición se efectúa de forma precisa hasta construir el sólido. Por lo general, son técnicas más rápidas, baratas y sencillas que otros procesos de fabricación por lo que en los últimos años han tenido una gran implantación sobre todo a la hora de realizar de prototipos y fabricación de elementos bajo demanda o series cortas de productos.

Los materiales más utilizados son poliméricos, donde existe alta variedad de propiedades según el tipo de material y proceso de fabricación 3D, aunque con los últimos desarrollos de nuevas impresoras, también se pueden emplear otros materiales, desde hormigón hasta aleaciones metálicas.

2.4.1 Tecnologías

Existen numerosas tecnologías de impresión, las cuales se diferencian principalmente por la forma de formar las capas de material [26]. Algunos métodos funden el material y lo depositan formando capas (p.ej. Fused Filament Fabrication: FFF o FDM), otros, curan materiales tanto líquidos (p.ej. estereolitografía: SLA), como granulares (p.ej. sinterización por láser: SLS, calor: SHS, etc.) utilizando diferentes métodos de solidificación. Las dos tecnologías (FFF y SLA) han sido las empleadas para la fabricación de los reactores de este trabajo, pese a existir una alta variedad de métodos (Tabla 2), cada uno con sus propias ventajas y desventajas.

Tabla 2: Clasificación de tecnologías de impresión 3D. [26]

Tipo	Tecnologías	Materiales
Extrusión	Modelado por deposición fundida (FDM)	Termoplásticos (por ejemplo, PLA, ABS), aleaciones eutécticas de metales, productos comestibles
Granular	Sinterizado láser directo de metal (LMD)	Casi cualquier aleación de metal
	Fusión por haz de electrones (EBM)	Aleaciones de titanio
	Sinterización selectiva por calor (SHS)	Termoplástico en polvo
	Sinterización selectiva por láser (SLS)	Termoplásticos, metales en polvo, polvos cerámicos
	impresión 3D con cabezal de inyección de tinta sobre lecho en polvo	Yeso
Laminado	Fabricación objeto laminado (LOM)	Papel, hoja metálica, película de plástico
Foto-polimerizado	Estereolitografía (SLA)	Fotopolímero
	Procesamiento digital de luz (DLP)	Resina líquida

Fused Filament Fabrication

En este método, las capas se crean por deposición del material fundido (Fused Filament Fabrication), conformando la pieza de abajo a arriba (Ilustración 12). La materia prima, generalmente el plástico, se almacena en rollos o bobinas y se introduce un extremo en la boquilla a la hora de imprimir. La boquilla, elemento móvil, se encuentra por encima del punto de fusión del material del filamento, por lo que se funde y se solidifica después de ser depositado por capas.

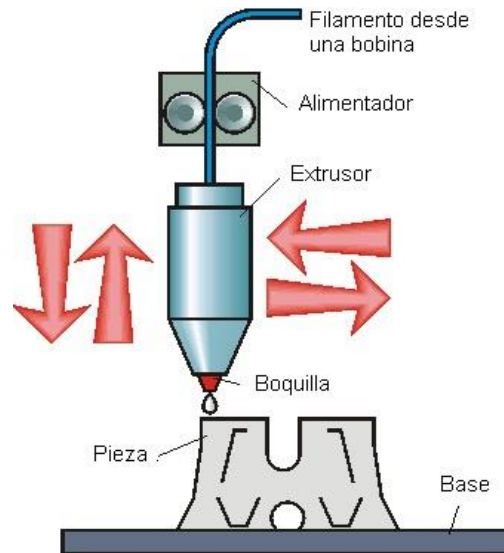


Ilustración 12: Proceso esquemático de impresión FFF. [27]

Los materiales empleados en la tecnología FFF, generalmente son filamentos poliméricos, pese a existir bobinas de alambre metálico que son extruibles en impresoras capacitadas para ello. Entre los polímeros más comunes en este método se encuentran:

- ABS – Acrilonitrilo Butadieno Estierno

El ABS es un termoplástico de bajo costo que se mecaniza y fabrica fácilmente. Ofrece resistencia al impacto moderada y buenas propiedades mecánicas (Tabla 3) por lo que se utiliza habitualmente como carcasa de dispositivos electrónicos, partes de automóvil, juguetes, etc. El ABS es un polímero químicamente resistente, pero es fácilmente atacado por disolventes polares, como es el caso de la acetona, lo que lo convierte en una opción ideal para la técnica fabricación por molde de sacrificio.

Debido a su temperatura de fusión, tiene una temperatura alta de impresión que va desde 230°C a 260°C. Esto hace que al enfriarse el material sufra deformaciones, por lo que la posible contracción es un fenómeno a tener en cuenta a la hora de definir las dimensiones del reactor. Las temperaturas máximas de servicio dependen del grado de ABS, aunque habitualmente se encuentran en un rango de 85°C-95°C.

Tabla 3: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de ABS. Fuente: ultimaker.com

<u>Propiedades mecánicas (*)</u>	<u>Moldeo por inyección</u>		<u>Impresión 3D</u>	
	<u>Valor típico</u>	<u>Método de ensayo</u>	<u>Valor típico</u>	<u>Método de ensayo</u>
Módulo de elasticidad a la tracción	2030 MPa	ISO 527 (1 mm/min)	1681,5 MPa	ISO 527 (1 mm/min)
Esfuerzo de tracción a la deformación	43,6 MPa	ISO 527 (50 mm/min)	39,0 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Esfuerzo de tracción a la rotura	-	-	33,9 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Alargamiento a la deformación	4,8 %	ISO 527 (50 mm/min)	3,5 %	ISO 527 (50 mm/min)
<u>Propiedades térmicas</u>		<u>Valor típico</u>		<u>Método de ensayo</u>
Índice de fluidez (MFR)		41 g/10 min		ISO 1133 (260 °C, 5 kg)
Deformación térmica (HDT) a 0,455 MPa		-		-
Deformación térmica (HDT) a 1,82 MPa		-		-
Temperatura de reblandecimiento Vicat a 10 N		97 °C		ISO 306
Transición vítrea		-		-
Coefficiente de expansión térmica		-		-
Temperatura de fusión		225-245 °C		ISO 294

- PLA – Acido Poliláctico

PLA o polilactida, es un termoplástico biodegradable a base de ácido láctico, lo que lo convierte en uno de los principales competidores de la impresión en ABS. A diferencia del anterior, el PLA es un plástico de origen renovable. Por lo tanto, es biodegradable, mientras que el ABS solo es biocompatible. Se puede producir a partir de recursos puramente renovables, como el maíz o la caña de azúcar. Gracias a su biocompatibilidad, se emplea en múltiples ámbitos, desde la medicina hasta el envasado de alimentos. Sin embargo, presenta propiedades mecánicas (Tabla 4) inferiores (en cuanto resistencia al impacto y a la flexibilidad) al ABS, por lo que no se suele emplear habitualmente en prototipos ingenieriles. Tampoco se disuelve correctamente en disolventes polares, teniendo que emplear compuestos más complejos (sosa, cloruro de metileno, etc.), por lo que se descartó como material de fabricación en este trabajo. Tiene una temperatura de impresión de 190°C-220°C, ya que su punto de fusión es menor que el del ABS.

Tabla 4: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de PLA. Fuente: ultimaker.com

<u>Propiedades mecánicas (*)</u>	<u>Moldeo por inyección</u>		<u>Impresión 3D</u>	
	<u>Valor típico</u>	<u>Método de ensayo</u>	<u>Valor típico</u>	<u>Método de ensayo</u>
Módulo de elasticidad a la tracción	-	-	2346,5 MPa	ISO 527 (1 mm/min)
Esfuerzo de tracción a la deformación	-	-	49,5 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Esfuerzo de tracción a la rotura	-	-	45,6 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Alargamiento a la deformación	-	-	3,3 %	ISO 527 (50 mm/min)
<u>Propiedades térmicas</u>	<u>Valor típico</u>		<u>Método de ensayo</u>	
Índice de fluidez (MFR)	6,09 g/10 min		ISO 1133 (210 °C, 2,16 kg)	
Deformación térmica (HDT) a 0,455 MPa	-		-	
Deformación térmica (HDT) a 1,82 MPa	-		-	
Transición vítrea	-60 °C		ISO 11357	
Coefficiente de expansión térmica	-		-	
Temperatura de fusión	145-160 °C		ISO 11357	

- PEEK

El poliéter éter cetona o PEEK, es un termoplástico semicristalino muy empleado en la industria manufacturera por sus propiedades mecánicas. Es un material que está tomando interés en el sector de la fabricación aditiva y está disponible en forma de filamento para su extrusión, pero no todas las impresoras son capaces de utilizarlo debido a su elevado punto de fusión en comparación con los filamentos convencionales.

Utilizado principalmente en las industrias aeroespaciales, médica y de la automoción, el PEEK es altamente resistente al calor y al desgaste y ofrece una posibilidad interesante sustituir a algunos metales debido a su relación peso-resistencia. Se emplea en diferentes ámbitos como la fabricación de implantes médicos (debido a su biocompatibilidad) o de componentes en la industria aeroespacial. Sus excelentes propiedades mecánicas (Tabla 5), lo convierten en una buena opción como material para el diseño del reactor en batch, donde debe de aguantar altas temperaturas, esfuerzos y disolventes químicos. Sin embargo, debido a que son necesarios extrusores especiales y un gran control de la temperatura de la cámara de impresión, se han considerado otras opciones más accesibles y estudiadas.

Tabla 5: Propiedades mecánicas y térmicas de los filamentos de PEEK. Fuente: tecnologiadelosplasticos.com

Propiedades mecánicas		Propiedades térmicas	
Resistencia a la compresión	118 MPa	Punto de autoignición	570°C
Ductilidad	50% de alargamiento a la rotura	Temperatura de descomposición	570°C
Coefficiente de fricción dinámica	0.25	Temperatura de transición vítrea	146°C
Modulo de flexión	4,1 GPa	Deformación bajo carga	140°C
Resistencia a la flexión	170 MPa	Calor de combustión	30.7 MJ/Kg
Dureza	125 Rockwell R	Temperatura máxima de trabajo	260°C
Impacto Izod	85.4 J/m	Inicio de fusión	334°C
Coefficiente de Poisson	0.39	Conductividad termica	0.2 W/mK
Resistencia a la tracción	89.6 MPa	Resistencia a la tracción	89.6 MPa
Modulo de Young	3.6 GPa	Expansión termica	47 10^{-6} / °C
Modulo de corte	1.4 GPa		
Resistencia al corte	52.4 MPa		

Stereo Litoraphy Apparatus

Otro de los métodos más comunes y el más antiguo, es la estereolitografía (SLA, Stereo Litography Apparatus). Es un proceso que emplea luz ultravioleta para solidificar zonas específicas, emitida por un proyector DLP (Digital Light Processing), y construir el objeto a medida que el material se endurece (Ilustración 13). En este caso la materia prima trata de un líquido fotopolimérico (sustancia polimérica que varía sus propiedades por acción de la luz) introducido en una cuba que va descendiendo en pequeños incrementos, exponiendo en cada uno de ellos ciertas zonas del polímero a la luz. El proceso se repite hasta que el modelo se ha construido.

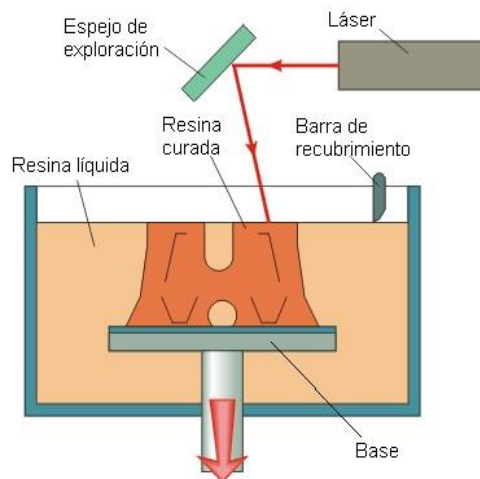


Ilustración 13: Proceso esquemático de impresión SLA. [27]

El material que utilizan las impresoras del tipo SLA o estereolitográficas para llevar a cabo sus impresiones, son resinas de impresión 3D. Poseen una alta viscosidad y se solidifican al recibir contacto directo de la luz emitida por el proyector. Una vez alcanza el estado sólido, la pieza adquiere las propiedades finales propias del material. Cada resina es óptima para ofrecer un tipo de prestación u otra; las hay las cuales forman solidos blandos y flexibles (con propiedades similares al caucho), o sólidos rígidos y resistentes al desgaste. Entre estas últimas, en el presente proyecto se ha trabajado con la resina comercial Somos ® Perform

- Somos ® Perform

Esta resina posee propiedades térmicas y mecánicas excelentes (Tabla 6), lo que la hace adecuada para aplicaciones de prototipado rápido y de alta exigencia, como moldes de inyección y herramientas de corte, etc. El ser resistente a altas temperaturas y esfuerzos, la convierten en una posibilidad para fabricar el reactor tipo cesta.

Tabla 6: Propiedades mecánicas y térmicas de la resina Somos Perform. Fuente: dsm.com

Mechanical Properties		UV Postcure		Thermal Postcure	
ASTM Method	Property Description	Metric	Imperial	Metric	Imperial
D638M	Tensile Strength	68 MPa	9.9 ksi	80 MPa	11.6 ksi
D638M	Tensile Modulus	10,500 MPa	1,520 ksi	9,800 MPa	1,420 ksi
D638M	Elongation at Break	1.1%		1.2%	
D638M	Poisson's Ratio	0.32		0.33	
D790M	Flexural Strength	120 MPa	17.4 ksi	146 MPa	21.2 ksi
D790M	Flexural Modulus	10,000 MPa	1,450 ksi	9,030MPa	1,310 ksi
D256A	Izod Impact (Notched)	17 J/m	0.32 ft-lb/in	20 J/m	0.37 ft-lb/in
D2240	Hardness (Shore D)	94		93	
D570-98	Water Absorption	0.2%		0.1%	

Thermal/Electric Properties		UV Postcure		Thermal Postcure	
ASTM Method	Property Description	Metric	Imperial	Metric	Imperial
E831-05	C.T.E. -40 - 0°C (-40 - 32°F)	29.9 µm/m°C	16.6 µin/in°F	26.4 µm/m°C	14.7 µin/in°F
E831-05	C.T.E. 0 - 50°C (32 - 122°F)	49.4 µm/m°C	27.4 µin/in°F	34.3 µm/m°C	19.1 µin/in°F
E831-05	C.T.E. 50 - 100°C (122 - 212°F)	79.1 µm/m°C	43.9 µin/in°F	59.9 µm/m°C	33.3 µin/in°F
E831-05	C.T.E. 100 - 150°C (212 - 302°F)	80.9 µm/m°C	45.0 µin/in°F	94.7 µm/m°C	52.6 µin/in°F
D150-98	Dielectric Constant 60 Hz	4.0		4.0	
D150-98	Dielectric Constant 1 KHz	3.8		3.9	
D150-98	Dielectric Constant 1 MHz	3.6		3.7	
D149-97A	Dielectric Strength	26.3 kV/mm	668 V/mil	25.4 kV/mm	644 V/mil
E1545-11	Tg	72°C	162°F	81°C	178°F
D648	HDT @ 0.46 MPa (66 psi)	132°C	270°F	268°C	514°F
D648	HDT @ 1.81 MPa (264 psi)	82°C	180°F	119°C	246°F

Impresión en materiales granulados

Aunque son de menor accesibilidad debido a su elevado precio, existen tecnologías de fusión selectiva (por láser (Ilustración 14a)) o aglutinantes (Ilustración 14b)) del material en un lecho granular. El mecanismo de impresión es similar al empleado en la estereolitografía; el recipiente que contiene la materia prima a fusionar va descendiendo en pequeños incrementos, donde en cada uno se solidifica la parte correspondiente al modelo. En este caso, en cada incremento de descenso, la impresora cuenta con un depósito de materia prima que deposita una nueva capa granular sobre la recién fusionada.

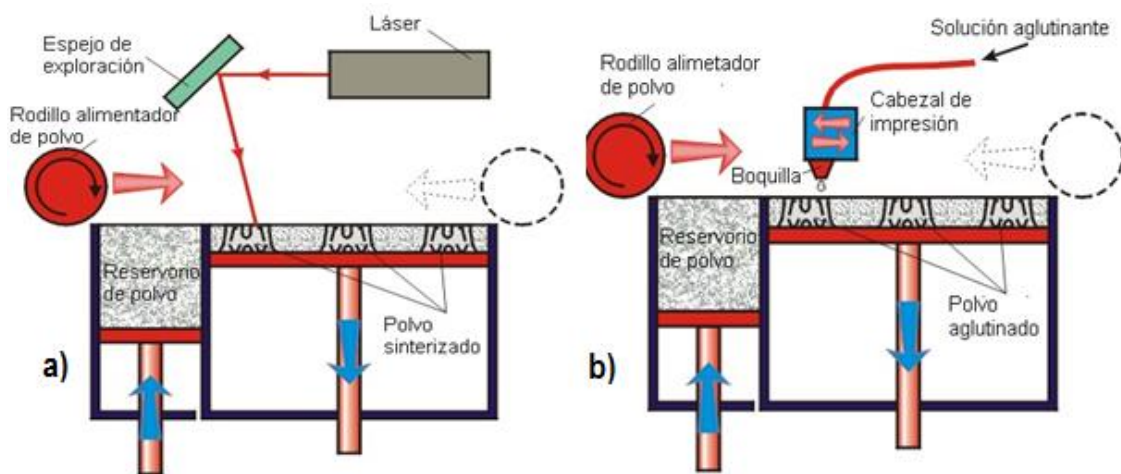


Ilustración 14: Proceso esquemático de impresión (a) SLS (b) Aglutinantes. [27]

3 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo principal del trabajo es realizar el diseño, la fabricación (mediante técnicas de impresión 3D) y validación de dos tipos de reactores de despolimerización de lignina.

- 1- Fabricación y validación de reactores microfluídicos de PDMS con catalizador impregnado para el proceso de despolimerización en continuo. Estos se fabricarán mediante técnicas de *Dip-coating* y *Scaffold Removal*.
- 2- Fabricación y validación de un reactor tipo “cesta” para el proceso en lotes. Es un reactor que debe de contener un elemento tipo cesta o rejilla, donde estén introducidos los pellets de catalizador para facilitar su posterior recuperación. En este caso, el material con el que se elaborará el dispositivo deberá ser imprimible y soportar las condiciones impuestas por la reacción.

Estos objetivos técnicos del proyecto, están enfocados a contribuir en varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) propuestos por la Organización de Naciones Unidas, para promover la prosperidad al tiempo que se protege el planeta. Concretamente, los objetivos principales que trata de cumplir la temática del proyecto son:

- ODS 4 – Educación de calidad: la accesibilidad a la educación de calidad en escuelas de todos los niveles, es clave para un avance socioeconómico adecuado. La realización de este proyecto ha contribuido a la formación superior del alumno.
- ODS 7 – Energía asequible y no contaminante: los derivados de la despolimerización de lignina se pueden emplear en la elaboración de nuevos biocombustibles, promoviendo la transición hacia fuentes de energía sostenibles.
- ODS 9 – Industria, innovación e infraestructura: en el proyecto se trabaja con tecnologías novedosas, como la impresión 3D, para fabricar los microrreactores. Aplicar, desarrollar y comercializar nuevos procedimientos tecnológicos, pueden facilitar el uso eficiente de los recursos como la lignina.
- ODS 12 – Producción y consumo responsables: el consumo y la producción dependen del uso del medioambiente y sus recursos, lo que está teniendo efectos negativos sobre el planeta. Los derivados de la lignina pueden presentarse como reactivos de partida para procesos de producción sostenibles en múltiples campos, evitando la degradación medioambiental.
- ODS 15 – Vida de ecosistemas terrestres: la búsqueda de métodos de valorización de lignina, uno de los compuestos principales de la madera, ayudarían a gestionar sosteniblemente los bosques, dando salida a un recurso que en su gran mayoría se genera como residuo y se quema posteriormente.

4 DISEÑO Y FABRICACIÓN DE LOS MICRORREACTORES FLUÍDICOS DE PDMS

Este tipo de reactores, gracias a su pequeño tamaño de canal, hace que la interacción y la transferencia de materia entre reactivos y catalizador sea más eficiente, lo que los convierte en una opción idónea para el estudio de la operación en continuo de la reacción de despolimerización. Además, gracias a la modularidad, permiten un escalado sencillo a diferentes caudales, solamente añadiendo módulos adicionales y estudiando diferentes tipos de conectividades. La incorporación de catalizadores y otras partículas activas en los microrreactores de manera controlable y reproducible es el principal desafío que se presenta en el diseño y fabricación de este tipo de reactores. Este reto se ha abordado siguiendo el protocolo (Ilustración 15) de; inmersión del molde precursor del diseño de ABS (construido mediante impresión 3D), en una disolución preparada con el catalizador, y posterior disolución de este andamio o “Scaffold Removal” [28] para generar las microestructuras internas del reactor de PDMS, a la vez que el catalizador se impregna en la superficie interna de los canales de silicona constituidos.

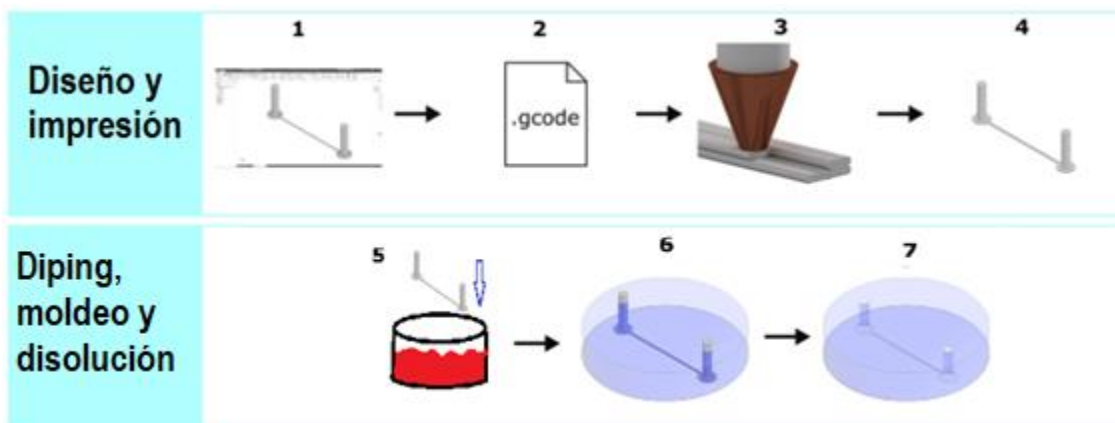


Ilustración 15: Proceso de fabricación esquemático

Se comienza diseñando un andamio personalizado con SolidWorks 2020, y se traduce el diseño a código G mediante Ultimaker Cura (Ilustración 15, 1-2). Posteriormente se imprime el andamio de canales con una impresora 3D (Ultimaker S3), empleando un material soluble en acetona (Ilustración 15, 3-4). Con el molde de sacrificio fabricado, se impregna mediante dip-coating en una solución previamente preparada con un catalizador específico (Ilustración 15, 5). Finalmente se inserta el andamio impregnado en la silicona, se cura y se procede a su disolución, dando como resultado estructuras internas con catalizador adherido (Ilustración 15, 6-7).

Se estudiaron diferentes diseños, se optimizaron dimensiones, se fabricaron y testearon de forma satisfactoria. La caracterización se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en el Laboratorio de Microscopias Avanzadas en Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón - Universidad de Zaragoza.

4.1 Condiciones de partida para el diseño de los microrreactores

Para la elaboración del diseño es necesario tener en cuenta algunos requisitos impuestos tanto por las condiciones reacción (despolimerización de lignina en medio etanólico a 195°C), como por las limitaciones del proceso de impresión (FFF), los equipos que se disponen y materiales disponibles.

Los requisitos previos al diseño y la fabricación se recogen en la Tabla 7:

Tabla 7: Condiciones iniciales del diseño de los microrreactores de PDMS

Tª máxima de reacción	Presión de trabajo	Medidas de la cámara de reacción	Catalizador a impregnar en los canales
250°C	0,1 – 0,8 MPa	Cámara cilíndrica de; - 10 mm de diámetro - 50 mm de longitud	- Carburo de molibdeno (Mo ₂ C) - SBA-15

4.2 Planteamiento del diseño

Los criterios estudiados para el planteamiento dimensional del diseño han sido principalmente el diámetro y la longitud de la cámara o tubo donde van introducidos, además de las limitaciones de impresión.

El material final de fabricación es el PDMS, el cual no debería de presentar deterioro en las temperaturas trabajadas, habiéndose sido utilizado en procesos de 350°C [29].

El equipo de impresión utilizado ha sido la impresora *Ultimaker S3* (Ilustración 16) del laboratorio INAMAT², con boquilla de extrusión de 0,4 mm (en la práctica se ha observado que el espesor de deposición máximo es de 0,32 mm). La máquina conforma las piezas por deposición de filamentos fundidos (Fused Filament Fabrication).



Ilustración 16: Equipo de impresión y bobinas de filamento empleadas. Fuente: ultimaker.com

Cuanto más microcanales con el catalizador adherido existan en el reactor, o más largos sean, el solvente que fluya por ellos más reaccionará, puesto que la reacción ocurre en la superficie de contacto. En tal caso, sin embargo, la pérdida de carga del conjunto aumentará, además de sus costes. Como el trabajo es una aproximación a un reactor de investigación, el término de la pérdida de carga y su consecuente coste de energía no se han tenido en cuenta, y solamente se ha intentado maximizar el número de canales para conseguir una mayor cantidad de catalizador. Idealmente, se podría plantear un diseño con el número máximo de canales contenidos en el diámetro de la cámara (10 mm) y de longitud igual a la misma (50 mm). No obstante, existen varios factores que limitan el diseño teórico.

- Control de la longitud de los canales por el efecto “*bridging*”

Las dimensiones y la disposición del modelo del microrreactor dificultan la posterior eliminación de los soportes generados durante la impresión en filamentos horizontales. Es por ello que se ha tratado de imprimir los modelos sin soportes, controlando el llamado *bridging*. Dicho fenómeno ocurre cuando la impresora debe de extruir filamentos horizontales entre dos puntos sin ningún soporte inferior. El propio peso del filamento o una solidificación tardía puede curvar o incluso dejar de formar la estructura (Ilustración 17).



Ilustración 17: Ejemplo del efecto 'bridging'. Fuente: all3dp.com

Se puede controlar el *bridging* [30] ajustando ciertos parámetros de impresión en Ultimaker Cura:

- 1- Incrementar la velocidad del ventilador: con esto se aumenta la velocidad del enfriamiento del filamento evitando el hundimiento del mismo. Las altas velocidades del ventilador conviene controlarlas únicamente en los bridgings o puentes, puesto que puede perjudicar la adhesión de las capas.
- 2- Disminuir el flujo de material: la disminución de material a solidificar también influirá en la velocidad de enfriamiento. Al disminuir la tasa de flujo que extruye la boquilla, y el aumento de la velocidad del ventilador, se consigue una mayor rapidez de enfriamiento lo que evitará que el filamento se doble.

- 3- Ajustar la orientación del modelo: por regla general, los filamentos que superen los 45° respecto del eje horizontal necesitarán soportes. Para evitar el uso de los mismos, se puede orientar la pieza horizontalmente o “tumbada” sobre la cama de vidrio. De esta manera la totalidad de los filamentos apoyan sobre otro filamento inferior y se evita el uso de voladizos.

- Tamaño y sección de los canales

El tamaño del canal un aspecto importante del diseño, ya que debe de ser lo suficientemente pequeño como para asegurar la interacción catalizador-solvente, pero sin entrar en problemas de obturación, que llevarían a la sobrepresión e inutilización del equipo. A su vez, si se plantea un canal con grandes dimensiones, el solvente que fluye por la parte central del mismo no reaccionará al no tener contacto con la superficie donde está impregnada el catalizador.

- Número, separación y disposición de los canales

El número de canales que posea el modelo está limitado por el tamaño y separación de los mismos y por el espacio donde irá montado el microreactor. Al ir colocado en una cámara de 10 mm de diámetro, el número de conductos vendrá dado por la máxima cantidad contenida en dicha circunferencia, en función de la separación de los mismos.

La separación de los canales debe de ser adecuada para evitar el solapamiento que el posible curvado de los filamentos producido por el *bridging* podría generar. Este fenómeno únicamente ocurre en el plano vertical (debido al peso propio de los filamentos), por lo que se ha dejado una separación mayor entre los canales hallados en este plano respecto al horizontal. También debe de existir una separación suficiente para que el PDMS se pueda introducir entre ellos y generar las zonas macizas del microreactor. Sin embargo, pese a que el aumento de estas separaciones mejoraría las limitaciones físicas en la fabricación, también disminuiría el número de canales, lo que se traduce en una menor cantidad de catalizador adherido y menor reactividad.

Los conductos se pueden plantear de manera horizontal y ordenada, u oblicua. Esta última configuración permitiría que en una misma dimensión horizontal los canales obtuviesen una longitud mayor, lo que sería adecuado en cuanto a la actividad química. Sin embargo, dificultaría en gran medida la estructuración interna de los canales si se quiere evitar el solape de los mismos y se quiere mantener una impresión sencilla. Es por ello que se suele optar por canales completamente horizontales. Dentro de las disposiciones completamente horizontales, también existen múltiples configuraciones (Ilustración 18).

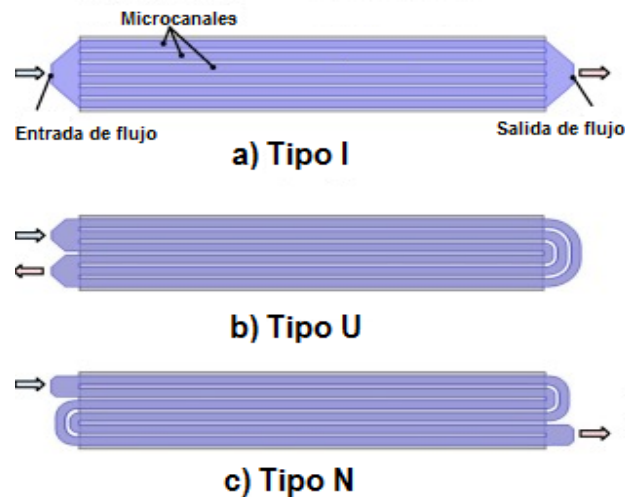


Ilustración 18: Configuraciones típicas de reactores microfluídicos. Adaptado de [36]

Los reactores tipo U y N (Ilustración 18b y c), poseen una mayor longitud de canal, por lo que sería posible adherir más cantidad de catalizador a la superficie interna. Aun así, se ha escogido el tipo I (Ilustración 18a) ya que el criterio preferente ha sido optar la configuración que disponga de mayor número posible de canales para poder operar con caudales algo mayores evitando el riesgo de sobrepresión. Además, las configuraciones con conductos de mayores longitudes, dificultarían la disolución del molde en acetona en comparación con la de canales más cortos, incrementado los tiempos de espera y pudiendo deteriorar la silicona. Añadido a esto, la configuración tipo U no sería viable ya que el equipo donde se van a instalar los microrreactores, exige que la entrada de solvente y la salida estén en extremos opuestos, evitando que se mezcle la lignina cruda de la despolimerizada.

4.3 Realización del diseño

Una vez visto que el principal efecto limitante para una correcta fabricación del molde de ABS es el efecto del *bridging*, se realizó el diseño de canales de diferentes longitudes con un software de diseño asistido por computadora (SolidWorks). Se han seguido los criterios adjuntos en el apartado 4.1, dando lugar a 9 modelos en función del tamaño de canal y longitud de los mismos (Tabla 8). En todos ellos se ha maximizado el número de canales contenido en función del tamaño de la cámara donde irán montados. Estos, apoyan sobre dos soportes cuadrados de dimensiones no determinantes (Ilustración 19), ya que posteriormente se eliminarán y únicamente sirven de fijación en los extremos.

Tabla 8: Configuración de los moldes de microcanales diseñados.

N.º Diseño	Tamaño de canal (mm)	N.º de canales	Longitud de canal (mm)
1	0,4 x 0,4	64	10
2	0,4 x 0,4	64	15
3	0,4 x 0,4	64	20
4	0,8 x 0,8	32	10
5	0,8 x 0,8	32	15
6	0,8 x 0,8	32	20
7	1,2 x 1,2	12	10
8	1,2 x 1,2	12	15
9	1,2 x 1,2	12	20

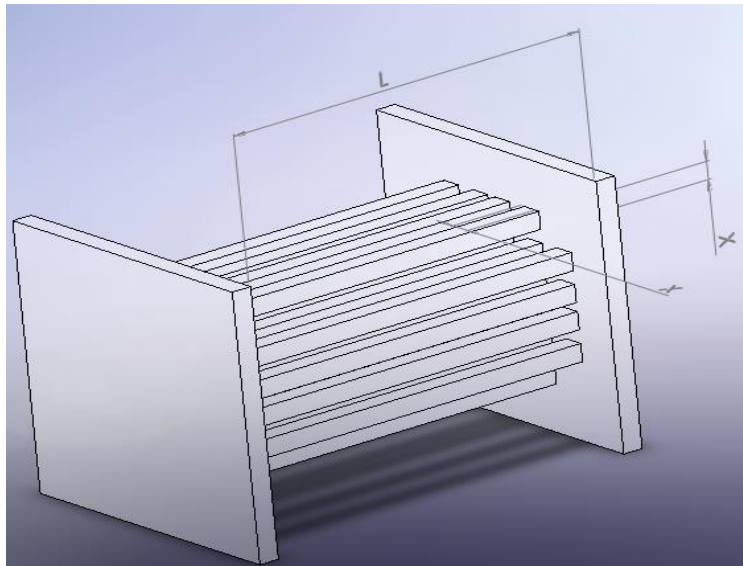


Ilustración 19: Diseño general del molde de microcanales de ABS.

4.4 Fabricación de los microrreactores poliméricos mediante el método de molde de sacrificio

La fabricación de estos reactores, comienza con la conformación del molde de microcanales (planteado en el apartado anterior) mediante impresión 3D FFF, empleando el equipo Ultimaker S3 con boquilla extrusora de 0,25 mm.

4.4.1 Impresión 3D FFF

Con los modelos ya diseñados en SolidWorks, se importan los archivos a *.stl* y se configura la impresión con el software Ultimaker Cura (Ilustración 20). Este programa define los parámetros de impresión, secciona transversalmente la pieza diseñada y genera comandos en g-code (nombre que recibe el lenguaje de programación usado en control numérico; CN), que posteriormente serán leídos por los servomotores que componen la impresora.

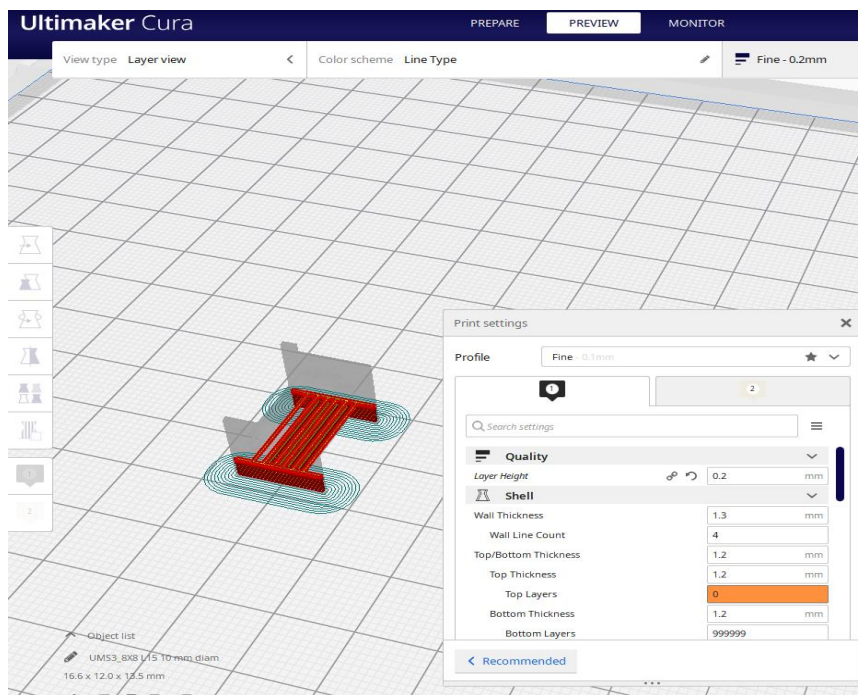


Ilustración 20: Secciones transversales del modelo generadas con Ultimaker Cura.

Los parámetros de impresión, especialmente velocidad de impresión y espesor de capa, son parámetros que deben ser minuciosamente estudiados para el material elegido (ABS), ya que un mismo diseño puede resultar en una fabricación satisfactoria (en cuanto a acabado y conformado de la estructura) o no, únicamente modificando ligeramente uno de ellos. Se hicieron pruebas adicionales y se obtuvieron como valores óptimos de impresión los siguientes:

- Espesor de filamento: 0,2 mm.
- Velocidad de impresión: 60 mm/seg.
- Velocidad del ventilador: 2% (a la hora de depositar filamentos horizontales se incrementaba manualmente desde la impresora).
- Generación de soportes *brim* (únicamente en la base) para fijar la estructura.

Tras la impresión de los 9 diseños, se extraen las siguientes conclusiones para cada molde de microcanales:

- Microcanales de 0,4 x 0,4 mm (L=10; 15 y 20 mm)

El efecto bridging no ha sido un factor determinante en estos moldes. No obstante, aun habiendo podido controlar la curvatura de los canales (al haber poca cantidad de material en cada canal), el conformado de los mismos no ha sido adecuado. La boquilla extrusora, a pesar de ser de 0,4 mm, no consigue extruir un filamento de dicha dimensión (el límite está en torno a 0,32 mm), por lo que deposita dos filamentos para generar un único canal. Con tan poca cantidad de material ha resultado difícil que los filamentos se consigan solidificar entre sí, dando lugar a moldes con algunos canales quebrados (Ilustración 21). Variando los parámetros de impresión para controlar estos fenómenos tampoco se han obtenido mejoras sustanciales. Una posible opción sería realizar la impresión con una boquilla de sección menor, lo que aumentaría la resolución de la pieza al aumentar la precisión de deposición.

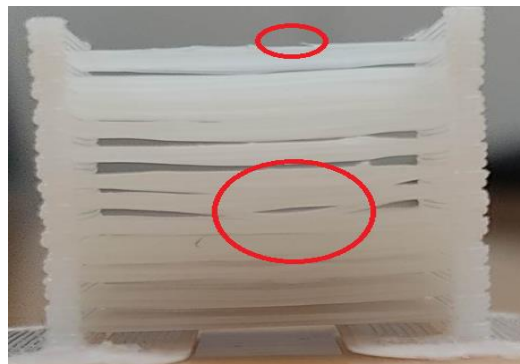


Ilustración 21: Molde de microcanales de 0,4 x 0,4 mm (L=20 mm). Canales quebrados y solapados

- Microcanales de 0,8 x 0,8 mm (L= 10; 15 y 20 mm)

En esta serie de moldes, el factor del bridging tampoco ha sido limitante. Si bien los canales de 2 cm de longitud se curvaban ligeramente (Ilustración 22b), no se llegaban a solapar por la separación de canales horizontal previamente definida. En este caso el conformado de los filamentos ha sido correcto, ya que como los canales poseen un tamaño de 0,8 x 0,8 mm, la impresora extruía 4 filamentos por canal (en realidad 8; 4 en horizontal y 4 en vertical), dejando cantidad suficiente de material fundido para que se adhirieran adecuadamente entre sí.

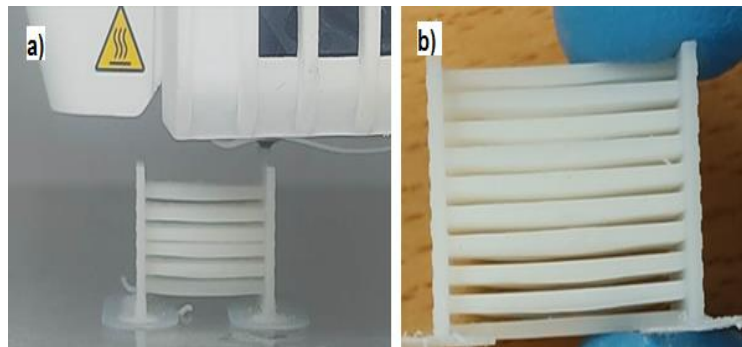


Ilustración 22: (a) Impresión del molde (b) Molde de microcanales de 0,8 x 0,8 mm (L=15 mm)

Pese a que teóricamente cuanto mayor sea la longitud de canal, mayor será el rendimiento del microrreactor al haber más catalizador adherido, para proseguir con el proyecto se han escogido los canales de 15 mm de longitud, debido a que disolver en acetona canales largos de sección pequeña, puede resultar costoso.

- Microcanales de 1,2 x 1,2 mm (L=10; 15 y 20 mm)

Al igual que en el caso anterior, estos moldes se han conseguido imprimir correctamente para todas las longitudes, consiguiendo formar adecuadamente todos los canales (Ilustración 23). No obstante, esta disposición ha sido descartada por dos motivos; el número de canales es muy reducido, por lo que la superficie interna será menor (menos catalizador) y sus secciones poseen una mayor superficie en comparación con las otras dos configuraciones. Esto último, podría implicar que las partículas que fluyan por la parte central del canal no reaccionen, al no haber interacción entre ellas y el catalizador adherido a la superficie.



Ilustración 23: Molde de microcanales de 1,2 x 1x2 mm

4.4.2 Funcionalización de la superficie

Una vez que el molde de ABS está conformado, se procede a su recubrimiento con las partículas del catalizador mediante la técnica de dip-coating. La buena o mala impregnación del catalizador a la superficie del molde, depende de múltiples parámetros, como es el tamaño de partículas, adición de surfactantes al gel, pHs, disolventes, etc. La humectabilidad, como de afín va a ser el medio de mojado sobre la superficie a mojar, se puede modificar para una buena adhesión de las partículas del catalizador, como se ve en el apartado actual. Esta depende de la rugosidad de la superficie y la composición química. Los cambios de estos parámetros pueden ajustar los valores del ángulo de contacto (parámetro principal y medible que determina la humectabilidad) y, por tanto, la humectabilidad.

Muchos polímeros poseen buenas propiedades *bulk* o generales, empleados en una alta variedad de aplicaciones. Sin embargo, sus propiedades superficiales, especialmente la adherencia y humectabilidad no son adecuadas para procesos de revestimiento como requiere el trabajo. El método eficaz que conduce a la modificación de la superficie y cambios de los parámetros que afectan a la humectabilidad es la modificación por descarga de plasma (gas ionizado) [31]. Este procedimiento lleva a la creación de grupos polares que conducen al aumento de la adhesión, aumentando la hidrofiliidad y modificando la morfología de la superficie, sin alterar propiedades generales del material.

El equipo empleado para el proceso con plasma ha sido el generador de alta frecuencia *BD-20V* de *Electro-Technic Products*, con el cual se han sometido a los modelos a descargas (Ilustración 24) por un tiempo medio de unos 4 minutos. Debido a las pequeñas dimensiones del modelo, ha resultado costoso generar descargas a los canales internos que no están tan accesibles como los externos.



Ilustración 24: Tratamiento superficial con plasma sobre los microcanales.

Debido a la dificultad de no poder tratar con plasma todos los canales por problemas de accesibilidad, se han hecho pruebas de adhesión a los modelos empleando el proceso formulado por *Norihiro Inagaki, Hajime Kimura* [32], donde se tratan los modelos en una solución de NaOH y dioxano. Por motivos de seguridad, la solución se ha preparado sin dioxano, únicamente con NaOH y se han conservado los modelos en ella

durante 72 horas. Según las imágenes del SEM (adjuntas en 4.4.3), no se ha observado una mejora significativa en la humectabilidad tras este procedimiento, por lo que el tratamiento utilizado para la funcionalización de la superficie ha sido las descargas con plasma.

4.4.3 Impregnación de los canales mediante “Dip-Coating”

El recubrimiento de los canales con el catalizador, se realiza mediante técnicas de “dip coating” o recubrimiento por inmersión, donde se sumerge el modelo impreso (el macho) en una disolución preparada con el catalizador requerido. Este es un procedimiento importante ya que determinará la cantidad de catalizador que quedará adherido a la superficie de los canales y la calidad de adhesión.

El dip coating es una técnica de deposición que consta de 3 procedimientos generales (Ilustración 25):

- 1- Inmersión y tiempo de permanencia: el modelo se sumerge en la disolución previamente preparada, a una velocidad constante y seguido de un cierto tiempo de permanencia, para dejar suficiente tiempo de interacción del modelo con la disolución para un humedecimiento completo.
- 2- Deposición y drenaje: se extrae el modelo de la disolución elevándolo a una velocidad constante. De esta manera se arrastra una capa fina de disolución y se obtiene una deposición tipo película. El exceso de líquido arrastrado se eliminará del modelo.
- 3- Evaporación: el solvente se evapora del fluido por la aplicación de ciclos de calor (en alcoholes 90°C por 10 minutos es suficiente). De esta manera se forma la deposición de película delgada en la superficie del modelo.

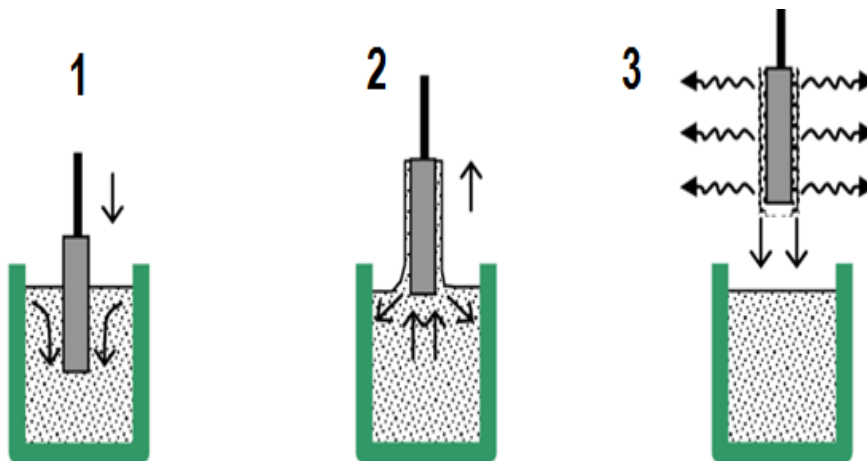


Ilustración 25: Etapas de la técnica de recubrimiento por inmersión: (1) Inmersión en el precursor de catalizador (2) Extracción a velocidad constante (3) Evaporación del solvente. Adaptada de [33]

Se pueden repetir en serie diferentes ciclos de dipping, esperando una mayor cantidad de catalizador adherido tras cada repetición (Ilustración 26). La calidad de la película formada depende en gran parte de la rugosidad del sustrato o modelo y de la estructura morfológica del catalizador [34].

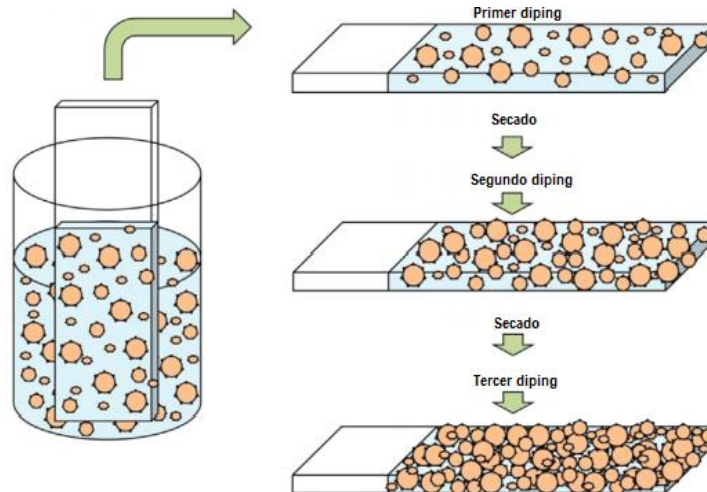


Ilustración 26: Proceso secuencial de recubrimiento por inversión. Adaptada de [34]

La preparación de las disoluciones o “geles” ha sido similar para los dos catalizadores:

- 50 mg de SBA-15 o Mo_2C .
- 12 ml de isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).
- 2 ml de 1,2-propanodiol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) para aumentar la viscosidad y mejorar la deposición.

La utilización de estos disolventes tiene como objeto hacer que la dispersión sea estable y mejorar la mojabilidad de la superficie. En una futura investigación se puede avanzar en esta línea para mejorar los recubrimientos, adicionando surfactantes al gel, funcionalizando las partículas, ajustando también el tamaño de las mismas, etc. Existen múltiples parámetros relacionados con la humectabilidad y preparación de disoluciones, que pueden ser estudiados y optimizados para una mejor finalización del proceso pero que no han sido objetos de este trabajo.

Finalmente se ha optado por realizar 4 dipings (Ilustración 27a) por modelo con el equipo ND-DC Dipcoater de Nadetech Innovations. Esta es una unidad automatizada de inmersión, empleada para técnicas de recubrimiento. Trabaja en conjunto con el software *ND-Dip Coating*, donde se establece la configuración de parámetros de inmersión (velocidad de inmersión, extracción, etc.), la cual se adjunta en la Ilustración 27c. Es importante mantener constantes dichos parámetros de manera que el proceso sea replicable en todos ellos y en futuros trabajos.

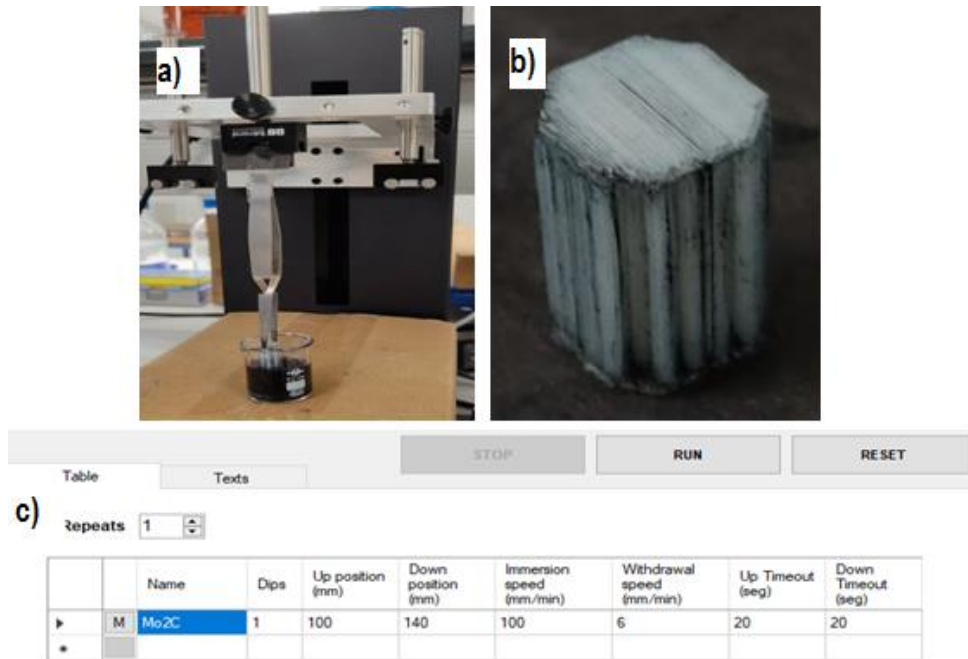


Ilustración 27: Ejecución del dip coating. (a) Impregnación (b) Modelo final impregnado con Mo₂C (c) Variables del dip-coating.

Se ha llevado a cabo dicha técnica para los tamaños de canales planteados (0,4 x 0,4 mm, 0,8 x 0,8 mm), y se han empleado dos disoluciones con diferentes catalizadores; Mo₂C (Ilustración 28) y SBA-15. Sin embargo, se ha observado que debido a la morfología y al gran tamaño de partículas (>10 μm) del SBA-15 comercial adquirido, el revestimiento ha sido menos homogéneo en comparación con el del Mo₂C, el cual se ha sintetizado de manera que se halla en nanopartículas de más sencilla adhesión.

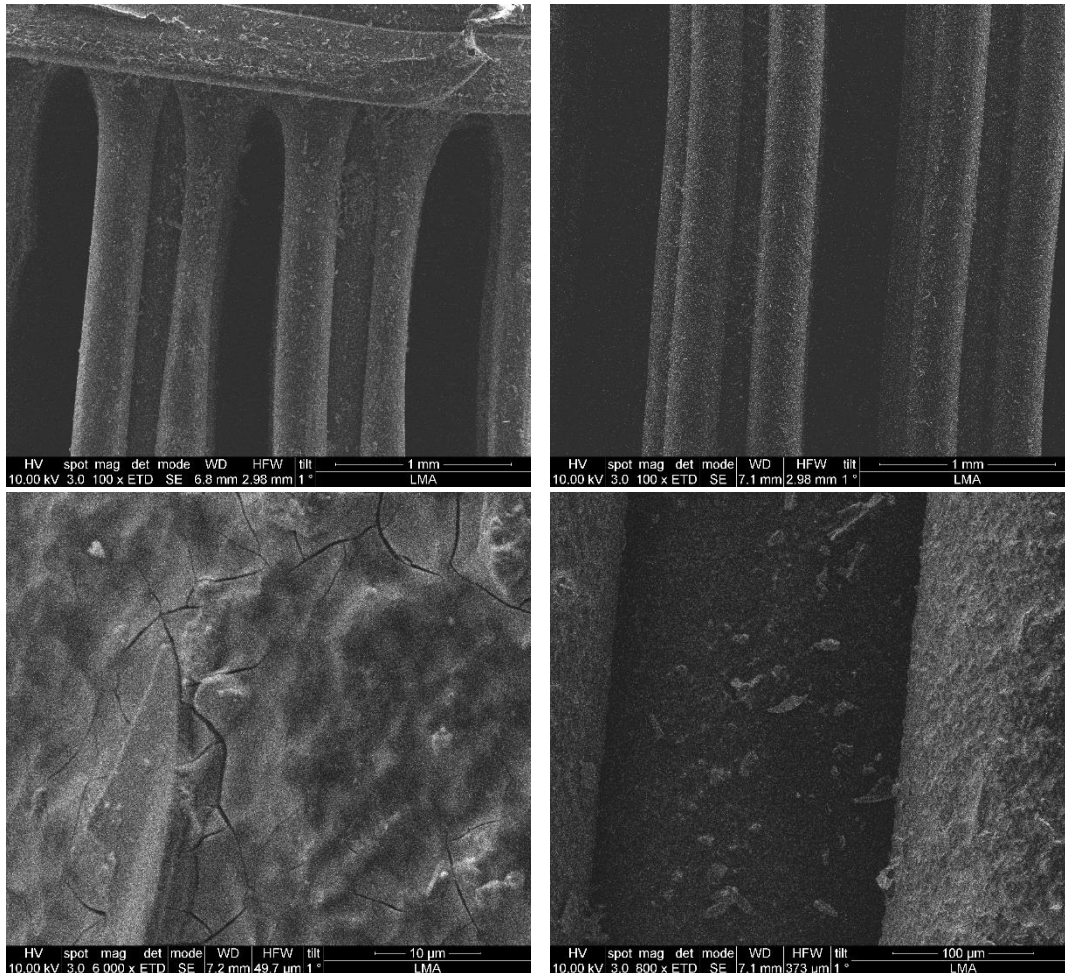


Ilustración 28: Molde de sacrificio de ABS tras $\times 4$ dipings. Deposición de Mo_2C en la superficie

4.4.4 Inmersión del modelo en PDMS y curado

Tras el revestimiento del molde con el catalizador, se procede a introducirlo en PDMS y curarlo. Puesto que el microrreactor debe contener la forma de la cámara donde irá introducido (de 10 mm de diámetro), se ha diseñado un recipiente cilíndrico (Anexos B – Plano N.º. 4) con las mismas dimensiones, donde se introducirá el modelo y posteriormente se verterá el PDMS (Ilustración 29a). Las dimensiones del recipiente diseñado deben de coincidir con las de la cámara de catalizador de la manera más precisa posible. Es por ello que se han llevado a cabo varias pruebas experimentales con diferentes tamaños de recipientes y se ha intentado contrarrestar la contracción del ABS al enfriarse, hasta que su tamaño final coincida con el requerido. Tras los ensayos se ha observado que un tamaño de 10,5 mm de diámetro (en el diseño), se aproxima a las dimensiones de la cámara al enfriarse.

Antes del curado, se desgasifica (Ilustración 29b) la silicona al vacío (20 mm Hg) evitando la retención de burbujas de aire entre los canales, lo que supondría la generación de perforaciones en las zonas teóricamente macizas del microrreactor tras el curado.

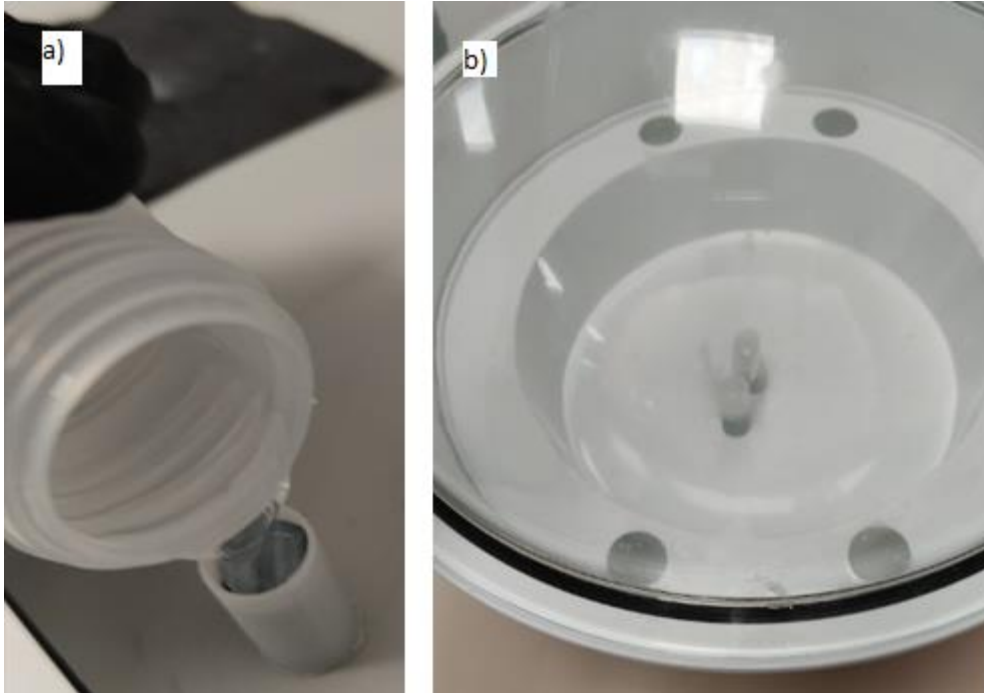


Ilustración 29: (a) Moldes introducidos en el recipiente y vertido de PDMS (b) Desgasificación del PDMS.

El curado se realiza a 75°C. El tiempo del mismo es un parámetro relevante en la calidad final del reactor. Si el PDMS está parcialmente curado, los canales pueden bloquearse, pero si se cura durante un largo periodo de tiempo, la silicona puede endurecerse y posteriormente agrietarse. Tras varias verificaciones y para las cantidades de PDMS contenidas en el reactor trabajado, se vio que 8 minutos a 75°C fueron las condiciones más favorables.

4.4.5 Disolución del molde de sacrificio en acetona

Después del curado, se eliminan los restos de silicona para dejar los dos extremos de todos los canales expuestos y se introduce en acetona por 24h a 30°C. La acetona disuelve el polímero, aunque por las pequeñas dimensiones de los canales es necesario realizar un enjuague final mediante inyección con aguja para liberar completamente los conductos.

Para eliminar los restos de acetona se introduce el microrreactor en etanol durante 2h, se seca con aire a presión y se da por finalizada la fabricación (Ilustración 30). Los procedimientos estudiados a lo largo de este apartado, se han de efectuar cuidadosamente y de manera similar para que la fabricación sea lo más replicable y afinada posible. Hasta la obtención de un protocolo como el descrito, se hicieron múltiples pruebas donde, por diversos motivos (p.ej. mala disolución del molde de ABS, lo que dejaba restos o canales taponados (Ilustración 31); burbujas de aire contenidas en el PDMS por una mala desgasificación, lo que hace más frágil y delicado el microrreactor; un curado excesivo o escaso del PDMS, etc.), no se lograban los resultados esperados.



Ilustración 30: Microrreactores de PDMS, con canales de 0,8x0,8 mm, impregnados en Mo₂C

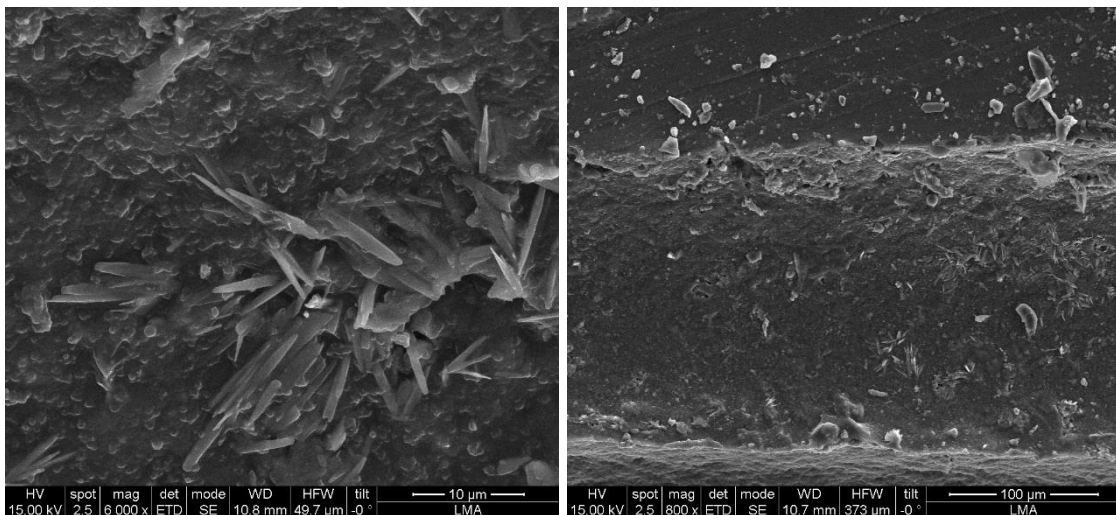


Ilustración 31: Restos de ABS no disueltos en uno de los canales. Imagen obtenida del SEM

4.4.6 Montaje

De manera previa al montaje, se estimó en función de las dimensiones (50 mm de longitud de cámara y 15 mm de longitud de microrreactor) que podían caber tres microrreactores en la cámara de catalizador. Sin embargo, se observó que el equipo contenía un termopar de 10 mm instalado en dicha cámara, por lo que únicamente se pudieron montar dos dispositivos en ella. Entre monolito y monolito, es aconsejable colocar lana de vidrio en abundancia, para favorecer la redistribución del solvente y evitar que existan canales preferenciales.

El montaje se realizó de manera correcta (Ilustración 32), verificando que las dimensiones definidas del reactor ajustaban correctamente a la cámara de catalizador. Los diámetros coincidían de manera que los monolitos de silicona quedaban inmóviles, y conseguían sellar el posible hueco entre el microrreactor y la cámara de catalizador, evitando que se colase solvente por vías que no fuesen los canales impregnados.



Ilustración 32: (a) Cámara con el microrreactor acoplado (b) Vista transversal de la cámara

4.5 Cálculos y resultados

En este apartado se procede a analizar el resultado final de la fabricación de los microrreactores, así como el cálculo de catalizador impregnado en ellos y una evaluación de rendimiento.

Los reactores microestructurados de PDMS se han conseguido elaborar adecuadamente mediante la impresión de los microcanales en 3D y su posterior disolución. Analizando la formación de los canales mediante las imágenes obtenidas del microscopio, se observa que los de tamaño 0,8 x 0,8 mm (Ilustración 33) se han fabricado de manera más adecuada, tal y como se preveía estudiando visualmente los resultados de la impresión de los machos.

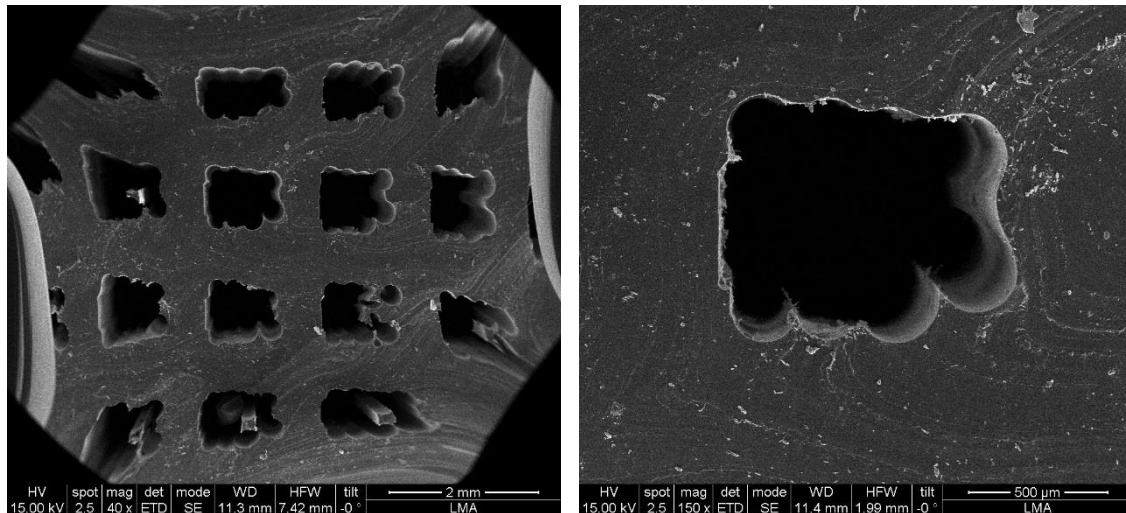


Ilustración 33: Sección transversal del canal 0,8 x 0,8 mm mediante SEM.

En los reactores de canales de 0,4 x 0,4 mm, sin embargo, se observa cómo ni si quiera se ha llegado a formar la sección transversal que forma el canal. En las imágenes (Ilustración 34) se ve como los filamentos no se han llegado a unir, dando lugar a la generación de dos canales independientes de menor tamaño del diseñado. Pese a intentar mejorar la resolución de impresión mediante el cambio de parámetros en Ultimaker Cura, no se ha conseguido perfeccionarla. La solución más viable para trabajar con estas dimensiones podría ser la sustitución de boquilla extrusora por una de menor diámetro (0,25 mm), lo cual afinaría la precisión de deposición.

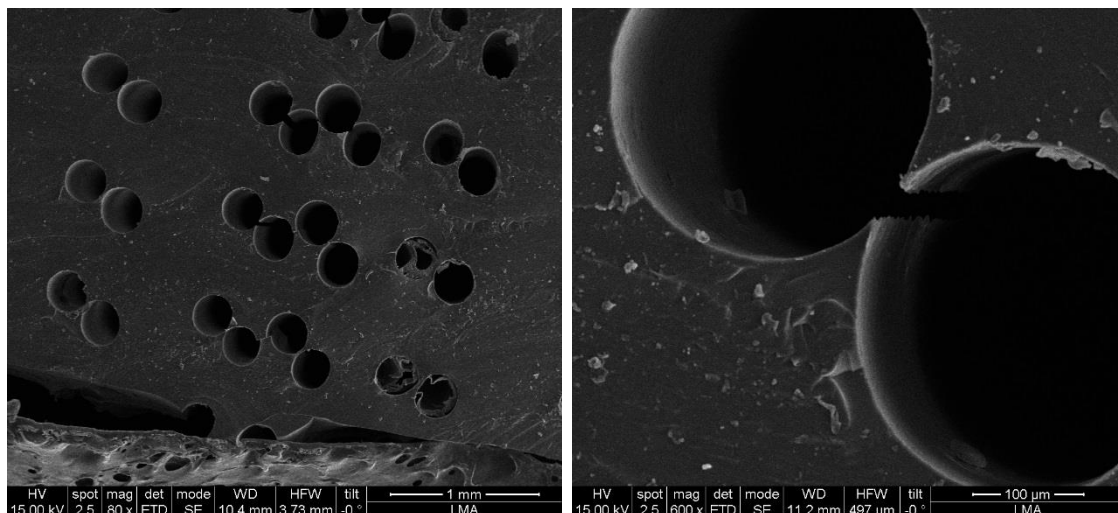


Ilustración 34: Sección del canal 0,4 x 0,4 mediante SEM

En cuanto a la calidad del revestimiento de los canales, se ha observado una gran diferencia entre la adhesión presentada por el carburo de molibdeno (Ilustración 35-37) y por la SBA-15 (Ilustración 38-41). En los canales revestidos de Mo_2C , se ha observado una mejor adhesión y más homogénea, formando capas de espesor algo variables, pero bastante constantes. Sin embargo, en los canales revestidos con la SBA-15, se ha observado un reparto de catalizador por zonas poco constantes y no homogéneo. Tal y como se preveía tras el proceso del dip-coating, la diferencia de tamaño de partículas respecto del Mo_2C y la morfología de las mismas, ha impedido que el catalizador se deposite correctamente sobre el molde de sacrificio, lo que repercute directamente en la calidad de revestimiento de los microcanales.

Imágenes del SEM de canales revestidos de Mo_2C

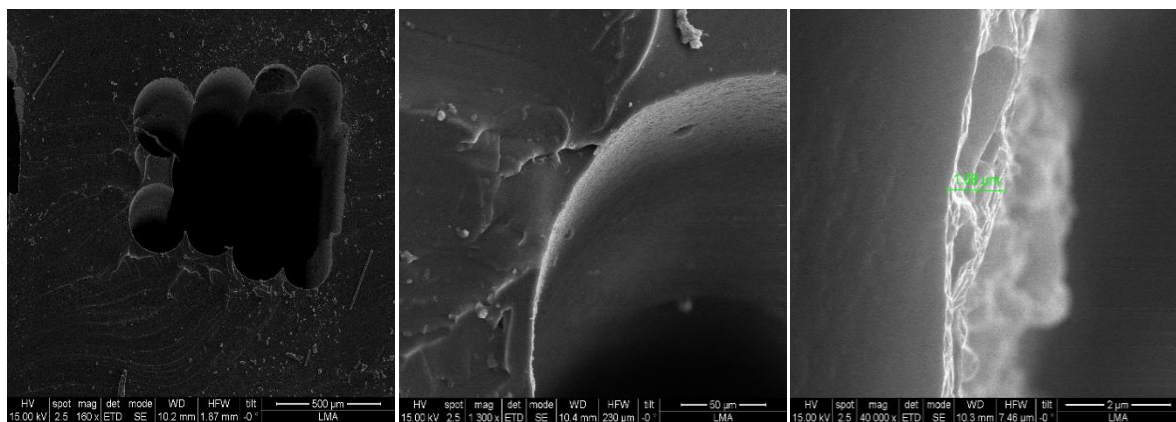


Ilustración 35: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido de Mo_2C . Procedimiento con la superficie del molde tratada con plasma

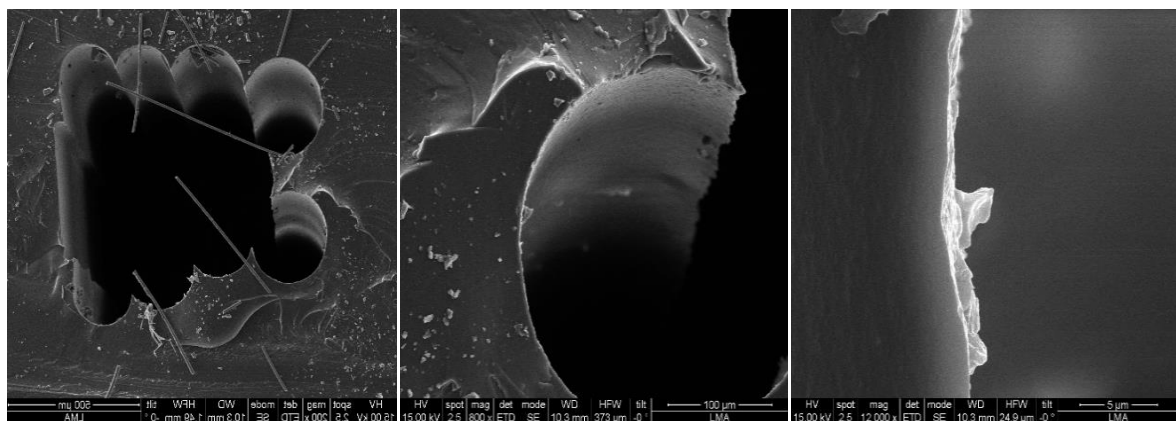


Ilustración 36: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con Mo_2C . Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH

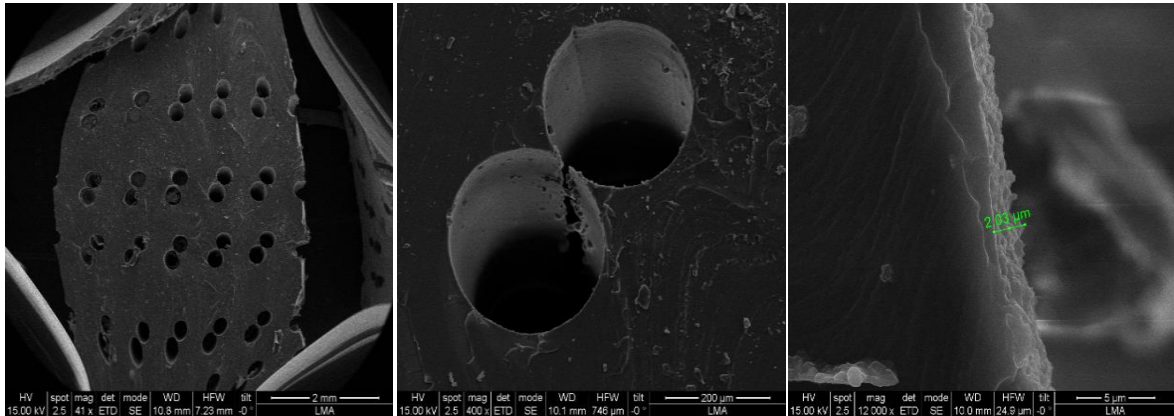


Ilustración 38: Canales 0,4 x 0,4 revestidos con Mo₂C. Filamentos parcialmente fusionados (plasma)

Imágenes del SEM de canales revestidos de SBA-15

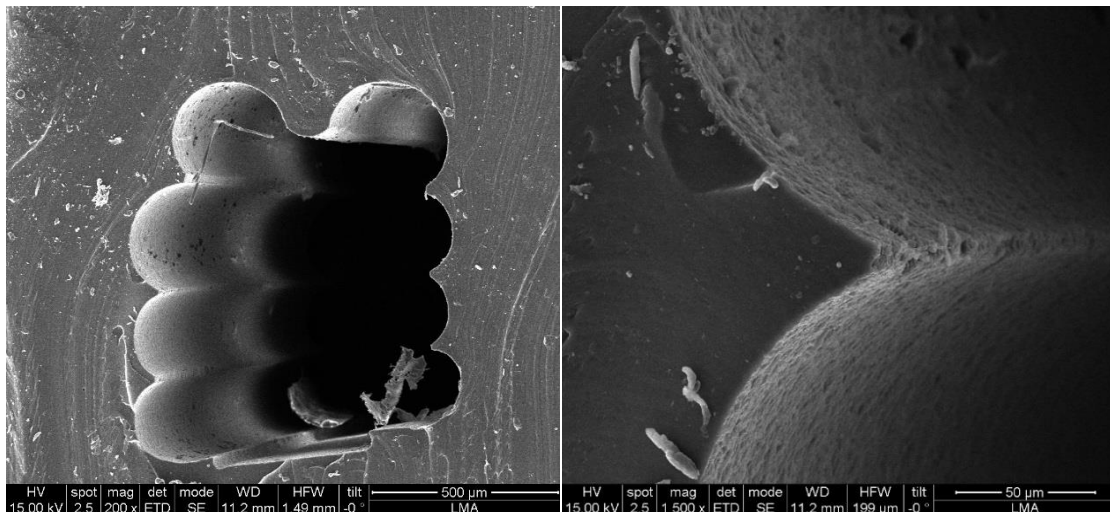


Ilustración 37: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con SBA-15. Procedimiento con la superficie del molde tratada con plasma

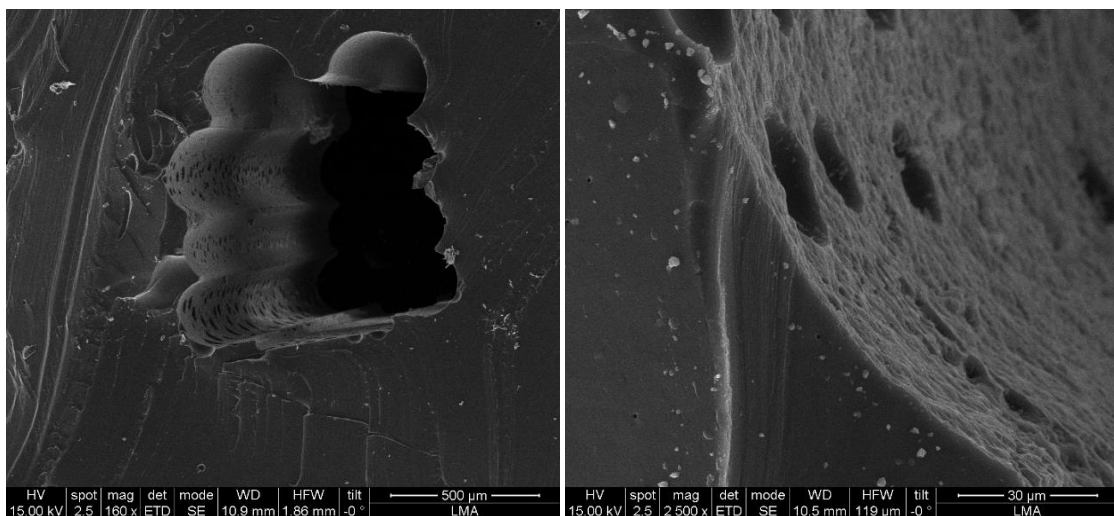


Ilustración 39: Canal 0,8 x 0,8 mm revestido con SBA-15. Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH

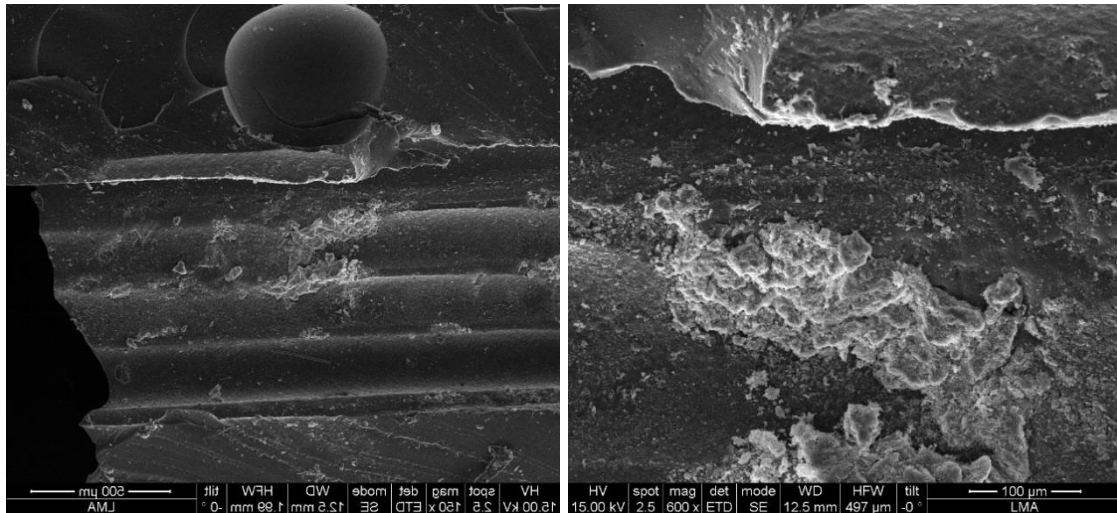


Ilustración 40: Vista longitudinal del canal de 0,8 x 0,8 y deposiciones de SBA-15 (plasma)

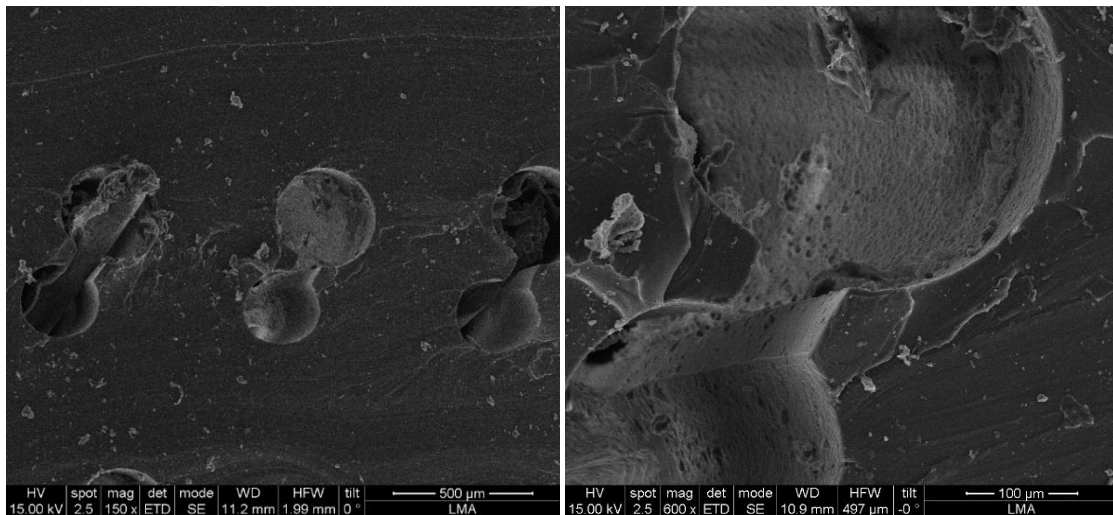


Ilustración 41: Canal 0,4 x 0,4 mm revestidos con SBA-15. Filamentos parcialmente fusionados

4.5.1 Cantidad de catalizador contenido tras los diping

Conociendo el espesor de capa de los canales mediante las fotos obtenidas del SEM (adjuntas en el apartado 4.4.3), se puede calcular la cantidad de catalizador en función del número y dimensiones de los canales, suponiendo un reparto homogéneo y uniforme en todos los conductos. En el caso del carburo de molibdeno, se ha observado que el modelo que mejor adhesión de catalizador presenta es el de los canales de 0,8 x 0,8 mm tras cuatro dipings. En el resto de los machos analizados también se observa adhesión de catalizador a la superficie. Extrayendo una medida representativa de las imágenes microscópicas, se observa que el espesor de catalizador adherido es de 1,03 μm (Ilustración 35).

A partir de las imágenes mostradas y de las propiedades del catalizador empleado (Tabla 9), se procede a calcular la masa del mismo en función del volumen de catalizador contenido (en este caso Mo_2C) y su densidad.

Tabla 9: Propiedades del carburo de molibdeno. Fuente: ACS Materials

Molybdenum Carbide Mo_2C Properties (Theoretical)	
Compound Formula	CMo_2
Molecular Weight	203.89
Appearance	gray powder
Melting Point	2690 °C (4874 °F)
Boiling Point	N/A
Density	9.18 g/cm^3

$$\text{Superficie total} = 0,08 \text{ cm} * 1,5 \text{ cm} * 4 \text{ caras} * 32 \text{ canales} = 15,36 \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen}_{\text{Mo}_2\text{C}} = \text{Espesor de capa} * \text{Superficie total}$$

$$\text{Volumen}_{\text{Mo}_2\text{C}} = 1,03 * 10^{-4} \text{ cm} * 15,36 \text{ cm}^2 = 0,001582 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{Mo}_2\text{C}} = \rho_{\text{Mo}_2\text{C}} * \text{Volumen}_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

$$m_{\text{Mo}_2\text{C}} = 9,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 0,001582 \text{ cm}^3 = 0,014464 \text{ g} = 14,46 \text{ mg de Mo}_2\text{C}$$

Se observa que la cantidad estimada para un solo microrreactor, es de $\frac{1}{4}$ parte de la cantidad total de catalizador hallada en la disolución. Esto nos indica que la hipótesis del reparto homogéneo no es correcta, ya que con el mismo gel se han conseguido efectuar múltiples revestimientos en serie (más de 8) consiguiendo formar capas adecuadas de catalizador.

Es por ello que se ha planteado otro método de cálculo de la masa contenida. Se ha realizado mediante la diferencia de peso entre el modelo sin impregnar y el modelo impregnado tras cuatro ciclos de dip-coating. En este caso se supone que toda la cantidad de material adherido al macho, se quedará inmovilizado en el PDMS tras la disolución del andamio.

$$m_{Mo2C} = m_{\text{modelo tras el diping}} - m_{\text{modelo antes del diping}}$$

$$m_{Mo2C} = 485,3 \text{ mg} - 480,7 \text{ mg} = 4,6 \text{ mg de Mo2C}$$

Aplicando el cálculo de cantidad de molibdeno dado por la diferencia de peso, se ha aprovechado para pesar el modelo tras un número determinado de impregnaciones (desde 1 hasta 5), para poder establecer una tendencia (Ilustración 42) de la cantidad de catalizador adherida, únicamente en función del número de dipings. Esto agilizaría la estimación de cantidad de catalizar contenido en futuros trabajos con este microrreactor. Para el estudio, se han realizado 5 ciclos de dipings a dos modelos de microcanales idénticos, y se ha medido la diferencia de masa tras cada impregnación entre el modelo sin recubrimiento (480,6 y 473,7 mg respectivamente) y el recubierto. La variación de peso coincidirá con la cantidad de catalizador adherido, por lo que $\Delta m = m_{Mo2C}$. Se ha calculado la media de dicha de diferencia y se ha definido la línea de tendencia con los valores medios. Las barras de error se han dimensionado según la desviación estándar de los dos datos obtenidos (Tabla 10).

Tabla 10: Valores del ensayo de cantidad de catalizador adherido por número de dipings

Nº. Dipings	1	2	3	4	5
Masa molde 1 (mg)	483,2	483,6	484,3	485,2	485,9
$\Delta m1$ (mg)	2,6	3	3,7	4,6	5,3
Masa molde 2 (mg)	476,2	476,9	477	477,4	477,7
$\Delta m2$ (mg)	2,5	3,2	3,3	3,7	4
Media Δm (mg)	2,55	3,1	3,5	4,15	4,65
Desv. Estándar (%)	0,035355	0,070711	0,141421	0,318198	0,459619

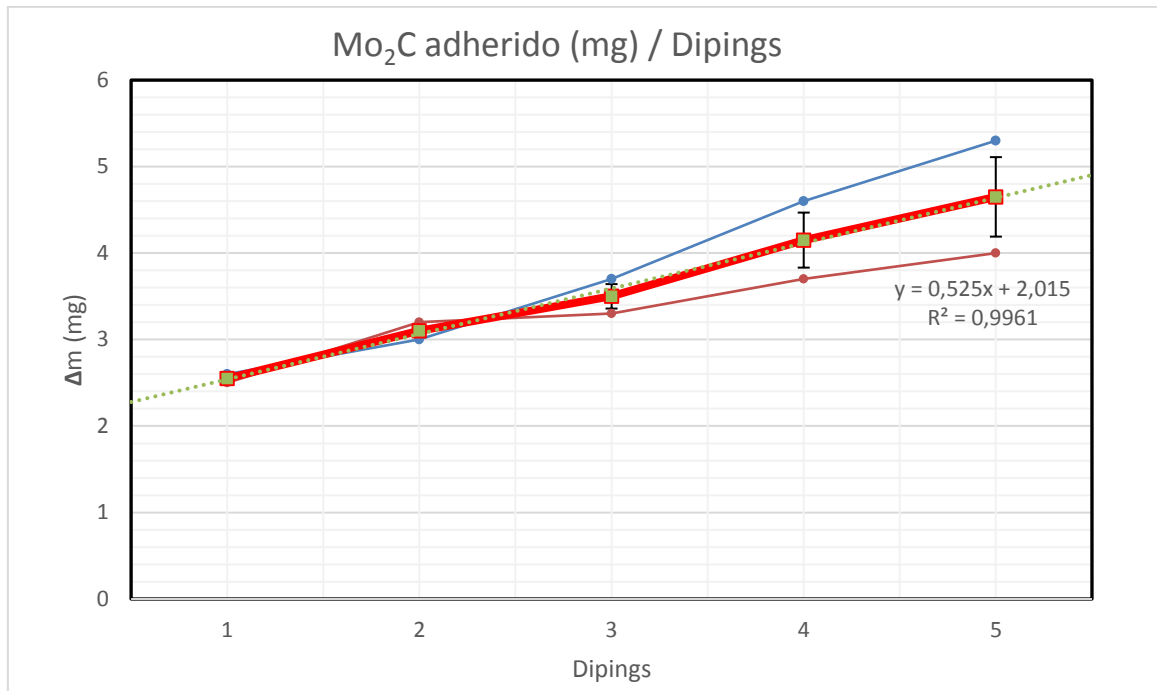


Ilustración 42: Gráfica y tendencia de cantidad de catalizador adherido por diping

Respecto a las imágenes analizadas tras los dipings de los modelos en SBA-15, se ha observado tan solo el modelo de 0,8 x 0,8 mm presenta una adhesión adecuada tras ocho dipings. Aun así, se ha duplicado la cantidad inmersiones realizadas y tampoco presenta una mejora de revestimiento considerable respecto al carburo de molibdeno. En el resto de microrreactores el reparto de catalizador ha sido irregular y escaso. Esto se debe a la estructura porosa que posee el catalizador, la cual no permite la correcta adhesión de la capa de revestimiento sobre el modelo de ABS.

4.5.2 Evaluación del rendimiento

El reactor se estudió en cinco usos empleando como solvente etanol a 195°C. Se montaron dos microrreactores en la cámara de catalizador, por lo que la masa de carburo de molibdeno empleada fue de 9,2 mg. Los resultados del rendimiento obtenido se observan en la Tabla 11.

Tabla 11: Actividad del catalizador en los microrreactores

Nº. de estudio	Rendimiento (%)
1	26
2	15
3	10
4	10
5	10

Tras los primeros usos se observó que el producto final, en el fluido donde se encuentran los monómeros, contenía restos de plástico (probablemente ABS), provenientes de una mala disolución del molde en acetona a la hora de liberar los conductos. Para ensayos futuros, se fabricaron una serie extra de microrreactores siguiendo el procedimiento adjunto en el trabajo, pero con una limpieza más exhaustiva del molde.

Se observa un rendimiento inicial del 26%, que desciende tras cada uso hasta estabilizarse en 10%, lo que implica que el rendimiento medio del catalizador en el nuevo reactor es del 14,2 %. El rendimiento medio de la reacción sin la utilización de los microrreactores era del 22,5 % (el catalizador se introduce en lecho fijo), sin embargo, estos valores se consiguen con una masa de catalizador empleada de 300 mg de Mo_2C . Se calcula el rendimiento otorgado por gramo en las dos configuraciones (con y sin microrreactor):

$$\eta_{\text{lecho fijo}} = \frac{22,5 \text{ \%}}{300 \text{ mg}} = 0,075 \text{ \%}/\text{mg}$$

$$\eta_{\text{microrreactor}} = \frac{14,2 \text{ \%}}{9,2 \text{ mg}} = 1,54 \text{ \%}/\text{mg}$$

La configuración con los microrreactores instalados, presenta un rendimiento por gramo de catalizador consumido durante el proceso 20 veces mayor en comparación con la inicial. La desactivación del catalizador observada del 26% al 10% en los microrreactores, puede deberse a pérdida del catalizador o a la obturación/colapso de alguno de los canales. Aún y todo, la principal conclusión del estudio es la mejora de eficiencia de la configuración con microrreactores, y la posibilidad de fabricación de este tipo de dispositivos para las operaciones de despolimerización de la lignina.

4.6 Planificación y materiales empleados

En el apartado actual se realiza una estimación temporal del proceso de fabricación definido anteriormente mediante el diagrama de Gantt (Tabla 12), además de recoger un listado con los materiales necesarios para ello.

Tabla 12: Diagrama de Gantt de la fabricación de los microrreactores de PDMS

Nombre de la tarea	Hora de inicio	Hora de finalización																																
			1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h	13h	14h	15h	16h	17h	18h	19h	20h	21h	22h	23h	24h	25h	26h	27h	28h	29h	30h	31h	32h
Estudio y planteamiento del diseño	0	3	█																															
Realización del modelo 3D	2	5	█			█																												
Impresión del modelo	6	7	█		█																													
Funcionalización de la superficie con plasma	8	9	█		█																													
Dip-coating	10	11	█																															
Inmersión del molde en PDMS y curado	12	12	█																															
Disolución del molde en acetona	13	33	█																															
Montaje	34	34	█																															



Se han distribuido las tareas definidas a lo largo del proyecto y se han cuantificado temporalmente, dando como resultado un tiempo medio de fabricación de 34h. Esta estimación puede servir de dato orientativo en caso de futuras solicitudes de microrreactores o modificaciones a realizar.

Los materiales y medios empleados (Tabla 13) han sido puestos a disposición por parte del laboratorio del INAMAT² y no ha sido necesario adquirir de manera externa ningún recurso de más.

Tabla 13: Materiales y medios empleados en la fabricación de microrreactores de PDMS

Material	Cantidad
Bobina de filamento de ABS	5-6 g impresos en total
PDMS	800-900 mg por cada microrreactor
Generador de alta frecuencia BD-20A Electrotechnic Products	1
Bomba de vacío Laboport N840	1
Estufa JP Selecta Digitronic TFT	1

5 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL REACTOR BATCH TIPO CESTA

Aunque los sistemas en continuo son los más adecuados para una operación industrial y de escalabilidad, los sistemas en discontinuo o batch son ampliamente utilizados para determinar propiedades cinéticas y estudios a escala de laboratorio. En este apartado se plantea el diseño y fabricación de un reactor de despolimerización de lignina en batch, que incluya una cesta de catalizador con orificios dimensionados en función del tamaño de pellet de catalizador empleado. Evitando la mezcla de biomasa y catalizador se pueden efectuar de manera más sencilla recuperaciones de los compuestos o pruebas de caracterización.

5.1 Condiciones del reactor tipo cesta

Los requisitos previos son:

- Temperatura de reacción máxima: 200°C-250°C.
- Medidas del equipo (Ilustración 43): el reactor debe sustituir una hélice montada en un eje de 5 mm de diámetro con un tornillo M3. El diámetro del reactor debe de ser similar al de la hélice (35 mm) para evitar roces con el termopar ubicado al lado.

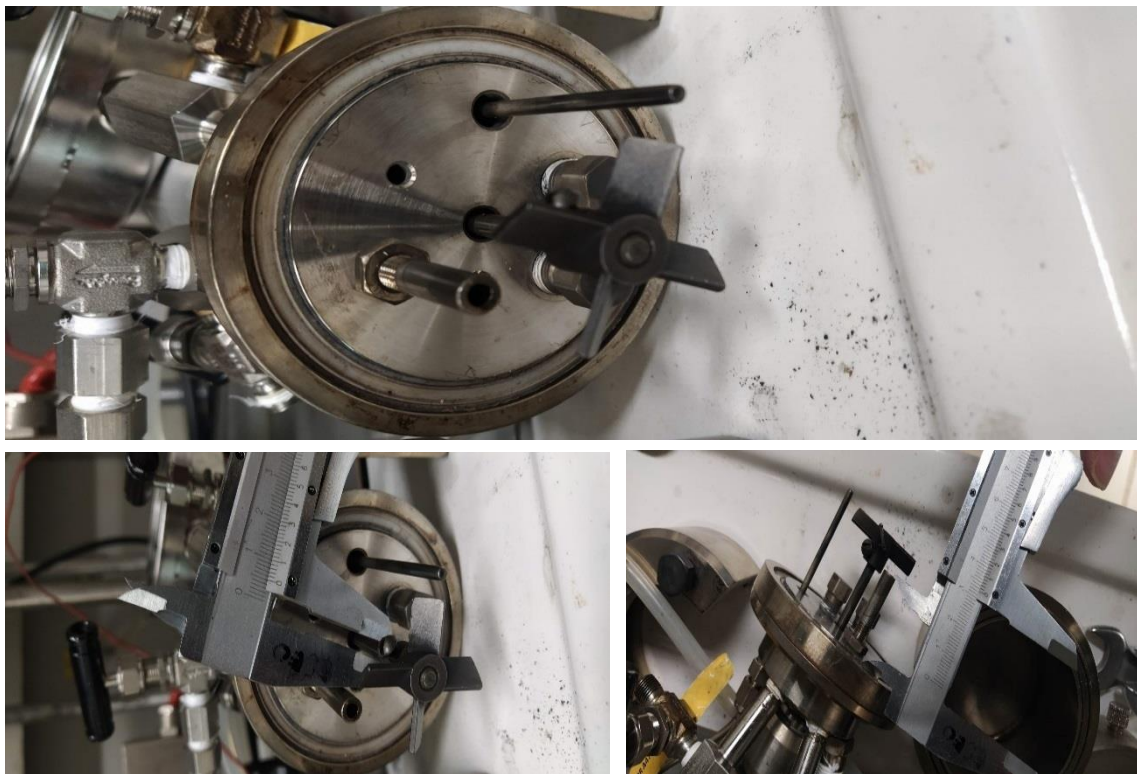


Ilustración 43: Dimensiones del eje de acoplamiento

- Catalizador a contener: Carburo de molibdeno (Mo_2C).
- Presión de trabajo: 20 bares.

5.2 Planteamiento del diseño

Los criterios más relevantes en el planteamiento del diseño fueron las dimensiones donde se montará el reactor y la elección material de fabricación. En este proceso, debido a que el elemento es rotatorio y no estático, el material a utilizar debe de ser resistente, por lo que el PDMS quedó descartado ya que al ser una silicona blanda se deterioraría en la rotación. Es por ello que este reactor debe de ser impreso directamente en 3D. La búsqueda de un material polimérico e imprimible que soporte las condiciones de reacción (adjuntas en el apartado 5.1), ha llevado a que la impresión del modelo no se pueda realizar en el equipo del laboratorio de impresión FFF, ya que los materiales extruibles que mejor soportan la temperatura, como son poliamidas reforzadas con fibra de vidrio o carbono, no superan los 150-180°C de temperatura máxima de trabajo.

Como se ha visto en el apartado 2.4.1, existen técnicas de impresión 3D de sinterizado laser de metales que darían lugar a prototipos en metal. Actualmente, estas técnicas siguen siendo difícilmente accesibles, por lo que se optó por realizar esta impresión mediante estereolitografía (SLA) en resina epoxi de alta resistencia. La impresión se externalizó y se llevó a cabo en la empresa Wehl-Partner Advanced Manufacturing (Berriáin, Navarra). La resina empleada ha sido SOMOS PERFORM, con un tratamiento de postprocesado para eliminar los radicales superficiales que aumentaría la temperatura máxima de trabajo a 260°C-

Para el dimensionamiento de los orificios que formarán la rejilla de la cesta, se deben de predimensionar los pellets de catalizador. El carburo de molibdeno se encuentra en forma nanométrica, por lo que finalmente se ha decidido emplear pellets de óxido de titanio (TiO_2) de 1/8 de pulgada (será el tamaño máximo de la rejilla) en los cuales se impregnará el catalizador requerido. El reactor deberá tener incluido aletas para agitar la biomasa y solventes durante la reacción.

5.3 Realización del diseño

Antes de encargar la impresión a la empresa externa, se plantearon diferentes prototipos de reactor (mayormente en función de la ubicación y número de aletas) y se imprimieron en ABS para asegurar el montaje. Se planteó un primer diseño con las aletas ubicadas en la parte inferior a la cesta (Ilustración 44a). Sin embargo, se fue modificando el modelo hasta incluir las aletas en la parte exterior de la propia cesta (Ilustración 44b), por disminuir la altura de reactor, la cantidad de material empleado y por facilitar el montaje. También se disminuyó la altura de la cesta, puesto que la para la cantidad de catalizador que se iba a utilizar no era necesario un volumen tan elevado.

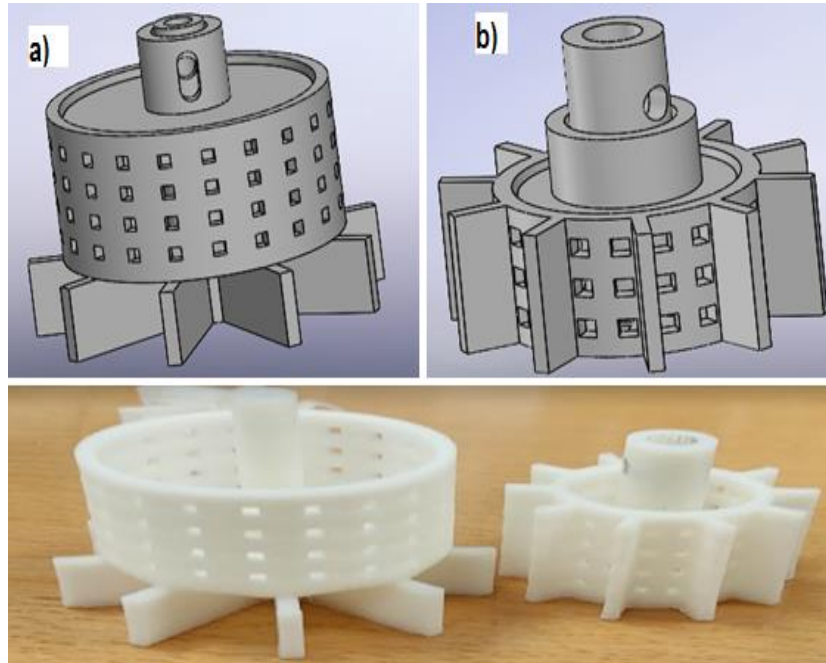


Ilustración 44: Diseños e impresión de dos prototipos de reactores tipo cesta

El reactor consta de dos piezas; la inferior o cesta (es la que contiene los pellets) y la superior o tapa. Esta última se fija mediante un tornillo; bien roscándola junto a la cesta inferior (Ilustración 44a), o bien sin roscarla, únicamente limitándole el desplazamiento vertical (Ilustración 44b). La elaboración de roscas mediante impresión 3D puede resultar costosa en las dimensiones en las que se trabaja, por lo que se ha decidido diseñar un agujero pasante de 3 mm, y generar la rosca manualmente.

5.4 Fabricación del reactor

El modelo se ha fabricado mediante técnicas de impresión 3D, al igual que los microrreactores comentados anteriormente en el documento. Se han empleado los mismos softwares: SolidWorks para la realización del diseño y Ultimaker Cura para la impresión.

5.4.1 Impresión

Se imprimieron y probaron el montaje de varios reactores (Ilustración 45).



Ilustración 45: Evolución de los prototipos impresos

Durante esta fase se ha observado experimentalmente que, para asegurar el montaje de la tapa con la parte cilíndrica de la cesta, y del propio reactor con el eje giratorio, los diámetros deben de tener una diferencia mínima de 0,8 mm (p.ej. eje de 35 mm entraría en un agujero de 43 mm). Sin embargo, en la impresión por encargo mediante estereolitografía se disminuyeron dichas diferencias a 0,5 mm, puesto que el método de fabricación es más preciso y permite ajustar mejor las tolerancias.

5.4.2 Impregnación de los pellets contenidos en la cesta

Idealmente, los pellets contenidos en la cesta de catalizador serían del compuesto requerido (Mo_2C). Al no obtener medios para la obtención o fabricación de los mismos, se ha realizado una impregnación del catalizador mencionada en pellets de titanio. Se ha calculado experimentalmente la cantidad de pellets que entran dentro de la cesta, y con ellos se ha procedido a la impregnación. La técnica de impregnación trata de revestir los pellets con una disolución (Ilustración 46a) preparada de:

- 33,5 mg de Mo_2C .
- 11 ml de isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).
- 2 ml de 1,2-propanodiol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)

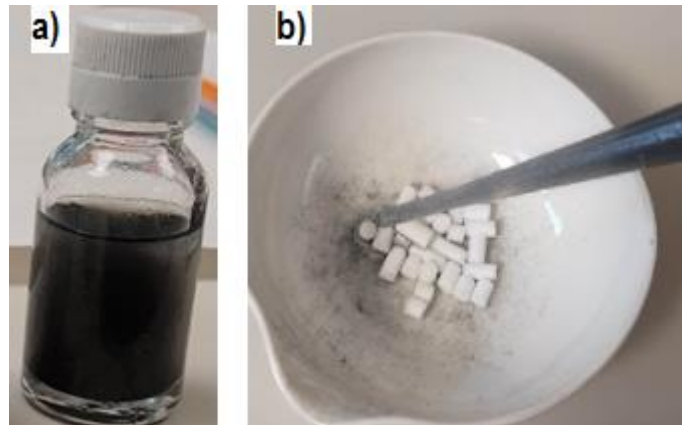


Ilustración 46: Disolución precursora de carburo de molibdeno (b) Proceso de impregnación de pellets.

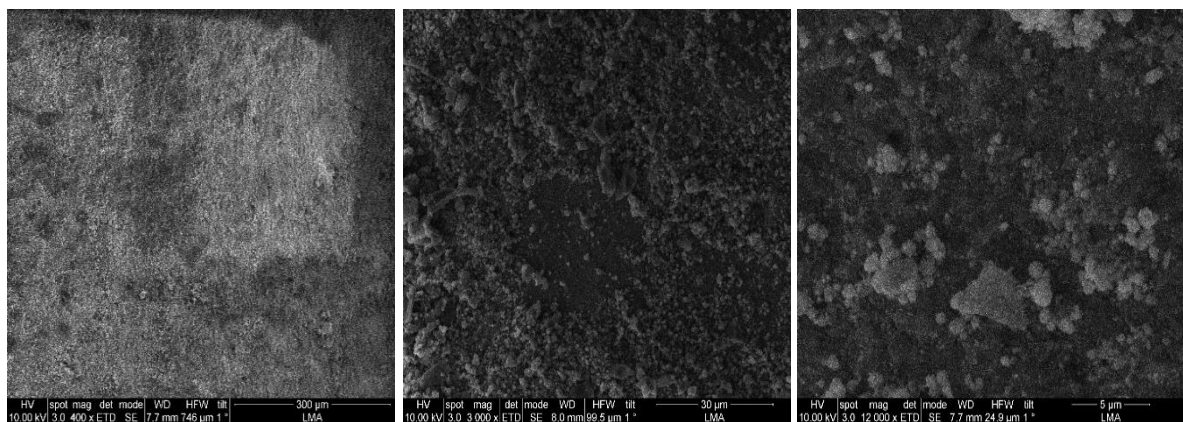


Ilustración 47: Deposición de Mo_2C sobre la superficie de los pellets de TiO_2

5.4.3 Preparación y montaje del reactor

Para evitar la generación de finos por los choques y movimientos de los pellets, se ha colocado en la parte interior de la cesta (mayormente en la parte inferior y la superior), una capa de lana de cuarzo (Ilustración 48a) para amortiguar los movimientos bruscos causados por la agitación.

Tras la preparación de la cesta, se coloca la tapa, y se atornilla al eje donde va montado (Ilustración 48b). El momento crítico del montaje es la unión del reactor-eje mediante el tornillo. Al estar el tornillo compuesto por un material metálico y el reactor por uno polimérico, se ha de tener cuidado al roscar el reactor, puesto que si se ejerce un par elevado el material blando se deforma y se deteriora la rosca. Con el reactor batch acoplado al eje, para realizar los ensayos quedaría ubicar el recipiente metálico con la biomasa y el alcohol contenido alrededor del eje y termopares, y sellarlo correctamente, colocando los anillos de seguridad requeridos.

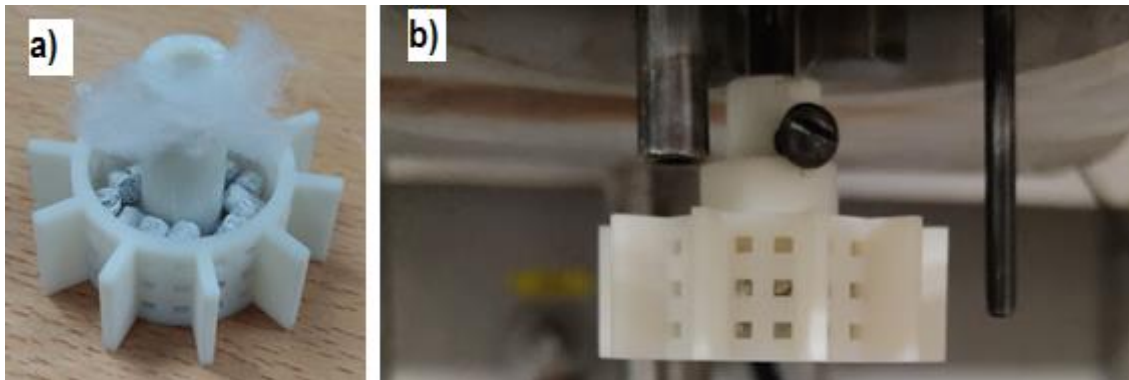


Ilustración 48: (a) Preparación de los pellets impregnados envueltos en lana (b) Reactor final acoplado al eje

5.5 Cálculos y resultados

La impresión del reactor mediante SLA, ha resultado en la correcta fabricación de los modelos diseñados (tanto cesta como tapa) con una alta resolución. El montaje y la generación de la rosca se ha llevado a cabo sin problemas. En este caso, no contamos con la evaluación del rendimiento químico del catalizador puesto que el departamento responsable no la ha efectuado a fecha de entrega del trabajo. Aun así, se ha procedido a estimar la masa de catalizador contenido en los pellets impregnados al igual que en los microrreactores.

5.5.1 Catalizador impregnado en los pellets

El catalizador se encuentra en los pellets impregnados contenidos en la cesta del reactor. Para la impregnación se preparó una disolución conocida (33,5 mg Mo_2C , 11 ml de isopropanol y 2 ml de propadieno), de la cual se puede calcular su molaridad.

$$M = \frac{\text{moles Mo}_2\text{C}}{\text{Volumen disolución}} = \frac{\frac{33,5 \text{ mg}}{203890 \frac{\text{mg}}{\text{mol}}}}{0,013 \text{ l}} = 12,6387 * 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}_2\text{C}}{\text{l}}$$

Para la impregnación de los pellets se realizaron 7 series de deposición, con volúmenes de disolución indicados en la Tabla 14.

Tabla 14: Volumen de disolución empleado en las impregnaciones de pellets

N.º de impregnación	Volumen de disolución empleado (ml)
1	0,11
2	0,11
3	0,10
4	0,12
5	0,12
6	0,12
7	0,14
TOTAL	0,82

Suponiendo que la totalidad del volumen de disolución ha quedado impregnado en los pellets, la cantidad de catalizador que poseen sería de:

$$\text{Moles}_{\text{Mo}_2\text{C}} = 12,6387 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 0,00082 \text{ l} = 10,3637 * 10^{-6} \text{ moles Mo}_2\text{C}$$

$$m_{\text{Mo}_2\text{C}} = 10,3637 * 10^{-6} \text{ mol} * 203890 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} = 2,1130 \text{ mg de Mo}_2\text{C}$$

5.5.2 Evaluación de resistencia

El reactor se ha probado en dos ensayos para comprobar su resistencia a las condiciones de reacción (190°C y 20 bares de presión). El equipo ha sido montado únicamente con etanol (sin serrín), se ha presurizado, calentado, y se ha activado el motor que hace girar el eje donde va acoplado el reactor batch.

Inicialmente, se probó durante 15 minutos a una temperatura de 115°C y 20 bares (Ilustración 49a y b). Tras el primer ensayo, el reactor no presentó ningún tipo de deformación ni fisura (Ilustración 49c), conservando su forma inicial y manteniéndose unido al eje girando solidariamente con él.



Ilustración 49: (a y b) Reactor sellado y presurizado. (c) Reactor tras el primer ensayo

En el segundo ensayo, se elevó la temperatura a las condiciones de reacción habituales (190°C), manteniendo la presión a 20 bares, por un tiempo de 30 minutos (Ilustración 50a). Tras la conclusión de este ensayo, se observó al desmontar el recipiente metálico que la rosca del polímero cedió, siendo incapaz el reactor de mantenerse unido al eje (Ilustración 50b), y por tanto no agitando la mezcla. Sin embargo, exceptuando la zona roscada, el reactor no presentó ninguna alteración respecto a su forma inicial, así como los pellets impregnados de catalizador, que también conservaron su forma y no se deterioraron generando finos (Ilustración 50c). Queda pendiente, de cara a futuros ensayos, plantear una unión que no implique el roscado de tornillo metálico-polímero, tales como una abrazadera, o encamisado del eje y encaje por apriete.

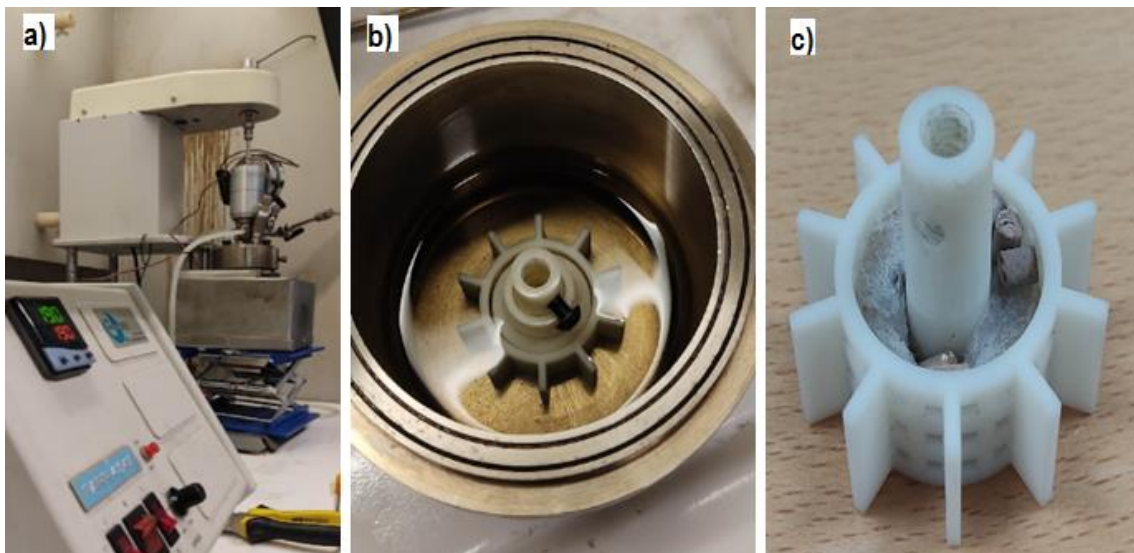


Ilustración 50: (a) Reactor sellado y presurizado. (b) Reactor con la rosca cedida. (c) Pellets tras el ensayo

5.6 Planificación y materiales empleados

Al igual que en la fabricación de los reactores de PDMS, se han dividido las tareas y se ha efectuado una estimación temporal de lo que costaría realizar nuevos reactores o futuras modificaciones.

Tabla 15: Diagrama de Gantt de la fabricación del reactor de batch

Nombre de la tarea	Hora de inicio	Hora de finalización																																	
			1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h	13h	14h	15h	16h	17h	18h	19h	20h	21h	22h	23h	24h	25h	26h	27h	28h	29h	30h	31h		
Estudio y planteamiento del diseño	0	3	█	█	█																														
Realización del modelo 3D	2	6		█	█	█	█	█																											
Impresión del modelo (externa)	6	30																																	
Impregnación de pellets	6	7																																	
Montaje	30	31																																	

En este caso, al externalizar la impresión se ha estimado un tiempo total de 31h, en función de la demora de la empresa encargada de la impresión. Los materiales requeridos para la fabricación de este tipo de reactor se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16: Materiales y medios empleados en la fabricación del reactor de batch

Material	Cantidad
Pellets de óxido de titanio	300-315 mg
Lana de vidrio	20-30 g

6 CONCLUSIONES

La lignina tiene el potencial de servir como precursora de bioproductos (podría reducir nuestra dependencia de los productos derivados del petróleo, que no solo son limitadas sino también no renovables) y de productos químicos de alto valor, mediante procesos de fraccionamiento todavía en investigación.

El diseño de microrreactores específicos para los equipos de ensayo, puede resultar de ayuda en la búsqueda de un método de despolimerización que obtenga rendimientos adecuados. Las nuevas tecnologías de fabricación aditiva, como la impresión 3D, facilitan la materialización de dichos reactores de manera económica y rápida, pudiendo efectuar modificaciones en ellos de manera simple y aumentando la velocidad de los ensayos y estudios. En este trabajo se han conseguido fabricar mediante esta tecnología dos reactores; uno para el proceso en continuo y otro para en batch.

En el caso de los microrreactores de PDMS para el proceso en continuo, se ha conseguido un método de fabricación replicable de bajo costo, además de haber logrado implementar en ellos una cantidad de catalizador. Al ser considerablemente menor que la que se empleaba de manera inicial, y tras una aplicación de 5 usos, la implementación de los microrreactores en la cámara de catalizador ha supuesto un aumento del rendimiento (calculados por gramo de catalizador empleado), lo que supone un avance en la investigación y un ahorro de la cantidad de químicos empleada. A lo largo del trabajo han establecido una serie de variables que definen el reactor de (tamaño de canales y

longitud), y se han probado para encontrar el más óptimo conforme a los equipos y métodos disponibles en el laboratorio. Se concluye que la implementación de los microrreactores de PDMS y la inmovilización del catalizador en las superficies internas de los microcanales, supone una mejora en los resultados de los ensayos frente a la configuración inicial, donde el catalizador estaba contenido en la cámara, pero no de manera estática.

Respecto al reactor tipo cesta, se ha conseguido hallar un material polimérico (resina en concreto) que soporte las condiciones exigentes de reacción, y, pese a no haber podido realizarla en el laboratorio, se ha logrado la impresión exitosa del mismo mediante estereolitografía (SLA). El reactor fabricado presenta la posibilidad de contener en el interior de la cesta el catalizador, permitiendo la recuperación posterior de los compuestos. En la configuración inicial, los ensayos se llevaban a cabo únicamente acoplado una hélice al eje rotativo, agitando la mezcla, pero sin evitar el contacto directo entre biomasa-catalizador. Tras la implementación del reactor diseñado, se evita la interacción directa biomasa-catalizador (al estar contenido en la cesta), a la vez que se sigue agitando el medio por las hélices que dispone. El reactor se ha acoplado al eje correctamente y ha aguantado de manera satisfactoria las condiciones de reacción (20 bares y 190°C), conservando su forma inicial y sin presentar deformaciones. Quedaría realizar una comparativa entre el rendimiento del catalizador con el reactor implementado y sin él, pero a fecha de entrega del informe al departamento responsable no le ha sido posible realizarla.

6.1 Trabajos futuros

Debida a la importancia de un diseño de microrreactor particularizado para los sistemas de trabajo, que queda patente en este proyecto, convendría ampliar la investigación y en varios aspectos. En cuanto a los catalizadores empleados en los reactores de PDMS (SBA-15 y Mo_2C), únicamente se pudo estudiar el rendimiento presentado por el carburo de molibdeno, ya que el SBA-15 no presentó un revestimiento adecuado debido a la morfología de sus partículas y a la superficie del plástico.

Actualmente existen mecanismos de síntesis de compuestos de SBA-15 y ciertos metales, que, valiéndose de su porosidad, podrían presentar propiedades más adecuadas en cuanto al y revestimiento. También se podría estudiar la calidad del revestimiento tras la optimización de los geles (añadiendo surfactantes), o con tratamientos de funcionalización de nanopartículas. En definitiva, la obtención de una capa de catalizador homogénea y bien adherida ha sido el principal inconveniente a la hora de elaborar los reactores, por lo que es el principal ámbito a optimizar de cara a líneas futuras. Se podrían efectuar comparativas de rendimientos de múltiples catalizadores y caracterizar los productos obtenidos en cada ensayo.

La mejora de la adhesión del catalizador sobre el modelo de ABS, también permitiría efectuar pruebas con diferentes tamaños y secciones de los microcanales, puesto que los



estudiados de 0,4 x 0,4 mm y 1,2 x 1,2 mm presentaban un mal revestimiento. En un estudio a largo plazo, se podrían estudiar variables fluidodinámicas en los diferentes microrreactores y asociar los tiempos de residencia con la reactividad obtenida, en función de la geometría transversal de los canales y de diferentes longitudes.

Respecto al reactor tipo cesta, convendría optimizar la unión eje-reactor sustituyendo el tornillo roscado. Tras el estudio de 30 minutos, se observó como la rosca cedía al tratarse de un material polimérico, siendo más frágil que el tornillo de metal. Se podrían proponer nuevos métodos de unión como abrazaderas, encamisado del eje para acoplar el reactor por apriete, y demás opciones que no impliquen el roscado. También, convendría estudiar el reactor con pellets de catalizador puros (y no revestidos), ya que al estar más concentrados se cree se podrían reducir las dimensiones del reactor, facilitar la preparación del mismo y obtener rendimientos similares o mayores. Al estar fabricados mediante impresión 3D, se podría ajustar fácilmente el tamaño de la rejilla o cesta, y fabricarlo relativamente rápido en función del tamaño de pellet obtenido.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.-E. E. Mansouri, *Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas*, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona: Tesis doctoral, 2006.
- [2] E. Hughes, «The lignin challenge.» Royal Society Of Chemistry, 21 12 2015. [En línea]. Available: <https://edu.rsc.org/feature/the-lignin-challenge/2000124.article>. [Último acceso: 6 8 2021].
- [3] Linh Thanh Nguyen, Dieu-Phuong Phan, Arslan Sarwar, My Ha Tran, Ok Kyung Lee, Eun Yeol Lee, «Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion,» *Industrial Crops and Products*, vol. 161, nº 113219, pp. 113-120, 2021.
- [4] R.-C. Sun, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals*, Dalian: Elsevier, 2010.
- [5] Friedrich Emil Brauns, Dorothy Alexandra Brauns, *The Chemistry of Lignin*, Academic Press, 1960.
- [6] T. Lincoln y Z. Eduardo, *Fisiología vegetal*, Castellón de la Plana: Universitat Jaume I, 2006, p. 459.
- [7] A. Cornejo, F. Bimbela, R. Moreira, K. Hablich, Í. García-Yoldi, M. Maisterra, A. Portugal, L. Gandía y V. Martínez-Merino, «Production of Aromatic Compounds by Catalytic Depolymerization of Technical and Downstream Biorefinery Lignins,» *Biomolecules*, vol. 1338, nº 9, p. <https://doi.org/10.3390/biom10091338>, 2020.
- [8] M. Chávez-Sifontes y M. E. Domine, «Lignin, structure and applications: depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, nº 4, pp. 15-46, 2013.
- [9] Luaine Bandounas, Nick JP Wierckx, Johannes H de Winde & Harald J Ruijsenaars, «Isolation and characterization of novel bacterial strains exhibiting ligninolytic potential,» *BMC Biotechnology*, vol. 11, nº 94, pp. 11-94, 2011.
- [10] Z. Chen y C. Wan, «Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, nº 27, pp. 610-621, 2017.



- [11] C. Welker, v. k. Balasubramanian, C. Petti, K. Rai y S. Debolt, «Engineering Plant Biomass Lignin Content and Composition for Biofuels and Bioproducts,» *Energies*, vol. 8, nº 1, pp. 7654-7676, 2015.
- [12] A. P. Porrás-Loaiza y A. López-Malo, «Importancia de los grupos fenólicos en los alimentos,» *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, vol. 1, nº 3, pp. 121-134, 2009.
- [13] A. Toledano, A. García, I., Mondragon y J. Labidi, «Lignin separation and fractionation by ultrafiltration,» *Separation and Purification Technology*, vol. 78, nº 1, pp. 38-43, 2010.
- [14] Q. N. Khanh, N. T. Yen, N. D. Hau y H. Lam, «Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards,» *Journal of Chemistry*, vol. 2020, nº 1, pp. 1-8, 2019.
- [15] Y. Xia, S. H. Risbud y M. H. Bartl, «Coexistence of Structural and Dynamical Heterogeneity in Liquids Under Nanoconfinement,» *Frontiers in Physics*, vol. 8, nº 1, pp. 150-157, 2020.
- [16] L. A. Cano, M. V. Cagnoli y F. Bengoa, «Synthesis and characterization of SBA-15 modified with alkali metals,» *Journal of Porous Materials*, vol. 24, nº 3, p. 631–638, 2017.
- [17] L. Liao, S. Wang, J. Xiao, X. Bian y Y. Zhang, «A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction,» *Energy & Environmental Science*, vol. 7, nº 1, pp. 387-392, 2013.
- [18] J. Gao, Y. Zeng, G. B. Fitzgerald y J. d. Joannis, «Structure of Mo₂C_x and Mo₄C_x Molybdenum Carbide Nanoparticles and Their Anchoring Sites on ZSM-5 Zeolites,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, nº 9, p. 4670–4679, 2014.
- [19] M. M. Abu-Omar, K. Barta y G. T. Beckham, «Guidelines for performing lignin-first biorefining,» *Energy & Environmental Science*, vol. 14, nº 10, pp. 262-292, 2020.
- [20] S. V. d. Bosch, T. Renders, S. Kennis y S.-F. Koelewijn, «Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of catalyst pellets during lignin fractionation,» *Green Chemistry*, vol. 19, nº 1, pp. 3313-3326, 2017.
- [21] L. Kiwi-Minsker y A. Renken, «Microstructured reactors for catalytic reactions,» *Catalysis Today*, vol. 110, nº 2, pp. 2-14, 2005.

- [22] C. Boyd, «Benefits of Microchemistry,» 19 6 2014. [En línea]. Available: <https://www.chemservice.com/>. [Último acceso: 8 8 2021].
- [23] Vittorio Saggiomo; Aldrik H. Velders, «Simple 3D Printed Scaffold-Removal Method for the Fabrication of Intricate Microfluidic Devices,» *Advanced Science*, vol. 2, n° 9, p. doi: 10.1002/advs.201500125, 2015.
- [24] T. Dahlberg, T. Stangner, H. Zhang, K. Wiklund y P. Lundberg, «3D printed water-soluble scaffolds for rapid production of PDMS micro-fluidic flow chambers,» *Scientific Reports*, vol. 8, n° 3372, pp. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21638-w>, 2018.
- [25] D. Sher, «Advanced Solutions demonstrates 3D tissue constructs using PDMS bioprinting,» 15 10 2019. [En línea]. Available: <https://www.3dprintingmedia.network/>. [Último acceso: 11 8 2021].
- [26] O. R. José G, «Impresión 3D en la Industria: Un acercamiento a la tecnología y su influencia en la Industria Petrolera,» *Universidad, Ciencia y Tecnología*, vol. 18, n° 73, pp. 166-180, 2014.
- [27] M. Ojeda, «Tecnología de los plásticos,» 17 Febrero 2013. [En línea]. Available: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/02/impresion-3d.html>. [Último acceso: 4 Julio 2021].
- [28] I. Pellejero, A. Clemente, L. M. Gandía, A. Cornejo, A. Navajas, S. Reinoso y M. Urbiztondo, «Innovative catalyst integration on transparent silicone microreactors for photocatalytic applications,» *Catalysis Today*, p. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.058>, 2020.
- [29] K. Ren, Y. Zheng, W. Dai y D. Ryan, «Soft-lithography-based high temperature molding method to fabricate whole teflon microfluidic chips,» *MicroTAS*, vol. 14, n° 1, pp. 554-556, 2010.
- [30] T. Hullette, «3D Print Bridging: Easy Tips & Tricks for Perfect Bridges,» 13 8 2021. [En línea]. Available: <https://all3dp.com/>. [Último acceso: 17 8 2021].
- [31] N. S. KasalkovA, P. Slepicka, Z. Kolska y V. Svorcik, «Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers,» *Materials Science*, vol. 13, n° 1, p. DOI: 10.5772/60824, 2015.
- [32] H. K. Norihiro Inagaki, «Electroless Copper Plating on Acrylonitrile Butadiene Styrene Material Surfaces Without Chromic Acid Etching and a Palladium Catalyst,» *Applied Polymer Science*, vol. 111, n° 2, pp. 1034-1044, 2008.



- [33] A. J. Sánchez-Herencia, «Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates,» *Key Engineering Materials*, vol. 333, n° 39, pp. 39-48, 2007.
- [34] A. B. Gurava, Q. Xu, S. S. Lathe y R. Vhatkar, «Superhydrophobic coatings prepared from methyl-modified silica particles,» *Ceramic International*, vol. 41, n° 2, pp. 3017-3023, 2014.
- [35] M. Kashid, A. Gupta, A. Renken y L. Kiwi-Minsker, «Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, n° 2, pp. 233-240, 2010.
- [36] M. P. Vasileva, R. S. Abieva y R. Kumarb, «Effect of microchannel heat sink configuration on the thermal performance and pumping power,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 141, n° 1, pp. 845-854, 2019.

ANEXOS

DISEÑO Y FABRICACIÓN 3D DE COMPONENTES PARA REACTORES DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA: BATCH Y CONTINUO



Alejandro Ibáñez de Garayo
Grado en Ingeniería Mecánica



ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A: Fotos del SEM	69
A.1: Microrreactores con SBA-15	69
A.2: Microrreactores con Mo ₂ C	72
Anexo B: Listado y planos	74

Anexo A: Fotos del SEM

A.1: Microrreactores con SBA-15

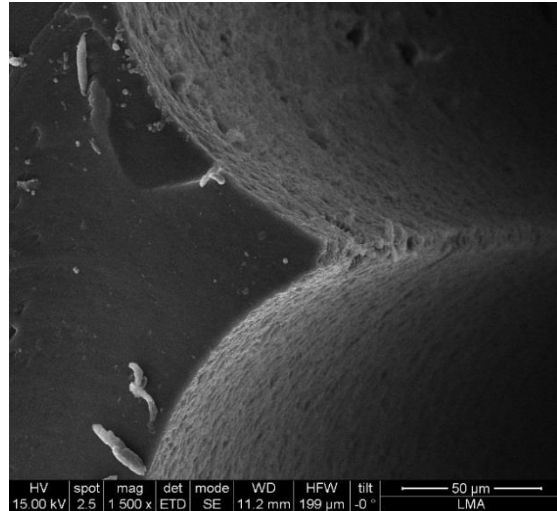
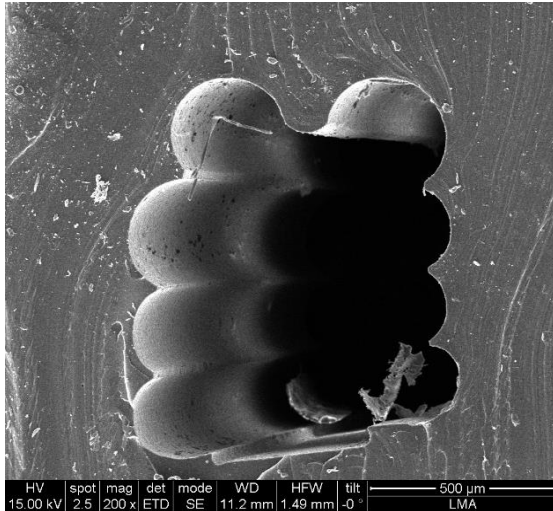


Ilustración 1: Canal 0,8 x 0,8 mm. Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH

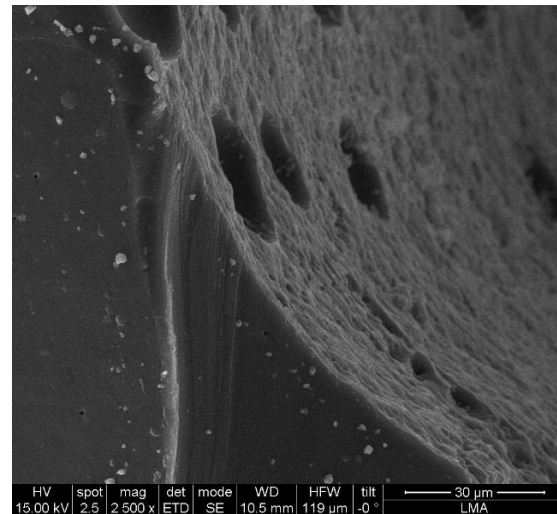
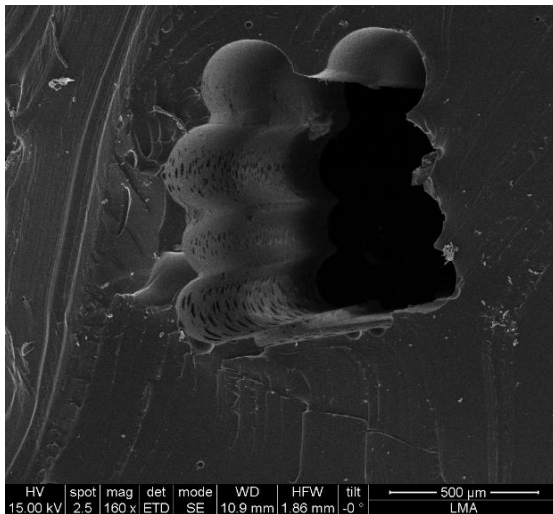


Ilustración 2: Canal 0,8 x 0,8 mm. Procedimiento con la superficie tratada con plasma

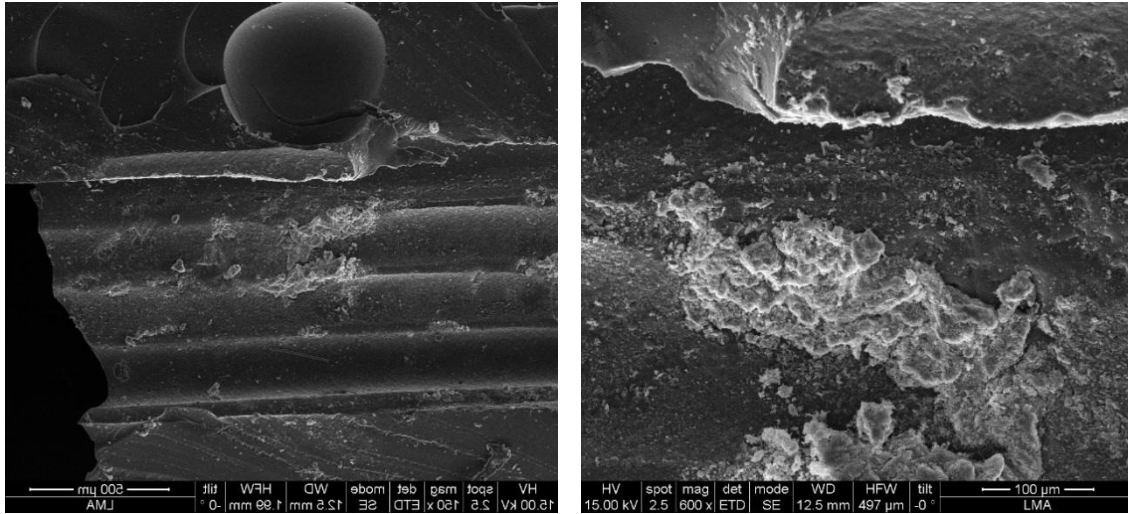


Ilustración 3: Vista longitudinal del canal de 0,8 x 0,8 y deposiciones de SBA-15 (plasma)

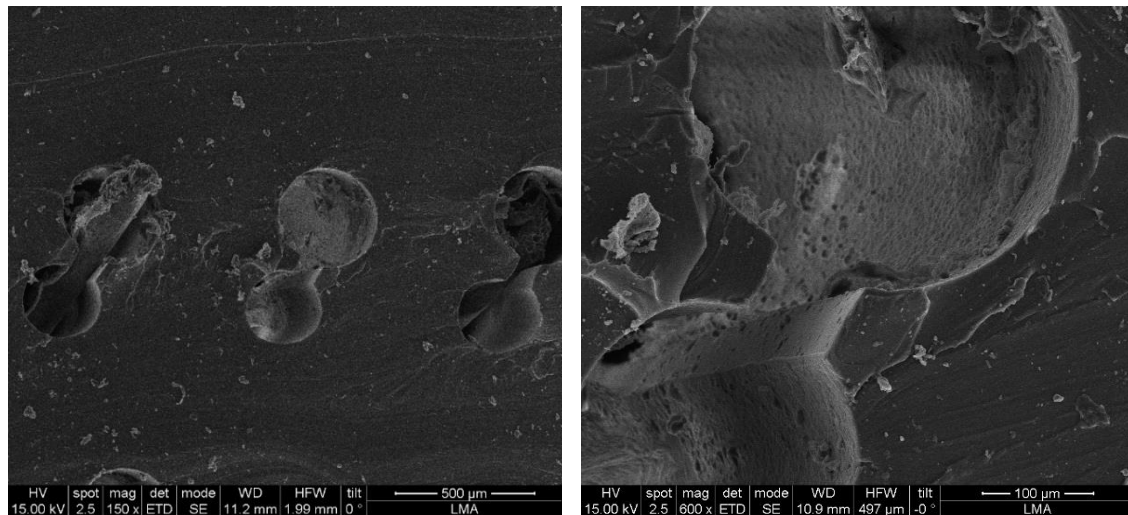


Ilustración 4: Canal 0,4 x 0,4 mm. Filamentos parcialmente fusionados

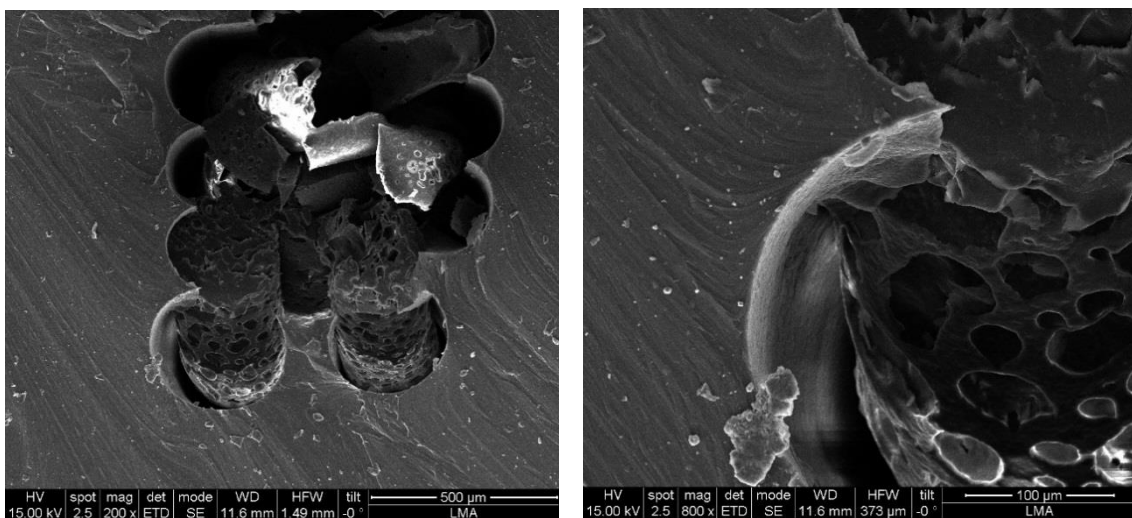


Ilustración 5: Canal 0,8 x 0,8 mm. Restos de ABS (capa agujereada) sin disolver

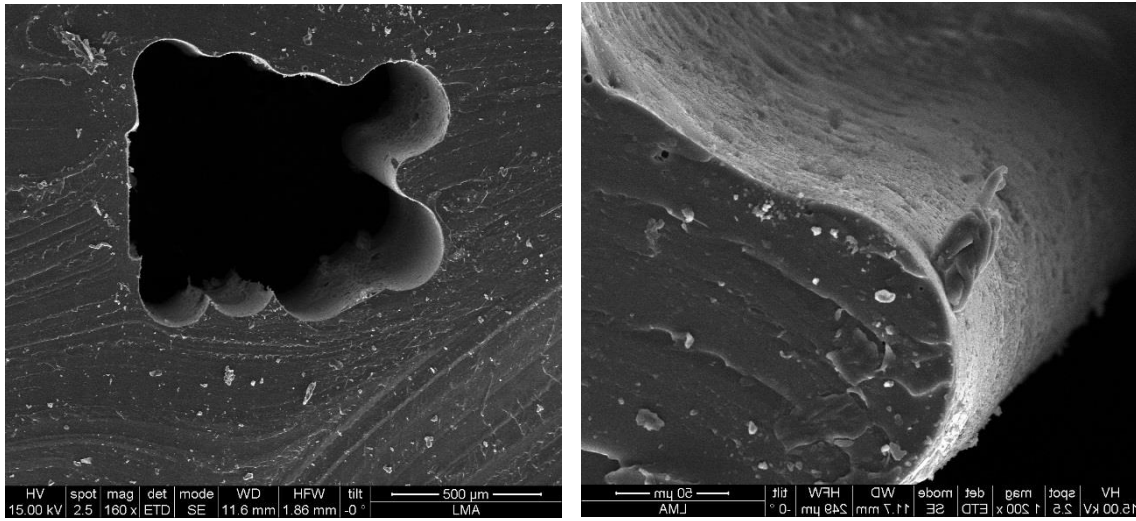


Ilustración 6: Canal de 0,8 x 0,8 mm. Deposición de SBA-15 no uniforme

A.2: Microrreactores con Mo₂C

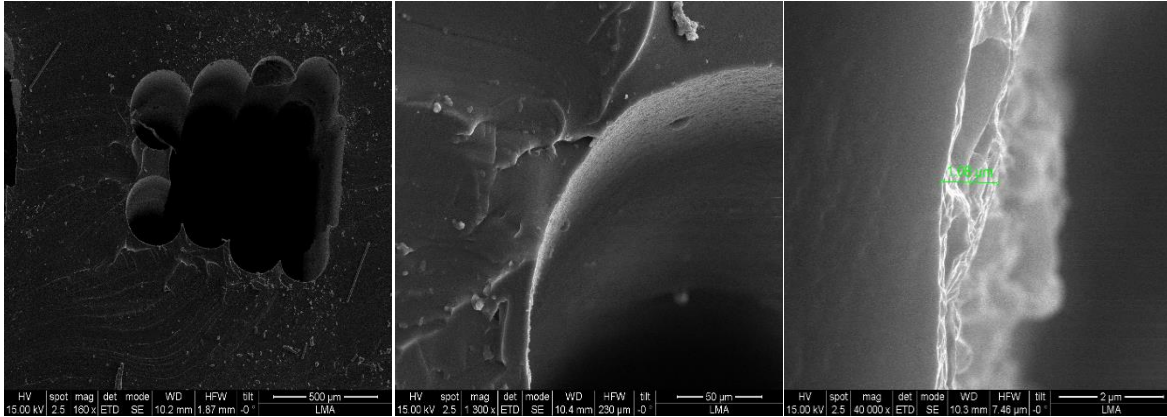


Ilustración 7: Canal 0,8 x 0,8 mm. Procedimiento con la superficie del molde tratada con NaOH

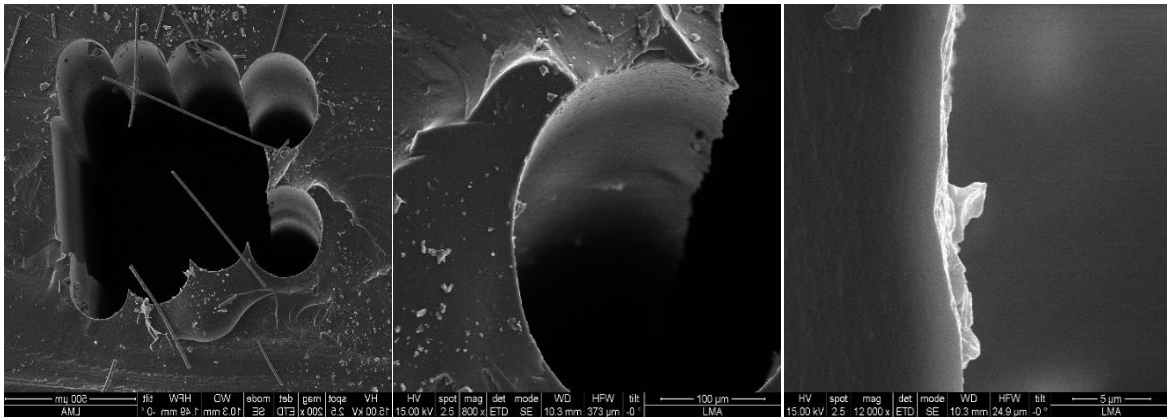


Ilustración 8: Canal 0,8 x 0,8 mm. Procedimiento con la superficie tratada con plasma

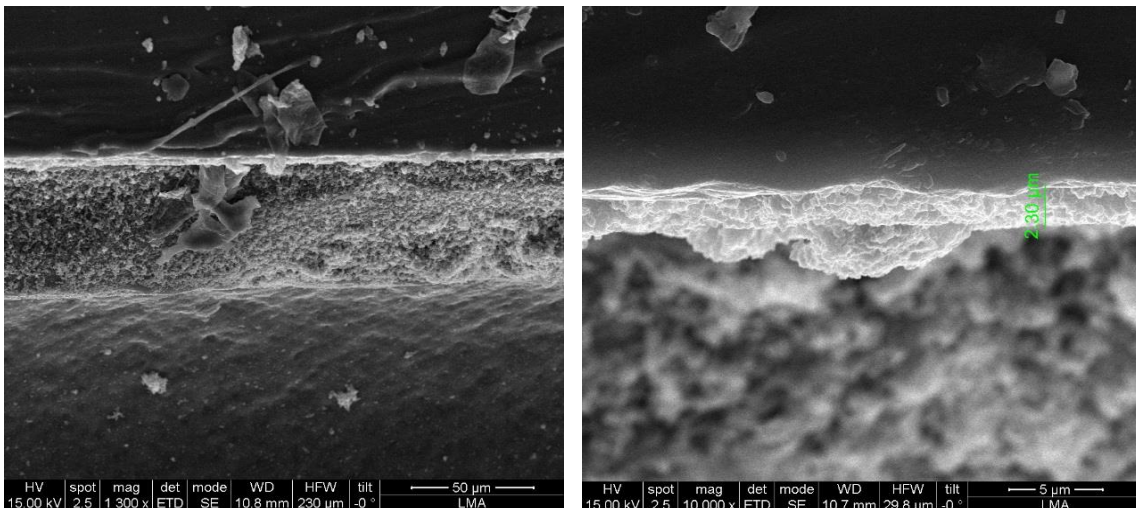


Ilustración 9: Vista longitudinal del canal de 0,8 x 0,8 mm y deposiciones de Mo₂C (plasma)

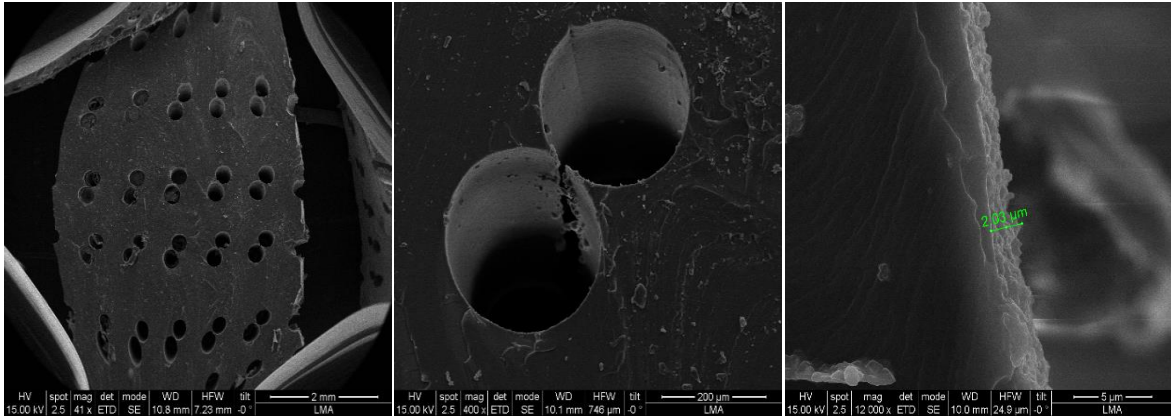


Ilustración 10: Canales 0,4 x 0,4. Filamentos parcialmente fusionados y deposición de Mo₂C (plasma)

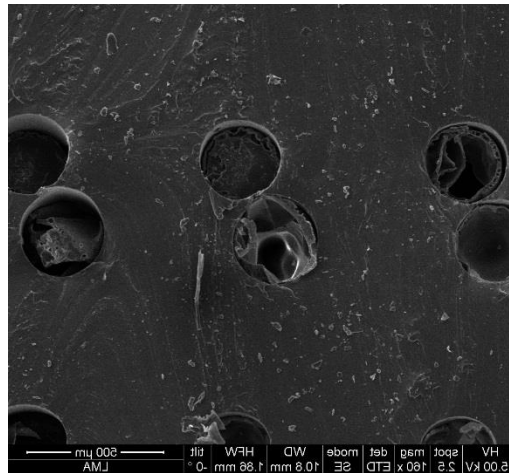


Ilustración 11: Canal de 0,4 x 0,4 mm. Restos de ABS sin disolver

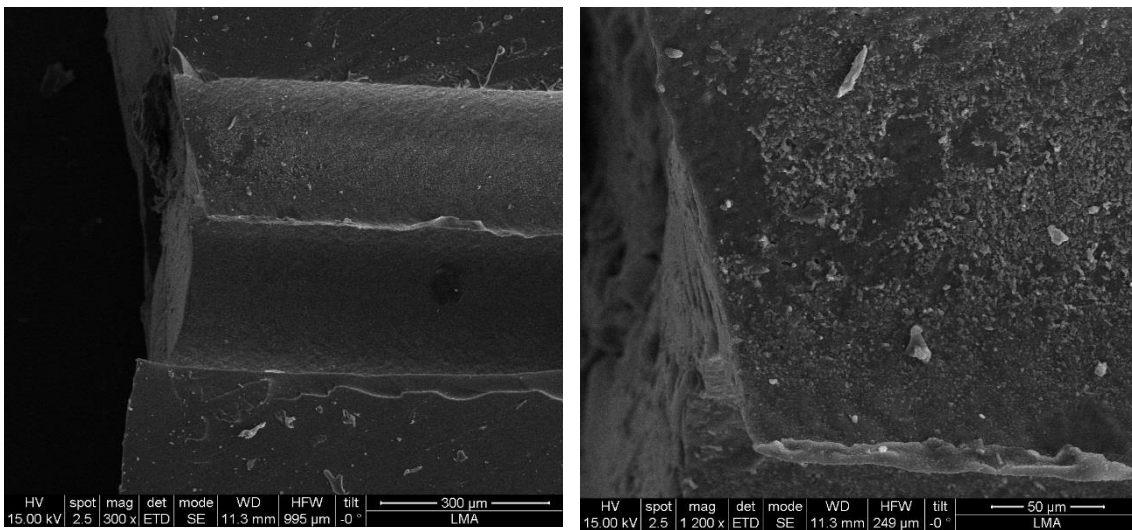


Ilustración 12: Vista longitudinal de un microcanal y deposiciones de Mo₂C

Anexo B: Listado y planos

- Plano n.º.1: Molde microcanales 0,4 x 0,4 mm

- Plano n.º.2: Molde microcanales 0,8 x 0,8 mm

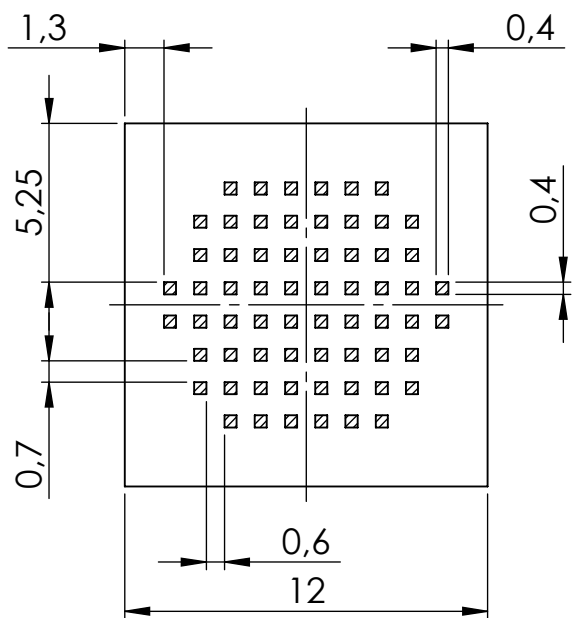
- Plano n.º.3: Molde microcanales 0,4 x 0,4 mm

- Plano n.º.4: Molde (recipiente) exterior

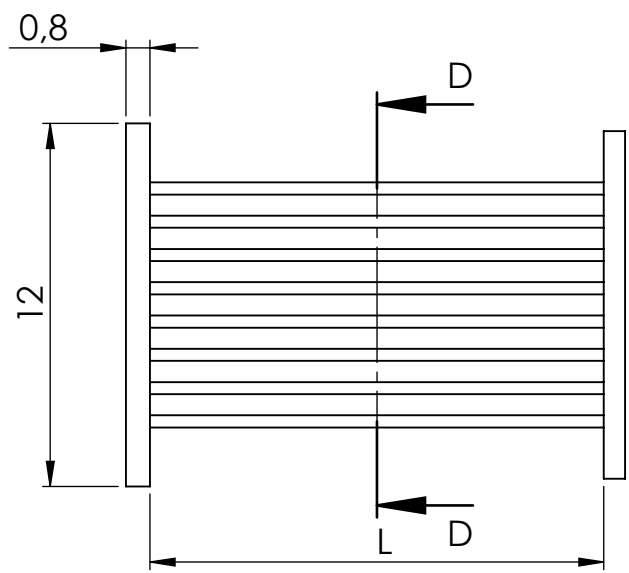
- Plano n.º.5: Parte inferior del reactor tipo cesta

- Plano n.º.6: Tapa superior del reactor tipo cesta

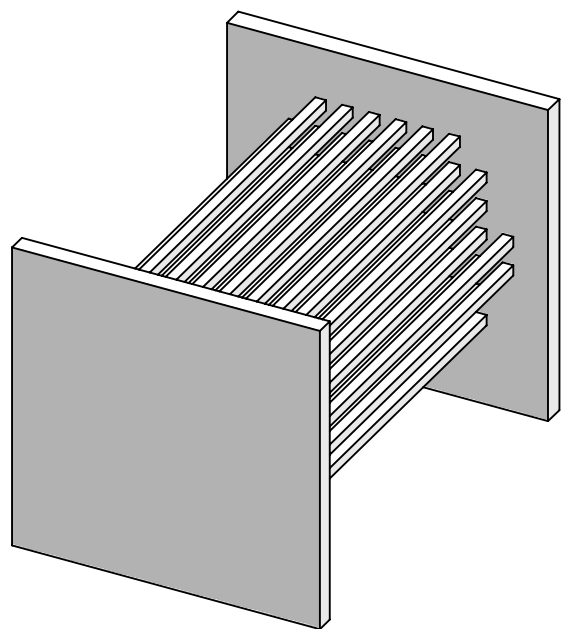
- Plano n.º.7: Reactor tipo cesta ensamblado al eje



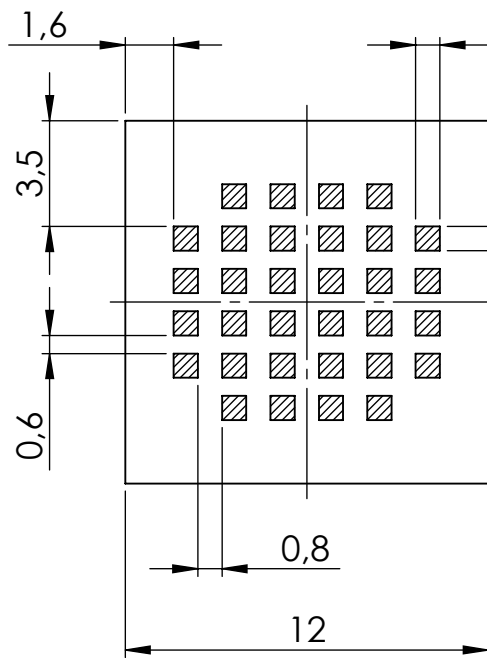
SECCIÓN D-D



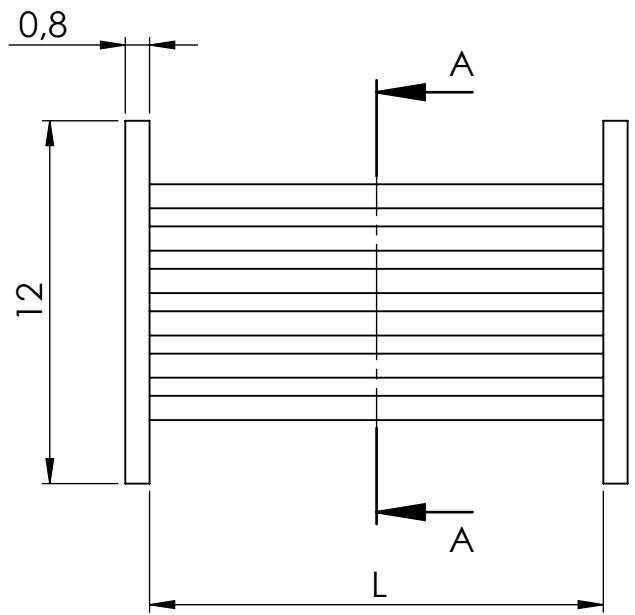
L: 10; 15; 20



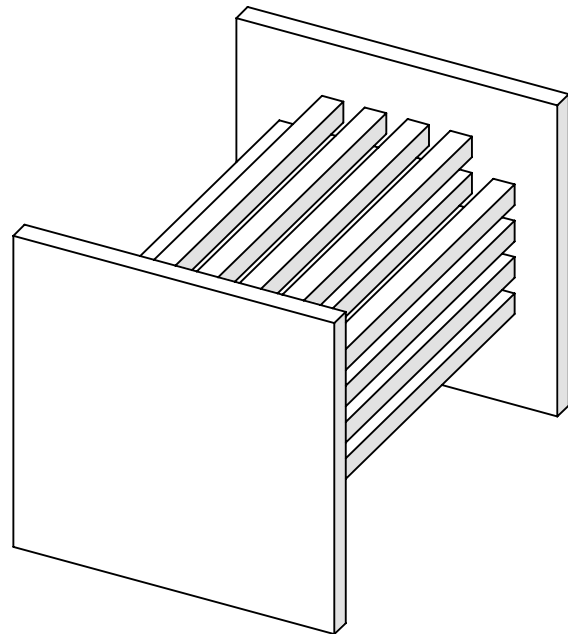
DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño microreactor PDMS	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS	
	FECHA DATE	16/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Macho microcanales 0,4x0,4 mm	TOLERANCIAS TOLERANCES
TFE		MATERIAL MATERIAL	ABS	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-
E.T.S.I.I.I.T		TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-
upna		PESO (g) WEIGHT	0,34; 0,39; 0,44	UNIDADES UNITS	mm
		PLANO N° DRAWING N°	1	A4 ESCALA SCALE 4:1	



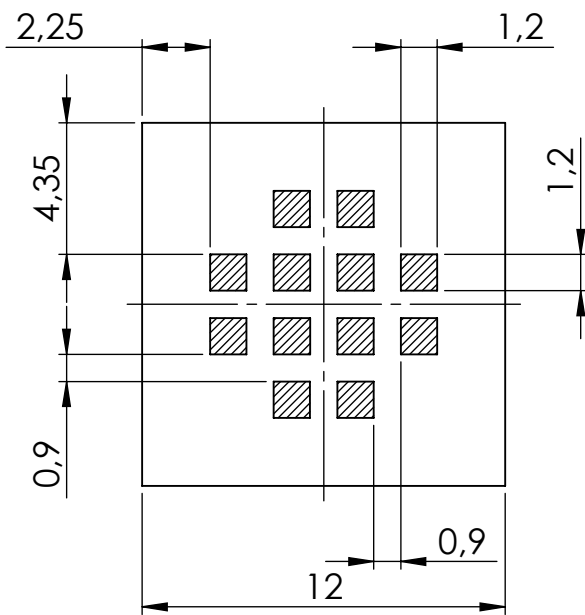
SECCIÓN A-A



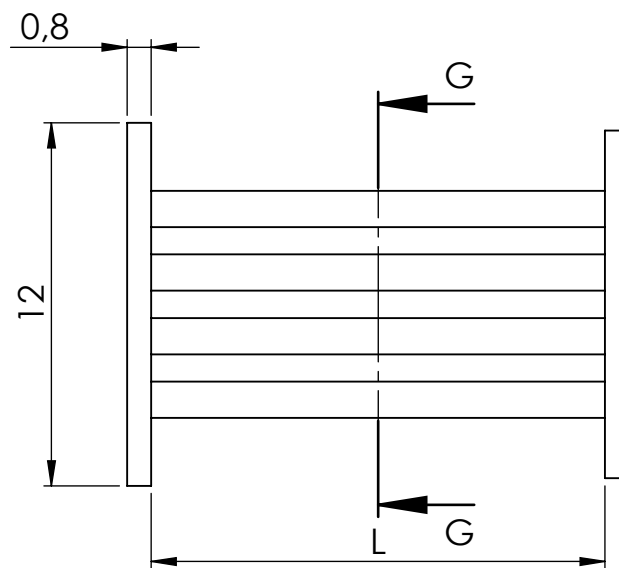
L: 10; 15; 20



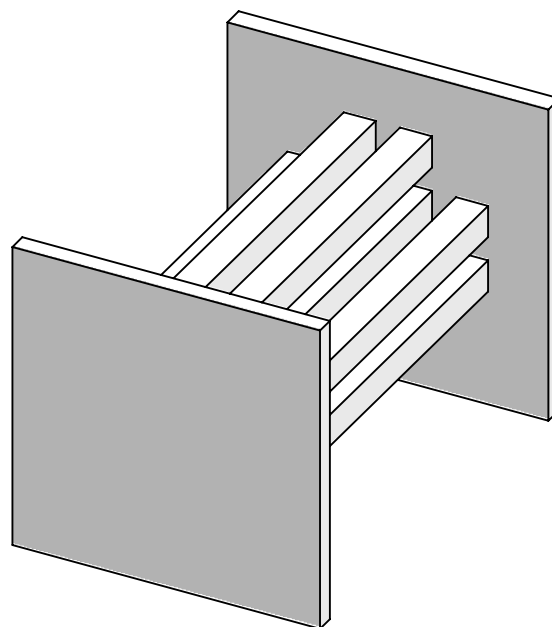
DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño microreactor PDMS	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS	
	FECHA DATE	16/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Macho microcanales 0,8x0,8 mm	TOLERANCIAS TOLERANCES
TFE		MATERIAL MATERIAL	ABS	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-
E.T.S.I.I.I.T		TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-
upna		PESO (g) WEIGHT	0,48; 0,58; 0,68	UNIDADES UNITS	mm
		PLANO N° DRAWING N°	2		
				A4	ESCALA SCALE 4:1




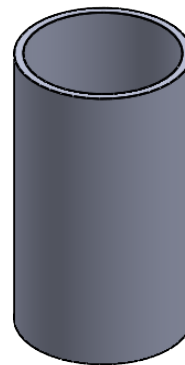
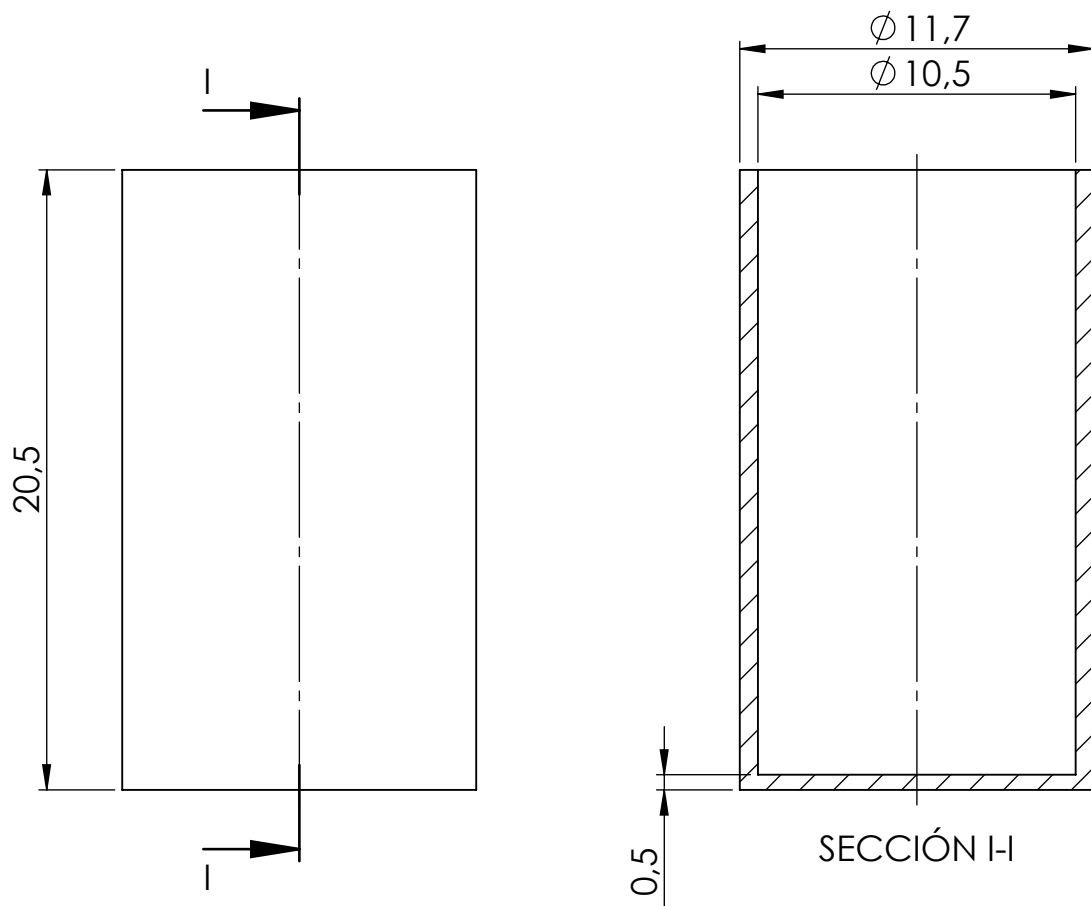
SECCIÓN G-G





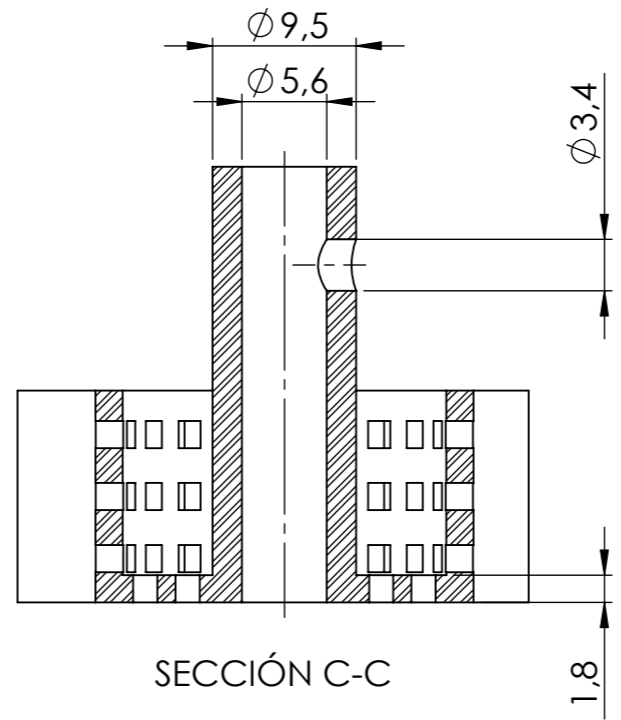
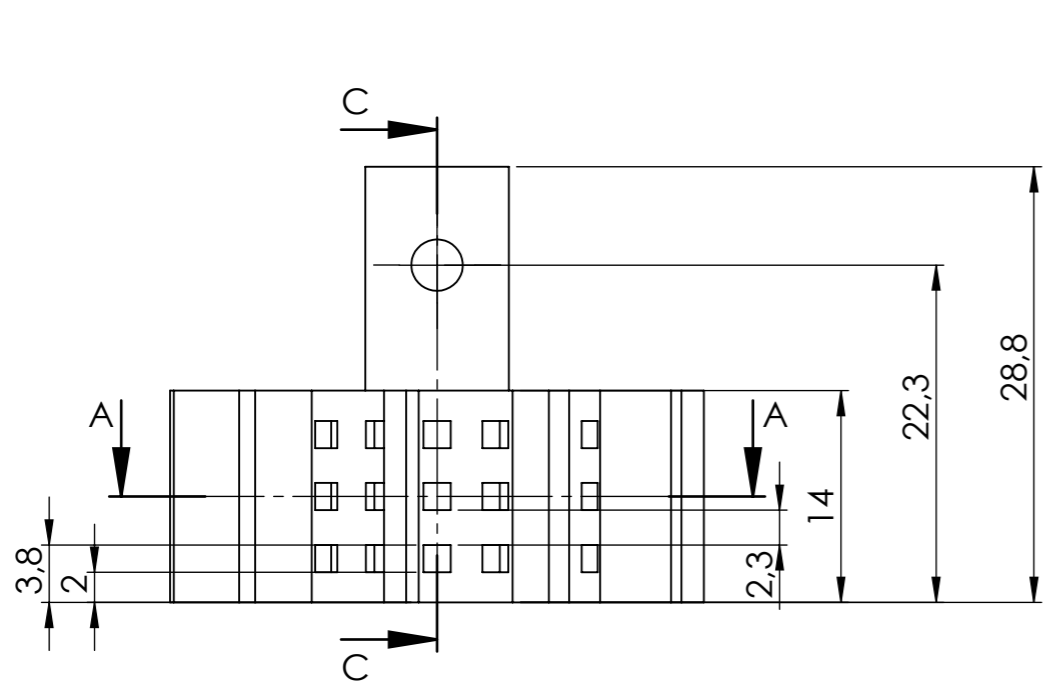
L: 10; 15; 20



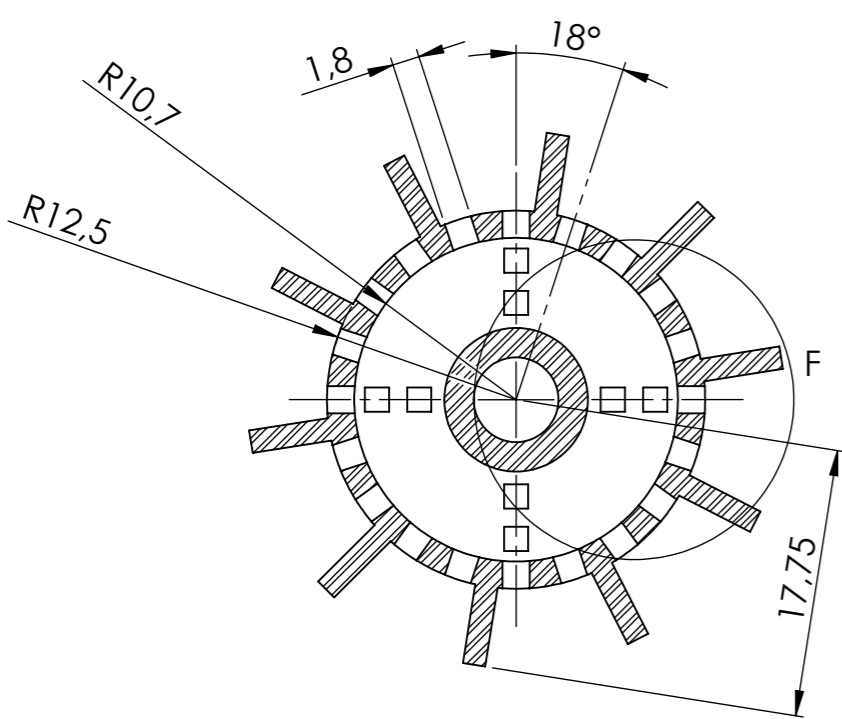
DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño microreactor PDMS	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS	
	FECHA DATE	16/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Macho microcanales 1,2x1,2 mm	TOLERANCIAS TOLERANCES
TFE		MATERIAL MATERIAL	ABS	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-
E.T.S.I.I.I.T		TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-
upna		PESO (g) WEIGHT	0,41; 0,50; 0,59	UNIDADES UNITS	mm
		PLANO N° DRAWING N°	3	 A4 ESCALA SCALE 4:1	



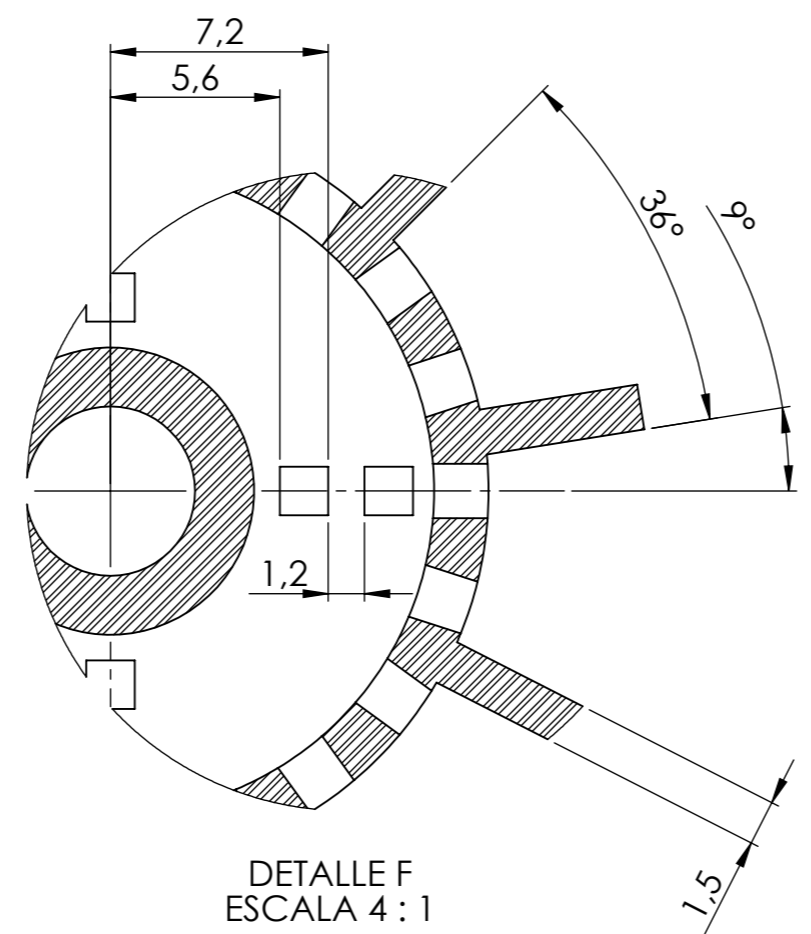
DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño microrreactor PDMS	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS			
	FECHA DATE	16/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Molde exterior	TOLERANCIAS TOLERANCES	ISO 2768mK	
TFE		MATERIAL MATERIAL	ABS	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-		
E.T.S.I.I.I.T		TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-		
upna		PESO (g) WEIGHT	0,34	UNIDADES UNITS	mm		
		PLANO N° DRAWING N°	4	 	A4	ESCALA SCALE	4:1



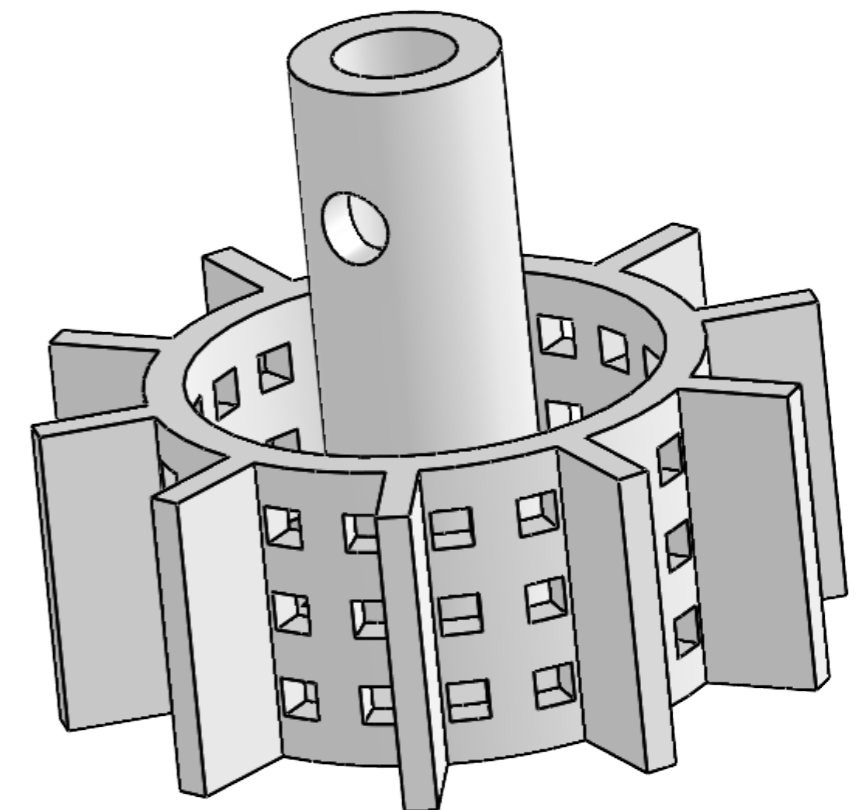
SECCIÓN C-C



SECCIÓN A-A

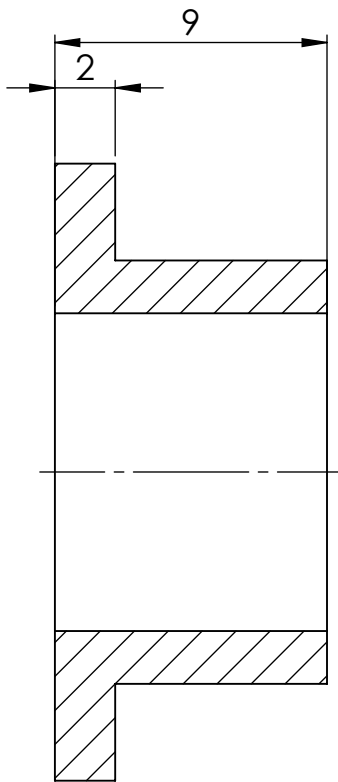


DETALLE F
ESCALA 4 : 1

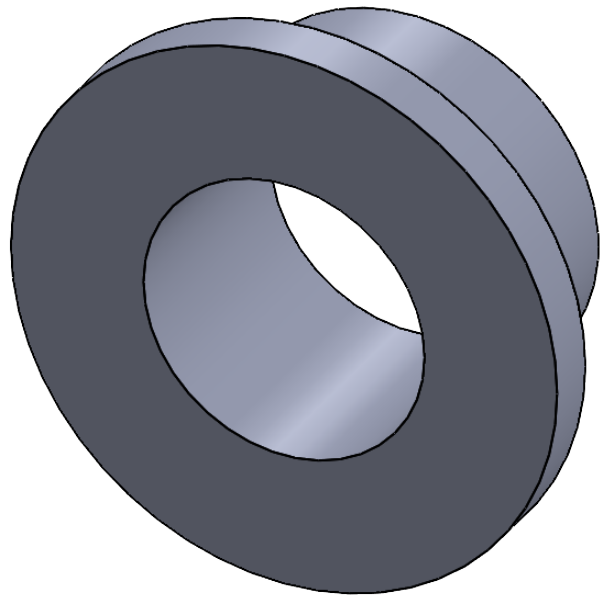
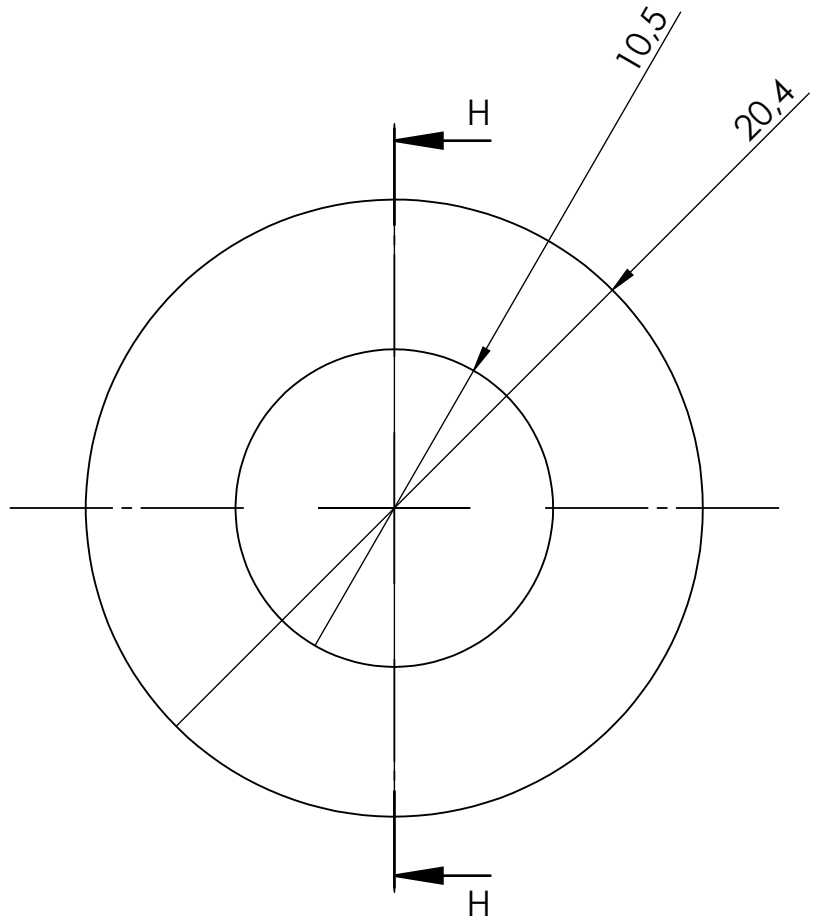


ESCALA 3:1

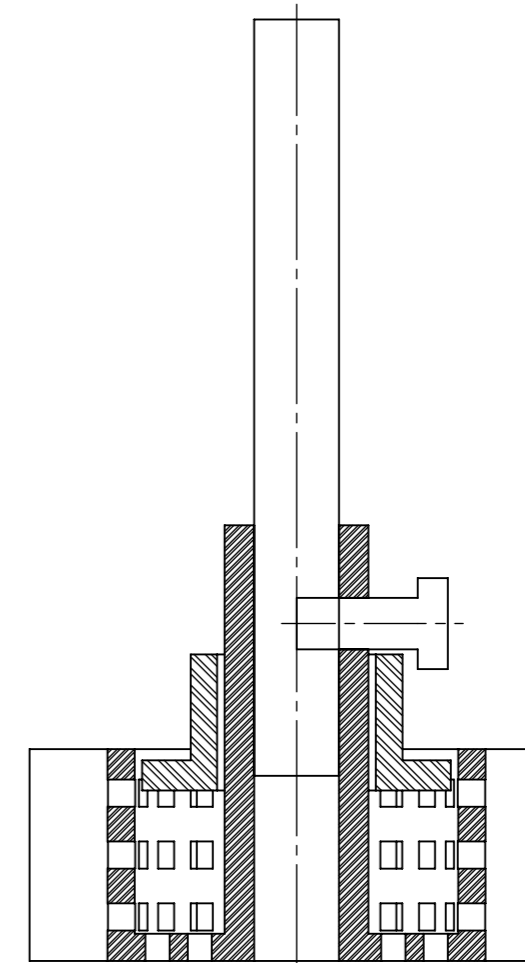
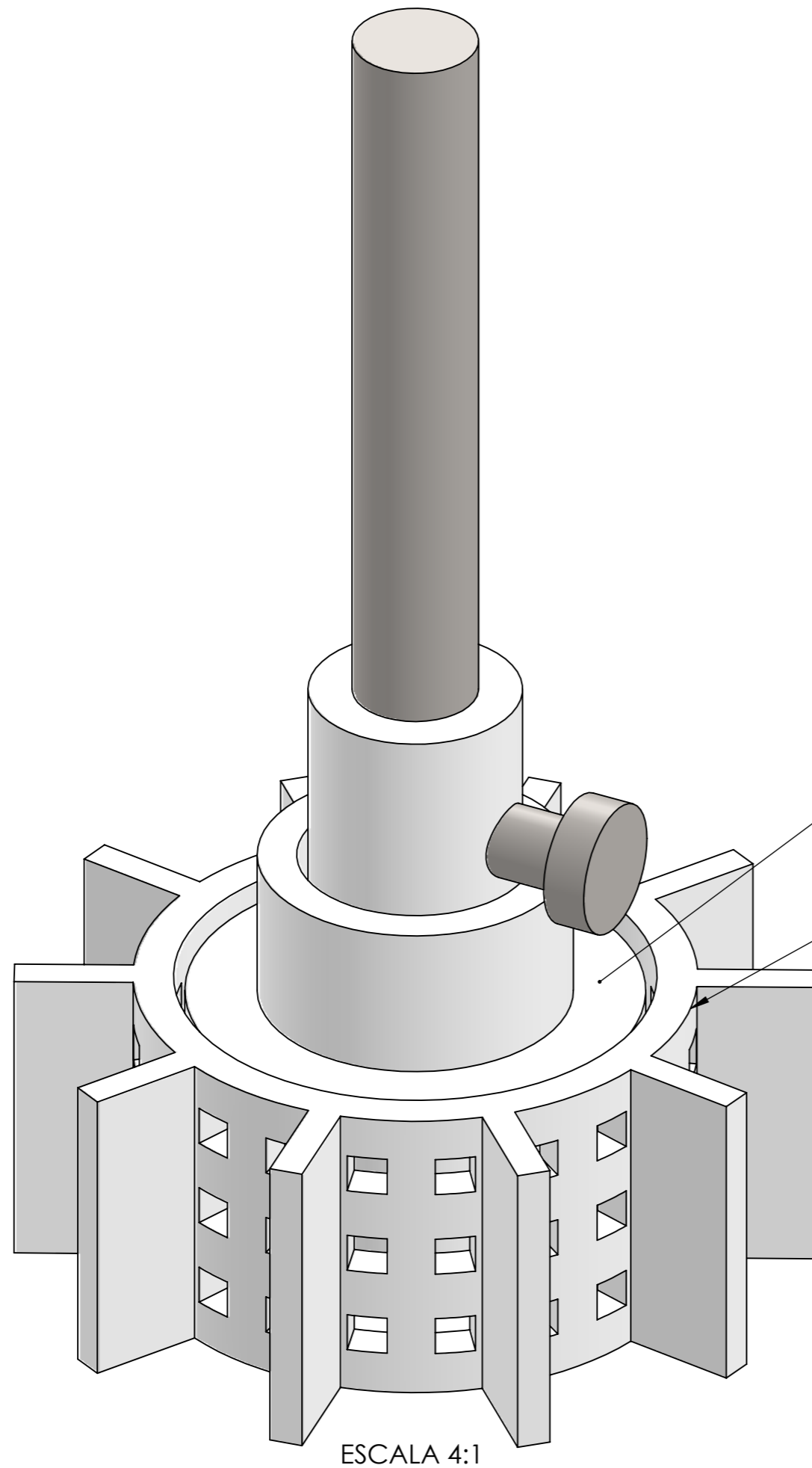
DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño reactor tipo cesta	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS
FECHA DATE	17/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Parte inferior	TOLERANCIAS TOLERANCES
	TFE	MATERIAL	SOMOS® PERFORM	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH
	E.T.S.I.I.I.T	TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES
	upna	PESO (g) WEIGHT	7,365	UNIDADES UNITS
		PLANO N° DRAWING N°	5	ESCALA SCALE
				A3 2:1



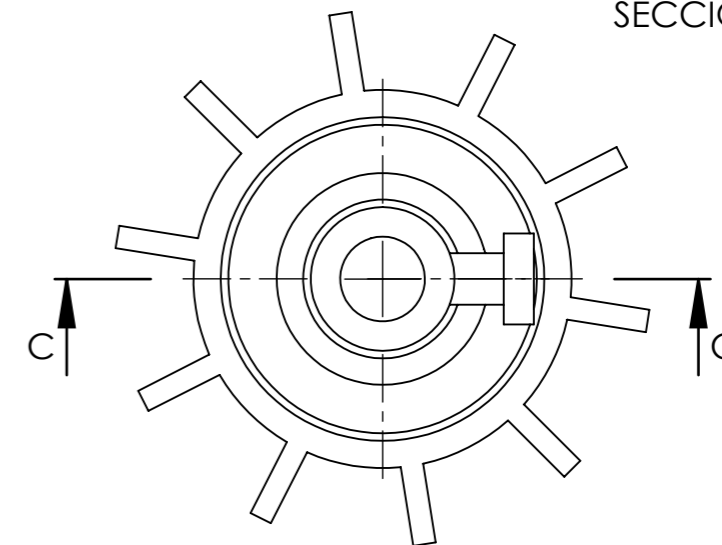
SECCIÓN H-H



DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño reactor tipo cesta	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS		
	FECHA DATE	17/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Tapa superior	TOLERANCIAS TOLERANCES	ISO 2768mK
TFE		MATERIAL MATERIAL	SOMOS® PERFORM	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-	
E.T.S.I.I.I.T		TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-	
upna		PESO (g) WEIGHT	1,63	UNIDADES UNITS	mm	
		PLANO N° DRAWING N°	6			
				A4	ESCALA SCALE	4:1



SECCIÓN C-C



N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	MATERIAL	CANTIDAD
1	Parte inferior	SOMOS ® PERFORM	1
2	Tapa superior	SOMOS ® PERFORM	1

DIBUJADO DRAWN BY	Alejandro Ibáñez de Garayo	PROYECTO PROJECT	Diseño reactor tipo cesta	ESPECIFICACIONES GENERALES GENERAL SPECIFICATIONS	
FECHA DATE	17/07/2021	DENOMINACIÓN DESCRIPTION	Reactor ensamblado	TOLERANCIAS TOLERANCES	ISO 2768mK
	TFE	MATERIAL	SOMOS® PERFORM	ACABADOS SUPERFICIALES SURFACE FINISH	-
	E.T.S.I.I.I.T	TRATAMIENTO TREATMENT	-	MATAR ARISTAS BREAK SHARP EDGES	-
	upna	PESO (g) WEIGHT	8,99	UNIDADES UNITS	mm
		PLANO N° DRAWING N°	7	ESCALA SCALE	2:1