

Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Fabricación de nuevos materiales para la eliminación de residuos en medios acuosos

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Lucía Rodríguez Rico

DIRECTORES: Jesús del Val García

Rosa Devesa Rey

CURSO ACADÉMICO: 2022-2023

Universidade Vigo



Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Fabricación de nuevos materiales para la eliminación de residuos en medios acuosos

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General

Universidade Vigo

RESUMEN

La contaminación de las aguas debido a la acción del hombre es un tema de actualidad que preocupa globalmente y ha motivado diversas investigaciones sobre cómo reducir esta y como eliminar los residuos ya vertidos. El método estudiado en este proyecto es la eliminación de residuos presentes en el mar, como los aceites, mediante el empleo de materiales fotocatalíticos.

En este trabajo se realizarán varias composiciones variando las cantidades de los reactivos hasta dar con la composición más adecuada. Se realizarán pruebas usando como contaminante la disolución de azul de metileno en agua destilada en concentración 1/1000 con una determinada cantidad de material fotocatalítico que serán expuestas a radiación ultravioleta durante un periodo de 24h. Los resultados de cada uno de los experimentos son los que guían el avance del proyecto y las posteriores composiciones del material hasta resultar en la composición más eficaz y que cumpla los requerimientos especificados.

Atenderemos no solo a la capacidad del material en la eliminación del contaminante sino también a sus cualidades físicas que permitan en un futuro la conformación de este mediante la impresión 3D.

PALABRAS CLAVE

Fotocatálisis, oxidación, residuos, medio acuoso, impresión 3D

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que me han brindado su ayuda durante la realización de este trabajo de fin de grado en mayor o menor medida, ya que todas ellas han contribuido a la realización de este último hito académico dentro de la enseñanza de grado.

Para empezar, agradecerles a mis tutores Jesús del Val García y Rosa Devesa Rey que me han guiado desde el inicio del trabajo y siempre se han mostrado predispuestos a solucionarme todas las dudas que han surgido a lo largo del proceso. También al personal del grupo de aplicaciones industriales de los láseres (LASERÓN) de la Universidad de Vigo por la disponibilidad de sus equipos para los análisis realizados en este trabajo.

Por último, dar las gracias a mis compañeros, de las promociones 423 y 153, el apoyo incondicional que ha ayudado a aliviar la tensión y el estrés que produce un trabajo de este calibre en un entorno demandante como es la Escuela Naval Militar.

CONTENIDO

Contenido 1
Índice de Figuras 3
Índice de Tablas 5
1 Introducción y objetivos 6
1.1 Introducción 6
1.2 Motivación 7
2 Estado del arte 8
2.1 Fotocatálisis 8
2.1.1 El TiO_2 como fotocatalizador 8
2.2 Sol-gel / técnicas de fabricación de materiales fotocatalíticos 9
2.2.1 Sol 9
2.2.2 Gel 10
2.2.3 Etapas del sol-gel 10
2.3 Fabricación aditiva 10
2.3.1 Inicios de la impresión 3D 10
2.3.2 Qué es y aplicaciones 11
2.3.3 FDM 12
2.3.4 SLA 12
2.4 Mezcla de ambos procesos a nivel industrial 14
3 Desarrollo 15
3.1 Metodología 15
3.1.1 Materiales empleados 15
3.1.2 Lugares de trabajo 17
3.1.3 Precauciones de seguridad 17
3.1.4 Elaboración de muestras 17
3.1.5 Configuración de pruebas 19
4 Resultados 21
4.1 Análisis de muestras 21
4.1.1 Primeras muestras 21
4.1.2 Segunda fase experimental 27
4.2 Caracterización de las muestras 29
4.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier 30
4.2.2 Goniómetro de ángulo de gota 32

4.2.3 Perfilometría óptica 34
4.3 Resultados finales 36
5 Conclusiones 38
5.1 Líneas futuras 39
6 Bibliografía 40
Anexo I: Implicaciones Sociales, Ambientales y Económicas 42
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales 43
Anexo III: Presupuesto 44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 proceso Sol-Gel [7] 10
Figura 2-2 Charles Hull [8] 11
Figura 2-3 Impresión FDM [10] 12
Figura 2-4 SLA Right-side Up [13] 13
Figura 2-5 SLA invertido [13] 14
Figura 3-1 Controles del Baño de Ultrasonidos 18
Figura 3-2 Elaboración de las muestras 18
Figura 3-3 Prueba con luz UV 19
Figura 3-4 Espectofotómetro y programa utilizado 20
Figura 4-1 Gráfica Prueba 1 22
Figura 4-2 Gráfica Prueba 2 23
Figura 4-3 Gráfica Prueba 3 24
Figura 4-4 Gráfica Prueba 4 25
Figura 4-5 Gráfica Prueba ESTEL 1200 26
Figura 4-6 Muestra E tras 24h de experimento 27
Figura 4-7 Gráfica Prueba D(XgTiO2) 28
Figura 4-8 Gráfica Prueba G 29
Figura 4-9 Evolución prueba muestras G 29
Figura 4-10 Equipo FTIR Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer 30
Figura 4-11 Espectrometría de la muestra D 30
Figura 4-12 Espectros de las muestras A, B, C y D 31
Figura 4-13 Espectros de las muestras D1, D2, D3 y D4 31
Figura 4-14 Espectro de las muestras G1, G2 y G3 32
Figura 4-15 Espectros de las muestras G1, G2, G3 y D1 32
Figura 4-16 Goniómetro Biolin Scientific Theta Flex 33
Figura 4-17 Ensayo de gota muestras D1 y D2 de izquierda a derecha 33
Figura 4-18 Ensayos de la gota de las muestras G1, G2 y G3 de izquierda a derecha 33
Figura 4-19 Ensayo de la gota de la muestra E 34
Figura 4-20 Ejemplo de perfilometría óptica 35
Figura 4-21 Perfilometría óptica de las muestras D1 y D2 de izquierda a derecha 35
Figura 4-22 Perfilometría óptica de las muestras G1 35
Figura 4-23 Prueba de degradación de aceite para transmisiones 36
Figura 5-1 Prueba Muestra G 38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Resumen de los materiales empleados durante la realización del presente TFG.....16
Tabla 3-2 Composición de las muestras iniciales.....17
Tabla 4-1 Pesos finales tras la solidificación de las muestras.....21
Tabla 4-2 Prueba 1.....22
Tabla 4-3 Prueba 2.....23
Tabla 4-4 Prueba 3.....24
Tabla 4-5 Prueba 4.....25
Tabla 4-6 Prueba ESTEL 1200.....26
Tabla 4-7 Prueba D (XgTiO2).....27
Tabla 4-8 Prueba muestras G.....28
Tabla 4-9Ángulo medio de contacto de la gota con la superficie de cada material.....34

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La eliminación de residuos en el agua es un tema de estudio de gran relevancia a medida que la sociedad se conciencia más sobre lo dañinos que resultan los vertidos con presencia contaminantes orgánicos, como aceites, vertidos de hidrocarburos, etc. o también de contaminantes no inorgánicos, como metales, fosfatos y otros a nuestro ecosistema. Este estudio se centra en dos grandes familias de contaminantes: los compuestos coloreados en aguas y los aceites. En relación a estos contaminantes se han investigado diferentes formas de eliminarlos de las aguas y una de estas líneas de investigación que aún se encuentra en sus comienzos, son las reacciones fotocatalíticas.

El fundamento de este tipo de reacciones consiste en que el residuo presente en el agua se descomponga a nivel molecular dejando de ser dañino y por lo tanto se produzca la descontaminación del agua. Uno de los más empleados, que también se ha empleado en este estudio, es el TiO_2 que desencadena las reacciones que llevan a la descontaminación del agua gracias a la incidencia directa de la luz solar. Debido a esto una de las propiedades del material debe de ser que tenga flotabilidad positiva, de forma que se asegure que la radiación UV que le llega es la máxima posible para sacarle el mayor rendimiento al proceso. Otra característica importante del material es que tiene que estar en estado sólido y no ser soluble en el agua, pero presentar una fase moldeable previa para poder darle forma. Por este motivo se planeará la composición del material llevándose a cabo el proceso de Sol-Gel que se explica más adelante. La conformación final del material se pretende que se lleve a cabo usando una impresora 3D por su gran flexibilidad a la hora de crear geometrías evitando el desperdicio de material, así se economiza esta etapa de fabricación.

El principal objetivo de este trabajo de fin de grado es lograr la composición más eficaz variando las cantidades de los reactivos empleados. También se tratará de optimizar el proceso de fotocatalización añadiendo elementos como la plata o el óxido de zinc que en teoría deberían aumentar el rendimiento del compuesto final. Para verificar el correcto funcionamiento de nuestro material se diseñaron pruebas usando como contaminante el tinte azul de metileno diluido en agua destilada y exponiendo las disoluciones a luz ultravioleta asegurando así condiciones estables durante los experimentos.

Los parámetros que se han ensayado en los experimentos son la distancia de la fuente de radiación UV a las disoluciones y la cantidad de material fotocatalítico empleado en cada prueba, con el objetivo de definir la configuración que aportará la mayor eficacia en la eliminación del tinte y saber el grado en el que estos factores afectan al proceso de descontaminación.

1.2 Motivación

Con el aumento de población a nivel global cada vez son mayores las cantidades de residuos que genera la raza humana, el consumo aumenta por lo que las industrias crecen y estas son la mayor fuente de residuos. Los residuos generados son de distintas clases y existen gran cantidad de tratamientos para la eliminación y/o control de estos.

Pero estos tratamientos no llegan a ser del todo eficaces para la eliminación los residuos que se encuentran disueltos o en estado líquido en el agua. Como ejemplos pueden citarse restos de medicamentos o toda clase de aceites, que no se llegan a mezclar con el agua, pero su completa eliminación es muy complicada.

En el caso de los aceites, hoy en día el método más eficaz es la destilación, haciendo uso de las diferentes temperaturas de ebullición de los distintos aceites respecto del agua. Igualmente, este método no resulta del todo eficaz debido a su complejidad y al elevado coste de la instalación que se necesita para este proceso. Además, la descontaminación más eficaz será aquella que pueda realizarse *in situ* Es por esto el gran interés en investigaciones que tratan de eliminar este tipo de residuos por medio de reacciones que no impliquen procesos tan complejos, como es por ejemplo por medio de la fotocatalización. Y es que logrando que este proyecto se lleve a cabo abaratamos en gran medida el proceso de eliminación de estos residuos y conseguiremos muy buenos resultados en la limpieza del agua, pudiendo enfocar el proyecto a todo tipo de industrias o servicios reduciendo así la contaminación presente en los vertidos resultados de estos.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una fotorreacción acelerada mediante un catalizador. Es decir, una reacción química desencadenada por la radiación solar ultravioleta. Esta reacción tiene lugar en la capa exterior de las partículas. La energía de radiación provoca que los electrones de la capa de valencia se exciten hacia la capa de conducción dejando huecos en la primera y radicales libres de forma que pueden generarse reacciones secundarias. [1]

2.1.1 El TiO_2 como fotocatalizador

El TiO_2 además de por sus cualidades fotocatalíticas también es muy empleado debido a su bajo coste ya que el titanio es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre, muestra buenas cualidades como la resistencia a medios corrosivos y la permanencia inerte ante casi todos los ácidos y bases fuertes, es decir, no genera residuos ni resulta tóxico.

El dióxido de titanio se presenta en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. De estas tres la más empleada es la anatasa ya que es la más sencilla de obtener mediante procesos convencionales de cloro o sulfato. Esta fase también es la que presenta mayor eficiencia fotocatalítica y mayor coeficiente de adsorción de compuestos orgánicos.

Una forma común de sintetizar el óxido de titanio es mediante el proceso sol-gel, ya que es un método muy económico. Este proceso da lugar a una estructura amorfa que se somete a temperaturas superiores a 350ºC haciendo que la superficie del material disminuya y las partículas aumenten de tamaño, esto da lugar a la fase anatasa. Si se continúa calentando el material se empieza a forma la fase rutilo pudiendo dar lugar a una fase mixta anatasa-rutilo. [2]

Este elemento elimina los contaminantes del agua mediante una reacción de oxidación desencadenada por el proceso fotocatalítico. En este proceso los electrones de la capa de valencia se excitan por la presencia de luz ultravioleta o luz visible pasando a la capa de conducción, esto hace que en la capa de valencia se produzcan reacciones de oxidación y en la de conducción de reducción. De esta forma se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia, sucediendo una recombinación de los pares electrón-hueco, lo que provoca un gasto de energía y por tanto disminuye la actividad fotocatalítica. [3]

Las reacciones de oxidación pueden producirse de forma directa por los huecos dejados por los electrones en la capa de valencia o de forma indirecta por los radicales de hidroxilo creados. De esta forma los contaminantes orgánicos del agua se convierten en sustancias no dañinas.

Al absorber la energía necesaria (hv), procedente de la radiación ultravioleta, que supere la energía de capa los electrones se excitan de la capa de valencia (VB) a la de conducción (CB)con lo que aparecen los pares electrón-hueco. Los huecos (H^+) interaccionan con las moléculas de agua que son absorbidas junto con los grupos OH^- formando radicales hidroxilos (OH^o) provocando la fotoxidación. En la banda de conducción se da la reacción de fotorreducción, los electrones reaccionan con el oxígeno dando lugar a radicales de superóxido que junto con el peróxido de hidrógeno forman más radicales hidroxilos [4].

Las reacciones que se producen durante este proceso son las siguientes [5]:

$$TiO_2 \ + \ hv \ \rightarrow TiO2(h^+{}_{(vb)}) + TiO2(e^-{}_{(CB)})$$

Se generan electrones que se rodean por las moléculas de O_2 absorbidas por la superficie fotocatalítica o que estaban disueltas dando lugar a radicales de superóxido:

$$e^-{}_{(CB)} + O_2 \rightarrow O_2{}^-$$

Estos radicales reaccionan con las moléculas de agua dando lugar a radicales de hiperóxido e hidroxilos.

$$O_2{}^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH$$

De forma simultánea los agujeros iniciales se rodean de grupos de hidroxilos o moléculas de agua dando lugar a más radicales de hidroxilo

$$OH^- + h^+_{(VB)} \rightarrow OH^{\cdot}_{ad}$$

$$H_2O \leftrightarrow (H^+ + OH^-) + h^+_{(VB)} \rightarrow OH^{\cdot} + H^+$$

Estos radicales son los que reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en el agua degradando así los contaminantes. A su vez durante este proceso puede ocurrir una recombinación de los agujeros y los electrones que reduzca la actividad fotocatalítica, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$TiO_2(h^+_{(VB)}) + TiO_2(e^-_{(CB)}) \rightarrow TiO_2$$

Este método descontaminante tiene el inconveniente de que necesita de radiación directa por lo que si el TiO_2 se encuentra sumergido en el agua la fotocatálisis no será tan eficaz como si estuviera el elemento flotando en la superficie ya que la radiación UV se atenúa con la profundidad en el medio acuoso.

2.2 Sol-gel / técnicas de fabricación de materiales fotocatalíticos

Este proceso se descubrió a mediados del siglo XIX, cuando se observó que bajo condiciones ácidas se obtenía sílice en forma de monolitos y fibras resultante de la hidrólisis del ortosilicato TEOS. Durante el siglo XX se llevaron a cabo varias investigaciones llegándose a publicar más de 35 000 informes sobre este proceso solo en la década de 1990. Hoy día es un proceso bien conocido y empleado sobre todo en la fabricación de óxidos de sílice y titanio, o para recubrimientos cerámicos de sartenes antiadherentes como alternativa al teflón. [6]

Este método consiste en la evolución de redes inorgánicas pasando por una fase coloidal llamada sol y la posterior gelación de esta formando un gel. Durante el proceso Sol-Gel se tienen lugar reacciones de hidrólisis y condensación Las características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

2.2.1 Sol

Como se menciona en el anterior apartado, el Sol es una suspensión coloidal, es decir, partículas sólidas de entre 1-100nm dispersas en el líquido que no se ven afectadas por la gravedad, por lo que no se depositan en el fondo. Las reacciones de hidrólisis y de condensación provocan la gelificación del

sol, se forma una red tridimensional en el seno del disolvente. Este proceso puede darse a temperaturas bajas.

El tamaño y la densidad de las partículas obtenidas dependerá de la concentración de ácido o base junto con la temperatura del proceso. Además, cuanta mayor degradación de las partículas se produzca más transparente será el sol.

2.2.2 Gel

El gel se forma a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación, se crean redes rígidas con microporos y cadenas poliméricas hasta conformar una única masa llamada gel. Durante este proceso la viscosidad del sol aumenta y va cambiando en función del tiempo de envejecimiento. Durante este envejecimiento se siguen produciendo cambios en la estructura y las propiedades tras la gelación.

En algunos geles se produce una reducción espontánea llamada sinéresis, que es una formación de enlaces o atracción entre las partículas que provoca la contracción de las redes y la expulsión de líquido de los poros. Durante esta etapa continua la condensación, disminuye la porosidad y la resistencia del gel aumenta. Esto ayuda a que no se rompan los enlaces durante el secado.

2.2.3 Etapas del sol-gel

En el conjunto del proceso se producen dos reacciones principales, hidrólisis y condensación. Durante la condensación se libera una molécula pequeña y se forman puentes de oxígeno u OH dando lugar a moléculas cada vez mayores y polímeros lineales, más o menos entrecruzados dependiendo del alcóxido de partida. [3]

Al añadir agua se inicia la hidrólisis y la polimerización que conducen a la formación del sol. Con la adición de agua se consigue la desestabilización del sol transformándose este en un gel. Durante el envejecimiento del gel se produce la sinéresis mencionada en el anterior apartado.

Una vez finalizado el envejecimiento del gel se seca y luego se le aplica un tratamiento térmico determinado en función del resultado final que queramos obtener.

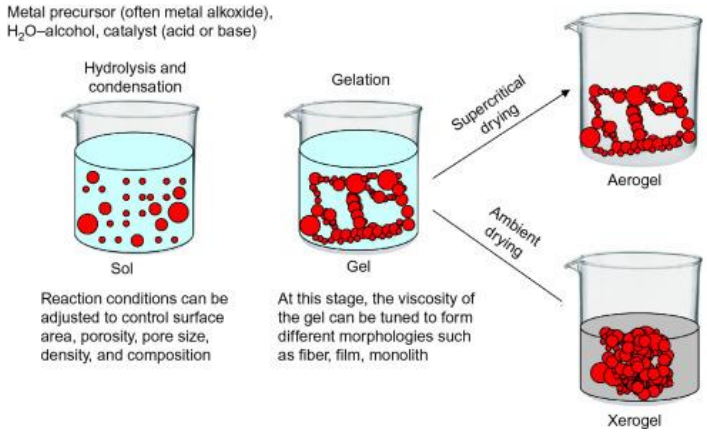


Figura 2-1 proceso Sol-Gel [7]

2.3 Fabricación aditiva

2.3.1 Inicios de la impresión 3D

La fabricación aditiva o AM (aditive manufacturing) conocida comúnmente como impresión 3D es un proceso de prototipado de adición de material. Esta técnica tiene sus inicios en el año 1976 con la invención de la impresora de inyección de tinta, luego en 1984 se realizaron avances sobre este tipo de impresión y se desarrollaron adaptaciones para pasar de la impresión por inyección de tinta a impresión con materiales. Desde entonces este método de producción ha seguido avanzando y desarrollándose, llegando a aplicarse en varias industrias.

La primera solicitud de patente para un dispositivo de impresión 3D tuvo lugar en Japón en 1981 por el Dr.Hideo Kodama, del instituto Municipal de Investigación Industrial de Nagoya. Este proyecto no se llevó a cabo debido a la falta de fondos ya que en la época aún no se consideraba una tecnología de interés este tipo de impresión. A pesar de estos inconvenientes, el Dr.Kodama inventó dos métodos de impresión aditiva con resina fotosensible.

En esta misma década un equipo francés de investigación presentó el proyecto de fabricación mediante solidificación de resinas fotosensibles curadas con luz UV al Centro Nacional de Investigación Científica de Francia. Este proyecto también fue rechazado por la falta de interés en esta tecnología y la aparente falta de áreas de aplicación. Se presentó la patente en 1984 pero no se continuó con el proyecto debido a la falta de fondos.

Finalmente, el hito que marcó el comienzo del desarrollo de la impresión 3D tuvo lugar en 1984. En este año, el actual fundador de 3D Systems Charles Hull, inventa la estereolitografía. Este proceso permite crear un objeto en 3D a partir de datos digitales. Se usaba para permitir que los usuarios pudieran probar un productor antes de que se invirtiera en la fabricación del modelo definitivo.

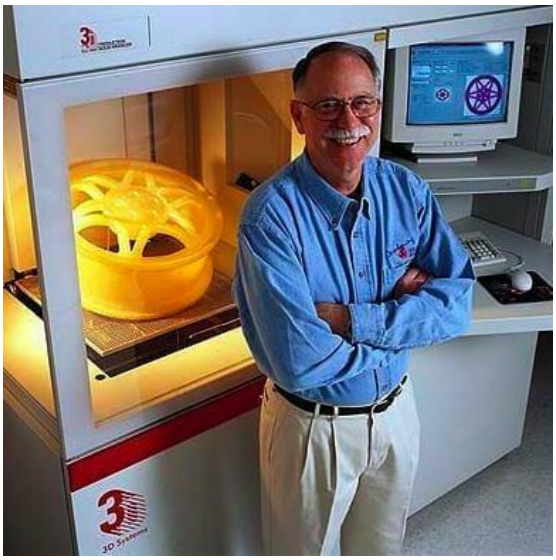


Figura 2-2 Charles Hull [8]

Desde entonces la fabricación aditiva ha seguido evolucionando, teniendo aplicación en multitud de sectores desde industrias mecánicas y de ingeniería industrial hasta el sector de la medicina con la impresión de órganos, prótesis e implantes. [8]

2.3.2 Qué es y aplicaciones

Es un proceso rápido, flexible y de gran precisión que se apoya en programas de diseño por ordenador, los conocidos “CAD” (Computer Aided Design) y sistemas de fabricación asistida por ordenador “CAM” (Computer Aided Manufacturiong).

La mayor ventaja de este sistema de fabricación es su capacidad para producir componentes con geometrías muy complejas, que de otra manera como con los procesos de moldeo o mecanizado no serían posibles de conformar. Además, producen menos desechos y desperdicios de material lo que reduce considerablemente el coste total de producción. También es un método rápido por lo que se suele emplear para producir piezas temporales para que sustituyan a las originales en caso de rotura o falta hasta que lleguen las piezas finales. [9]

Hay diversas técnicas dentro de la fabricación AM:

- Chorro de aglomerante (binder jetting)
- Deposición de energía dirigida (directed energy deposition)

- Extrusión de material (FDM)
- Chorro de material (material jetting)
- Fusión de lecho de polvo (powder bed fusion)
- Laminación en capas
- Fotopolimerización en cuba (vat photopolymerization)

Entre estas siete técnicas nos centraremos en las dos más empleadas, la FDM y SLA (estereolitografía)

2.3.3 FDM

Esta es la técnica de mayor uso y la más popular en los inicios de la impresión 3D. Al igual que el resto de las técnicas mantiene la libertad de realizar geometrías complejas y la capacidad de personalizar las piezas de forma sencilla, además de la minimización de montajes.

El FDM o modelado por deposición fundida se inventó a finales de la década de 1980 por el actual fundador de la empresa Stratasys, Scott Crump, comenzando su comercialización en 1990. Es de los primeros procesos que se desarrollaron en los comienzos de la fabricación aditiva.

Este proceso emplea termoplásticos en forma de filamentos enrollados en una bobina para imprimir las piezas. Estos filamentos se calientan en la impresora hasta su punto de fusión, sobre 200 ºC dependiendo del material, a través de una boquilla por la que se extruye a la plataforma que servirá de soporte para la pieza que se desea fabricar. Las dimensiones de la pieza vienen especificadas por un archivo en formato STL. Cada vez que se completa una capa el cabezal de impresión se eleva la altura de una capa antes de comenzar con el trazado de la siguiente. El filamento se solidifica en cuanto se posa formando así el sólido, cada capa se enfría antes de que comience a depositarse la siguiente encima. El tamaño de la capa también es modificable en función de las preferencias del usuario, los tamaños suelen ser sobre 1,5 milímetros de espesor de capa.

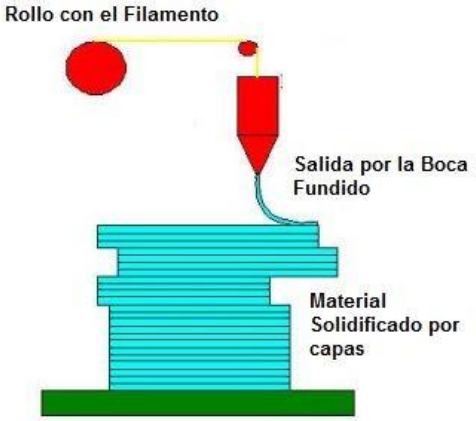


Figura 2-3 Impresión FDM [10]

El tamaño de capa influye en el acabado final de la pieza y en el tiempo de producción, un espesor menor implicará mayor precisión en el acabado, pero mayor tiempo invertido en el proceso. Este proceso de impresión puede provocar defectos en la pieza como que haya partes o capas que no se adhieran completamente generando huecos en la estructura, o por el contrario que se adhieran zonas que no deberían. [11]

2.3.4 SLA

La SLA o Estereolitografía es un proceso de fotopolimerización, es decir, convierte el material líquido en sólido capa por capa mediante una fuente de luz. Este proceso tiene sus inicios en la década de 1980 con las investigaciones del Dr. Hideo Kodama. Estas consistían en curar polímeros fotosensibles mediante el uso de luz ultravioleta generando estructuras por capas. Sin embargo, el término

estereolitografía fue acuñado por Charles Hull, que fue quién dio forma a la máquina de impresión de SLA. [12]

A este tipo de impresión también se le conoce comúnmente como impresión 3D de resina, ya que como materia prima se emplean resinas fotosensibles. Estas resinas se encuentran en estado líquido en un tanque y se va solidificando capa por capa por la acción de un láser que barre la superficie. Estas impresoras están compuestas por una bandeja de resina, una plataforma móvil en elevación, un láser UV, la óptica para enfocar y un espejo que refleja el láser en la dirección deseada.

Hay dos tipos de impresora de SLA dependiendo del sentido en el que se desplaza la plataforma. Una es la "right-side up". En esta la impresora está construida alrededor de un tanque grande que contiene la resina y la plataforma de construcción. El láser UV traza una capa sobre la superficie de la resina y luego la plataforma desciende una distancia igual al espesor de capa. Luego una cuchilla con resina pasa por encima de la superficie del tanque para distribuir el material de nuevo y comenzar el proceso con la siguiente capa. De esta forma las capas se crean una encima de otra hasta completar la pieza final. [13]

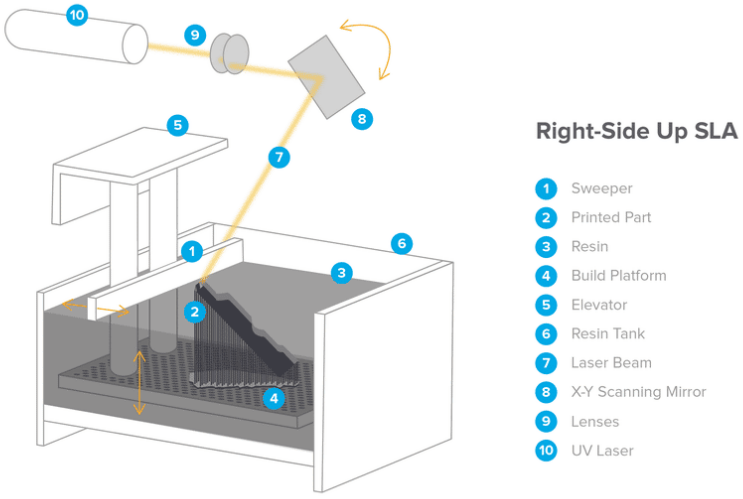


Figura 2-4 SLA Right-side Up [13]

El otro tipo de impresora es la "Upside-down" o SLA invertido. En este caso el tanque es transparente, de superficie antiadherente y puede ser de menor altura que la pieza que se quiere fabricar. En este caso la plataforma de construcción se sitúa en el fondo del tanque a una altura igual a la de capa. El láser se apunta a una serie de espejos que serán los que enfoquen la luz hacia arriba a través del fondo del tanque. La capa curada se separa del fondo del tanque mediante el desplazamiento vertical de la plataforma y un ligero movimiento horizontal del propio tanque, permitiendo así que la resina fluya por debajo de la capa recién creada e iniciando de nuevo el proceso hasta finalizar la pieza. En este tipo de impresoras se puede emplear menor cantidad de resina que en las right-side up ya que no tiene por qué estar toda la pieza sumergida, lo que hace que estas máquinas sean de menor tamaño y que se desperdicie menos material.

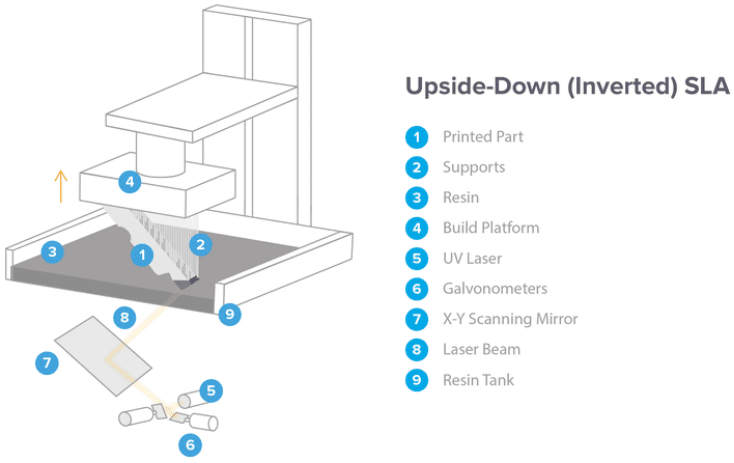


Figura 2-5 SLA invertido [13]

2.4 Mezcla de ambos procesos a nivel industrial

No existen muchos proyectos en el ámbito de la ingeniería mecánica que, hoy en día, empleen estas dos técnicas juntas, pero sí que ha tenido aplicaciones en el ámbito de la medicina. Esta técnica es útil a la hora de recrear tejidos o en la producción de implantes y prótesis ya que tienen menos riesgo de rechazo al producirse las piezas con material orgánico.

Estudios actuales reseñan las ventajas de usar la técnica sol-gel junto la impresión 3D para generar fabricar matrices biocompatibles más resistentes que las existentes anteriormente a esta innovadora técnica. Esta resistencia la atribuyen a reacciones como la hidrólisis que dan de resultado estructuras mas fuertes y fiables [14].

Otra aplicación para la que se investiga la mezcla de estos dos procesos es la impresión de alimentos mediante la tecnología 3D y en la que la técnica de sol-gel facilita el diseño de la materia prima para la impresión de estos alimentos. El objetivo de este proyecto es la adición de nutrientes específicos para una dieta o la utilización de esta técnica en misiones espaciales de larga duración en las que los astronautas disponen de recursos muy limitados [15]

3 DESARROLLO

3.1 Metodología

3.1.1 Materiales empleados

Reactivos:

- ESTEL 1000: Este producto pertenece a la familia de los Esteres Etílico del ácido Silícico [$Si(OEt)_4$], estos reaccionan con la humedad atmosférica transformándose en gel de Sílice y alcohol etílico. [16]
  Característica Físico-Químicas:
  - Aspecto: líquido incoloro
  - Densidad: 0,98 kg/l a 20ºC
  - Punto de ebullición inicial: 160ºC
  - Viscosidad: 10cp. A 25ºC
  - Contenido materia activa: 75%
  - Residuo seco: 35%

  Este gel de Sílice aporta las siguientes propiedades mecánicas al material en el que se emplea:
  - No provoca formación de subproductos secundarios dañinos.
  - Aporta permeabilidad al material tratado.
  - Evita formaciones de manchas o amarilleo debido a las radiaciones UV
- ESTEL 1200: este es un producto de doble acción consolidante-preventiva a base de Silicato de Etilo y agentes preservantes en solución de Alcohol Isopropílico. Este se usa principalmente como recubrimiento de materiales pétreos de naturaleza silicática, ladrillos, revoques e intónaco. Evita el deterioro debido a contaminaciones y desarrollo de microorganismos vegetales. Cumple los siguientes requisitos:
  - No provoca la formación de subproductos secundarios dañinos.
  - Hace al material tratado permeable al vapor de agua
  - Evita formaciones de manchas o películas brillantes y amarilleo bajo la acción de radiación UV
  - No es tóxico para el ser humano ni la fauna existente.

  Presenta las siguientes características Físico-Químicas:
  - Aspecto: líquido incoloro
  - Densidad: 0,92 kg/l a 20ºC
  - Punto de ebullición inicial: 81ºC
  - Viscosidad: 9,5cp. A 25ºC

  - Residuo seco: 25%

- n-Octylamine: [17]
  Propiedades Físico-Químicas:
  - Aspecto: Liquido incoloro o amarillento claro
  - Densidad: 0,2g/l a 25ºC
  - Punto de ebullición: 176ºC
  - Insoluble

- PDMS: es una silicona inerte moldeable que aporta maleabilidad a los fluidos. Este reactivo aporta elasticidad a las redes de polímeros y la propiedad de repeler el agua. [18]
  Propiedades Físico-Químicas:
  - Aspecto: Liquido viscoso incoloro
  - Densidad:
  - Punto de ebullición:
  - Viscosidad: 9-11 cp a 25ºC

- Oxido de Titanio: Como se indica en el apartado 2.1.1 este material es el principal impulsor de la reacción fotocatalítica. [19]
  Propiedades Físico-Químicas:
  - Aspecto: Polvo blanco
  - Fórmula: TiO_2
  - Densidad: 4,23g/ml
  - Punto de ebullición: 2900ºC
  - Insoluble en agua

- ZnO: este reactivo tiene propiedades protectoras y purificantes
  Propiedades Físico-Químicas:
  - Aspecto: Polvo blanco
  - Fórmula: TiO_2
  - Densidad: 4,23g/ml
  - Punto de ebullición: 2900ºC
  - Insoluble en agua

En la siguiente tabla se presentan los equipos y materiales empleados durante el proyecto:

Reactivos	**Material de laboratorio**	**Equipos**
ESTEL 1000	Pipetas	Baño de ultrasonidos
n-Octylamine	Vaso de precipitados	Espectrofotómetro
Agua destilada	Probetas	Balanza
PDMS	Placas de Petri	Lámparas UV
TiO_2	Tubos de metacrilato	Sonicador
Azul de metileno		
ESTEL 1200		
Plata		
ZnO		

Tabla 3-1 Resumen de los materiales empleados durante la realización del presente TFG

3.1.2 Lugares de trabajo

Este proyecto se ha llevado a cabo en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio de investigación de Química:
  Es uno de los laboratorios situados en el edificio de investigación del Centro Universitario de la Defensa (CUD) que se encuentra dentro del recinto de la Escuela Naval Militar, Marín, Pontevedra. En este laboratorio se realizó el proceso de producción de las diferentes muestras.
- Laboratorio de docencia de Materiales:
  Este laboratorio se encuentra en la planta baja del edificio del Isaac Peral. La zona de ensayos con luz ultravioleta está situada en un anexo de este laboratorio. En su interior no hay ventanas ni sistema de calefacción. Este cuarto se usa para guardar herramientas de uso poco habitual de forma que el tránsito de gente es muy bajo.
  Las lámparas UV están separadas del resto del almacén por tres mamparos situados a los laterales y por la parte de atrás. Hay tres lámparas colocadas encima de una mesa de metal, el soporte que las mantiene permite regular la altura de estas.

3.1.3 Precauciones de seguridad

Cuando se trabaje en la elaboración de las muestras se deberá vestir la bata de laboratorio o, en su defecto, ropa que cubra los brazos. También deben emplearse los guantes de látex para la manipulación de los reactivos, evitando así quemaduras químicas o reacciones en la piel. Recomendado también para el posterior lavado de los utensilios utilizados durante el experimento.

Durante la manipulación de los reactivos: ESTEL, PDMS y n-Octylamine, se deberá llevar puesta una mascarilla con el fin de evitar respirar los gases procedentes de estos productos. Además, se trabajara con ellos en la zona de la campana extractora del laboratorio de química.

3.1.4 Elaboración de muestras

La primera parte de la fase experimental del trabajo consistió en la elaboración de cuatro mezclas en las que se variaron las cantidades de PDMS y n-Octylamine para obtener el material fotocatalítico con el que se realizaron los primeros ensayos.

La composición básica de partida es la siguiente:

22,5 ml ESTEL 1000 + 7,5 ml PDMS + (0,6g TiO_2) + 0,05 ml n-Octylamine + 0,125 ml Agua destilada

A estas cuatro variaciones de la mezcla original las denominamos A, B, C y D. De cada mezcla se realizaron tres réplicas, obteniendo de la mezcla A las muestras; A1, A2 y A3, y de la misma forma con las mezclas B, C y D.

Las composiciones son las siguientes:

	ESTEL 100 (ml)	**PDMS (ml)**	**TiO_2 (g)**	**n-Octylamine (ml)**	**Agua destilada (ml)**
A	22,5	7,5	0	0,05	0,125
B	22,5	10	0,6	0,05	0,125
C	22,5	10	0,6	0,18	0,125
D	22,5	7,5	0,6	0,18	0,125

Tabla 3-2 Composición de las muestras iniciales

A continuación, se explica el proceso seguido en la elaboración de las muestras:

1º mezclamos el ESTEL 1000 con el PDMS y el TiO_2 (excepto en la mezcla A en la que no hay TiO_2).

2º Ponemos el vaso medidor con la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Para configurar correctamente el baño de ultrasonidos del laboratorio de química dejaremos el mando de la derecha en posición vertical, este selecciona la temperatura y de esta forma no activamos el control de temperatura del equipo realizando el proceso a temperatura ambiente. En el mando de la izquierda seleccionamos el tiempo de funcionamiento los 10 minutos. Y en el centro tenemos los botones de encendido y el "play" para empezar con los ultrasonidos.

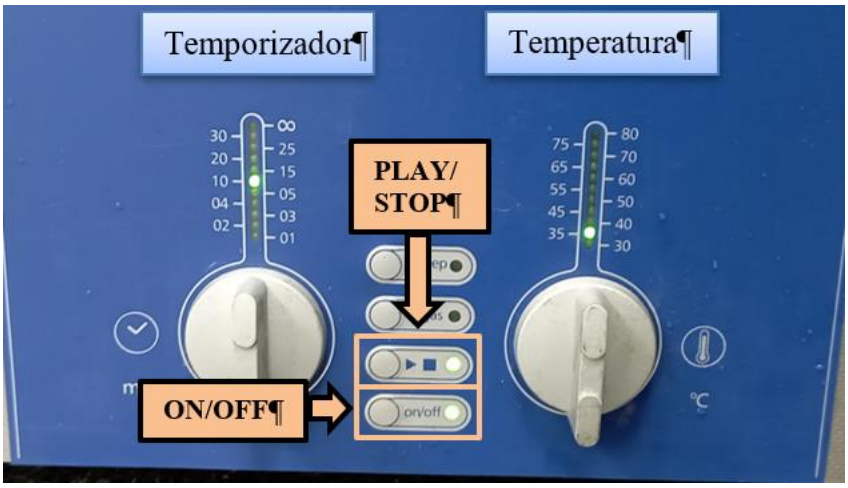


Figura 3-1 Controles del Baño de Ultrasonidos

3º Vertemos en el mismo vaso el agua destilada y el n-Octylamine.

4º Volvemos a poner la mezcla otros 10 minutos en el baño de ultrasonidos a temperatura ambiente. En caso de comprobar a simple vista que la mezcla no resulta homogénea se usará el sonicador con una amplitud del 50% durante 5 minutos.

5º Vertemos la mezcla en 2 placas de Petri y las dejamos hasta que solidifiquen (24-48h). Es importante rotular las placas de Petri con la nomenclatura que identifica a la muestra que hemos preparado antes de verter la mezcla.

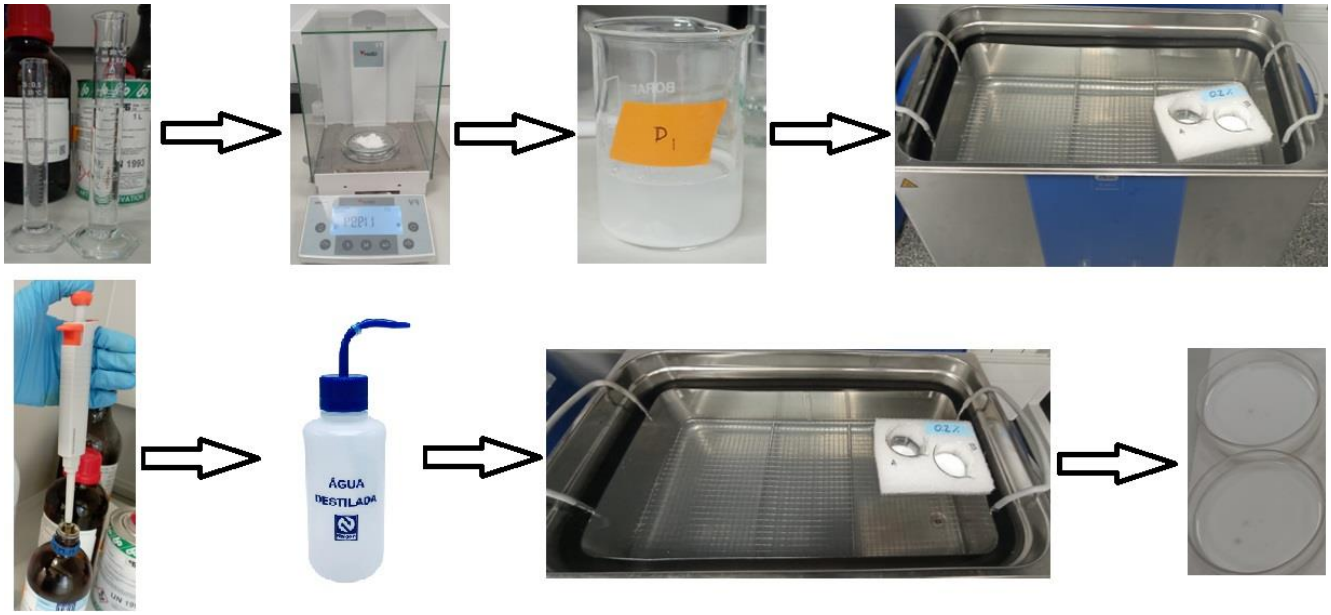


Figura 3-2 Elaboración de las muestras

Cuando tengamos todas las disoluciones en las placas de Petri se cubrirán para evitar la contaminación de estas.

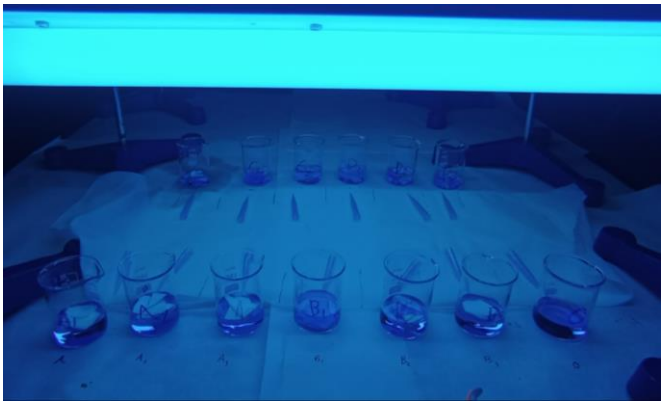
Tras la solidificación de las muestras primero observaremos la forma en que se han solidificado estas, las fracturas producidas y la forma de romperse con el objeto de analizar los resultados y compararlos con el resto de las muestras. Luego se pesarán en la balanza de precisión usando un vidrio de reloj. Y anotaremos los resultados para diseñar las pruebas en función de la cantidad de material que disponemos.

3.1.5 Configuración de pruebas

El objeto de estudio son 20 ml de disolución de azul de metileno y agua destilada en concentración 1/1000 ml.

Para la preparación del azul de metileno se debe llenar un matraz de 1000ml con agua destilada. Luego, usando la pipeta de precisión de 1500µl, se mide 1ml del tinte azul de metileno y se vierte directamente en el matraz y se enrasa con agua destilada. Después se tapa el matraz y se agita para que se mezcle la disolución hasta que resulte homogénea a simple vista.

En cada prueba se analiza un vaso de precipitado por cada tipo de muestra más otro con únicamente la disolución de azul de metileno (AM), sin ningún material fotocatalítico, para comprobar su degradación sin la presencia de ninguna reacción fotocatalítica y así contrastar los resultados con el resto



de las disoluciones. Se toman 2 ml de muestra de cada una de las disoluciones cada 30 minutos hasta la hora y media y luego a las 6 y a las 24 horas.

Esta prueba se debe realizar en el laboratorio de materiales de la planta baja del Isaac Peral, donde

Figura 3-3 Prueba con luz UV

se encuentran las lámparas de luz ultravioleta. Posteriormente estas muestras se llevan al laboratorio de investigación de química para analizarlas mediante el espectrofotómetro, tomando como muestra de blanco 2 ml de agua destilada.

Para usar el espectofotómetro primero se debe encender el ordenador de la izquierda que es el que está conectado al equipo. Se enciende el equipo y luego se inicia el programa “Utility lambda” en el ordenador. Seleccionamos el menú “1” de aplicaciones en el equipo, luego el “1” de longitud de onda simple y usamos una longitud de onda de 664nm. Antes de comenzar a medir nuestras muestras medimos 2 ml de agua destilada para designar como valor de referencia.

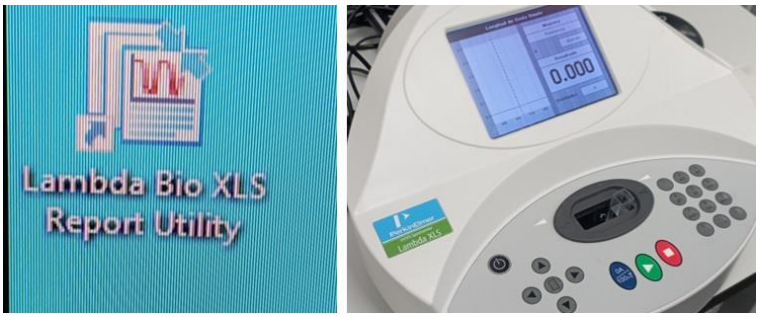


Figura 3-4 Espectofotómetro y programa utilizado

4 RESULTADOS

4.1 Análisis de muestras

4.1.1 Primeras muestras

Se dejan secar las placas de Petri hasta que solidifiquen (24/48h) y se pesa el sólido resultante obteniendo los siguientes valores:

	A (29,579g)	B (32,634 g)	C (32,742g)	D (30,274g)
1	Peso final = **18,377g** Diferencia = 11,202g	Peso final = **22,823g** Diferencia = 9,811g	Peso final = **19,727g** Diferencia = 13,015g	Peso final = **19,466g** Diferencia = 10,808g
2	Peso final = **18,883g** Diferencia = 10,696g	Peso final = **22,869g** Diferencia = 9,765g	Peso final = **19,928g** Diferencia = 12,814g	Peso final = **18,067g** Diferencia = 12,207g
3	Peso final = **18,213g** Diferencia = 11,366g	Peso final = **22,208g** Diferencia = 10,426g	Peso final = **20,594g** Diferencia = 12,148g	Peso final = **18,704g** Diferencia = 11,570g

Tabla 4-1 Pesos finales tras la solidificación de las muestras

Según la cantidad de material final obtenida decidimos las cantidades a usar en las pruebas de eliminación de azul de metileno. El objetivo es poder identificar la mejor composición de estas muestras iniciales y la mejor configuración de la altura de las lámparas UV. También se debe de dejar material suficiente para posteriormente llevar a cabo los análisis en el laboratorio de la Universidad de Vigo de los que hablaremos **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**.

De esta forma se realizan las siguientes pruebas:

- **Prueba 1. 20ml + 1g de material y lámparas a 21 cm.**

	30min	1h	1h30min	6h	24h
A1 (1,000g)	1,130	1,225	1,102	1,087	0,444
A2 (1,003g)	1,227	1,232	1,049	1,002	0,389
A3 (0,999g)	1,080	1,106	1,055	1,010	0,402
B1 (0,995g)	1,000	0,947	0,847	0,610	0,127
B2 (1,005g)	1,153	1,108	1,054	0,713	0,140
B3 (1,017g)	0,948	0,930	0,874	0,658	0,139

C1 (0,993g)	1,017	0,977	0,875	0,804	0,065
C2 (1,000g)	0,870	0,798	0,756	0,689	0,055
C3 (1,002g)	1,053	0,978	0,865	0,690	0,068
D1 (1,050g)	1,021	0,987	0,960	0,040	0,002
D2 (1,009g)	0,824	0,755	0,700	0,037	0,008
D3 (1,010g)	0,822	0,775	0,635	0,044	0,007
AM	1,114	1,169	1,161	1,112	1,167

Tabla 4-2 Prueba 1

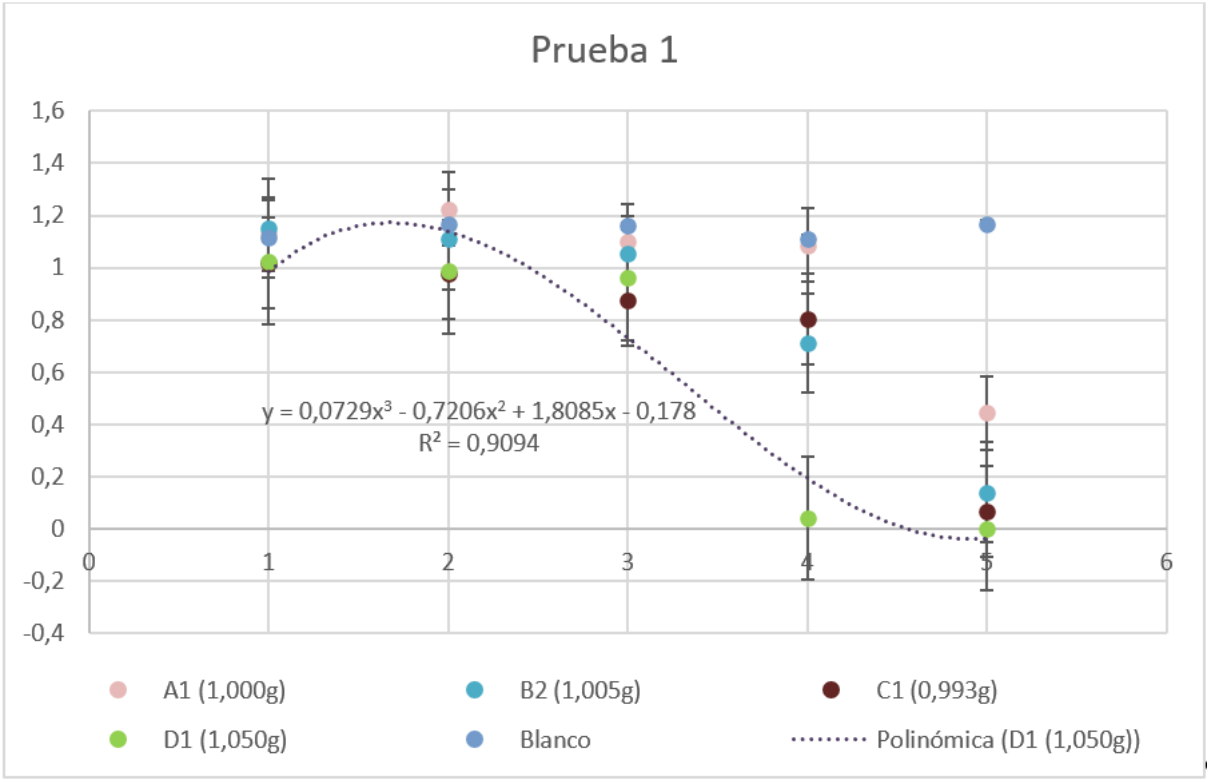


Figura 4-1 Gráfica Prueba 1

En esta primera prueba se observa una clara diferencia entre las 4 muestras, según los datos obtenidos en la tabla y lo representado en la gráfica se aprecia que la muestra D elimina mayor cantidad del tinte presente en el agua. Esta diferencia se aprecia a las 6 horas de exposición UV donde la disolución en la que hemos aplicado el material D no presenta a penas coloración azul.

De esta prueba inicial también se sacan las conclusiones de que el TiO_2 es un elemento clave que optimiza el proceso de fotocatalización ya que lo podemos comparar los resultados obtenidos con la muestra A que no tiene TiO_2 en su composición y en la que a las 24h aún se puede apreciar el agua con una coloración azul procedente de nuestro "contaminante" el azul de metileno con las otras tres muestras que sí contienen TiO_2. Otro de los factores importantes a tener en cuenta es que nuestro blanco no se degrada con la acción del tiempo ni la exposición a la luz ultravioleta. Esto permite atribuir de forma absoluta la eficacia de la descontaminación del agua al material fotocatalítico y no a otros factores ambientales.

- **Prueba 2. 20ml + 2g de material y lámparas a 21 cm.**

En esta prueba se aumenta la cantidad de material y se mantiene la distancia de la fuente de radiación ultravioleta con el fin de determinar en qué grado afecta la cantidad de material usado a la velocidad y eficacia del proceso de descontaminación.

	30min	1h	1h30min	6h	24h
A1 (2,080g)	1,298	1,294	1,1755	0,793	0,250
A2 (2,010g)	1,382	1,280	1,1495	0,951	0,219
A3 (1,999g)	1,290	1,203	1,077	0,652	0,235
B1 (2,030g)	1,189	1,046	0,807	0,353	0,098
B2 (1,960g)	1,334	1,237	1,074	0,417	0,093
B3 (1,980g)	1,152	1,052	0,957	0,378	0,086
C1 (2,010g)	1,189	1,103	1,014	0,437	0,042
C2 (1,990g)	1,177	0,989	0,842	0,395	0,052
C3 (2,010g)	1,155	1,038	0,856	0,393	0,073
D1 (2,020g)	1,205	1,063	1,014	0,052	0,009
D2 (2,010g)	0,784	0,577	0,512	0,069	0,016
D3 (2,000g)	0,782	0,602	0,405	0,038	0,116
AM	1,349	1,395	1,385	1,408	1,094

Tabla 4-3 Prueba 2

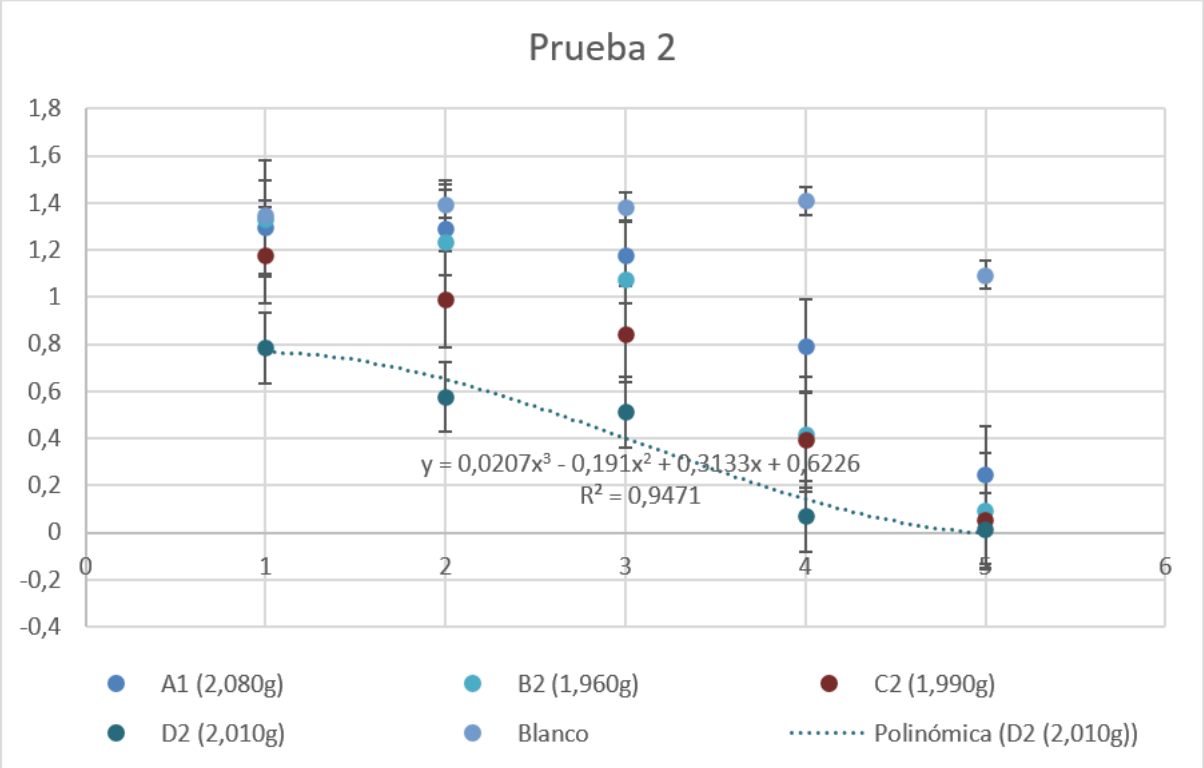


Figura 4-2 Gráfica Prueba 2

Por los resultados obtenidos se ve que la cantidad de material empleado afecta sobre todo con las composiciones A, B y C que son las menos eficaces. Comparando los resultados con la anterior prueba vemos que con el material D se obtienen prácticamente los mismos resultados, sin embargo, con las otras tres composiciones sí que se aprecia una mejora en la eliminación del tinte a partir de las 6 horas de exposición.

- **Prueba 3. 20ml+3g de material y lámparas a 21 cm.**

Seguimos el mismo procedimiento que en la anterior prueba, pero con 3 gramos de material en cada disolución en vez de 2 con el fin de ver si alguna de las muestras es más eficaz eliminando el azul de metileno que la disolución D al aumentar la cantidad de material.

	30	1h	1h30	6h	24h
A1 (2,977g)	1,466	1,364	1,249	0,500	0,056
A2 (2,981g)	1,538	1,329	1,250	0,900	0,050
A3 (3,016g)	1,501	1,301	1,099	0,295	0,069
B1 (2,973g)	1,379	1,145	0,768	0,097	0,069
B2 (3,038g)	1,516	1,367	1,094	0,121	0,047
B3 (3,049g)	1,356	1,174	1,040	0,098	0,034
C1 (3,002g)	1,362	1,229	1,154	0,07	0,019
C2 (3,012g)	1,484	1,181	0,928	0,101	0,049
C3 (3,035g)	1,257	1,099	0,847	0,096	0,078
D1 (2,988g)	1,390	1,14	1,069	0,065	0,016
D2 (2,983g)	0,744	0,4	0,325	0,101	0,025
D3 (3,011g)	0,742	0,429	0,175	0,033	0,225
AM	1,585	1,622	1,61	1,704	1,022

Tabla 4-4 Prueba 3

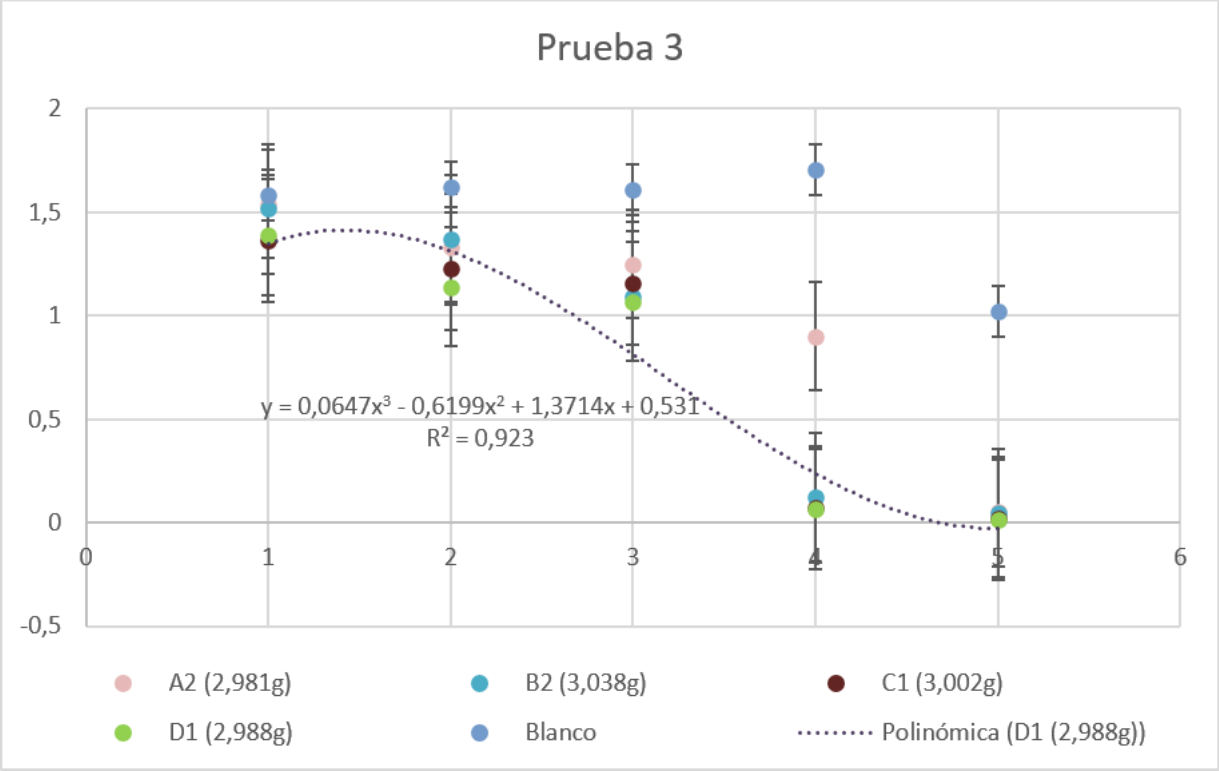


Figura 4-3 Gráfica Prueba 3

Esta prueba nos confirma que la muestra más eficaz es la D, según los datos a las 6h se aprecia que la mayor cantidad de azul de metileno eliminado del agua se da en las disoluciones en las que se aplica la muestra D.

La siguiente prueba se dispondrán las lámparas a la mitad de altura con el fin de comprobar si la distancia a la fuente de radiación es un factor determinante en los resultados obtenidos.

- **Prueba 4 20ml+3g de material y lámparas a 12 cm.**

	30min	1h	1h30min	6h	24h
A1 (3,003g)	1,521	1,473	1,417	0,836	0,189
A2 (2,936g)	1,468	1,430	1,390	0,669	0,104
A3 (3,001g)	1,465	1,476	1,387	0,828	0,129
B1 (3,020g)	1,343	1,091	0,941	0,056	0,020
B2 (2,970g)	1,403	1,264	1,083	0,195	0,048
B3 (3,040g)	1,372	1,249	1,163	0,144	0,074
C1 (3,031g)	1,546	1,175	0,769	0,064	0,014
C2 (2,989g)	1,332	1,154	1,018	0,130	0,090
C3 (2,972g)	1,469	1,209	0,914	0,102	0,040
D1 (3,083g)	1,487	1,116	0,828	0,017	0,002
D2 (2,971g)	0,673	0,444	0,185	0,057	0,047
D3 (3,004g)	0,778	0,422	0,207	0,095	0,052
AM	1,611	1,689	1,628	1,497	1,774

Tabla 4-5 Prueba 4

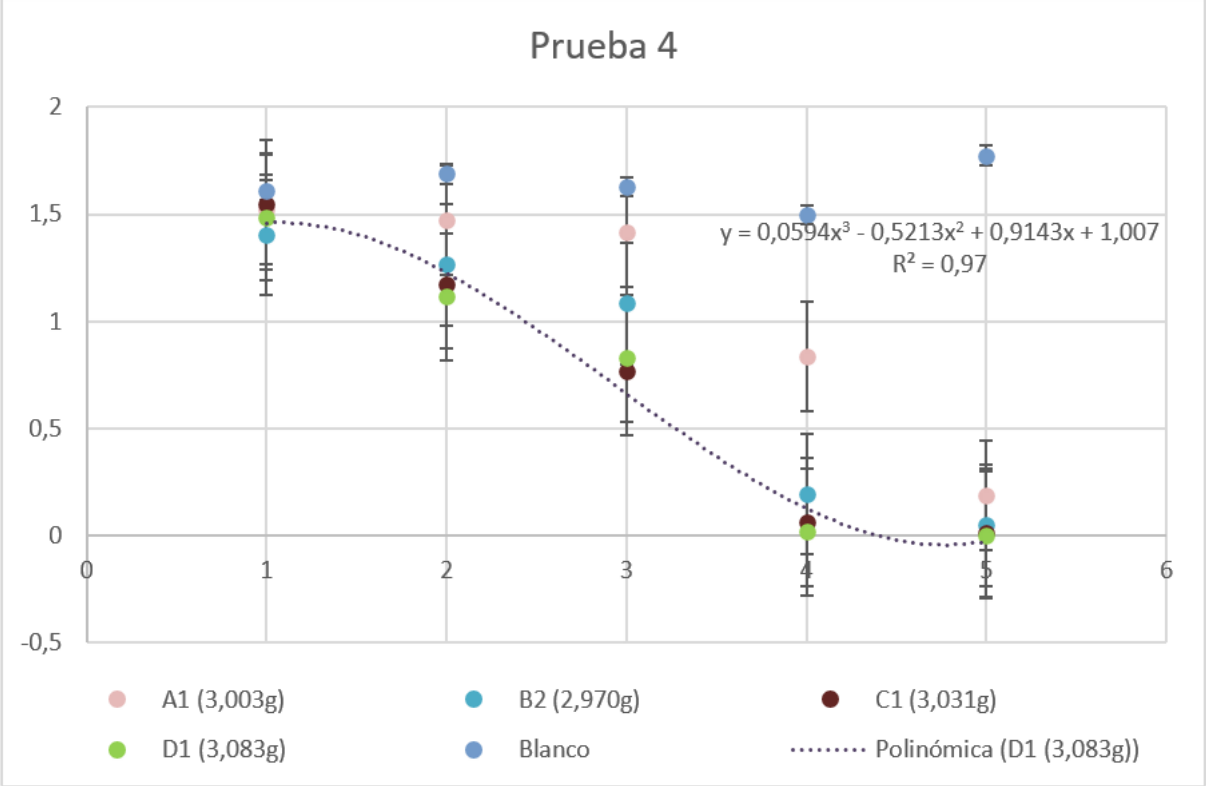


Figura 4-4 Gráfica Prueba 4

Se aprecia una pequeña diferencia en el resultado final a las 24 horas de exposición de las cuatro composiciones lo que nos lleva a la conclusión de que la distancia a la fuente de radiación afecta al proceso de catalización. A menor distancia este será más eficaz eliminando mayor cantidad de residuo en menos tiempo.

Con estas cuatro pruebas se configura la prueba que aportará mejores resultados. Con las lámparas de luz ultravioleta a 12 cm del suelo y 3 gramos de material fotocatalítico en 20 mililitros de disolución con concentración 1/1000 de azul de metileno.

El último objetivo de esta fase inicial es comprobar que clase de ESTEL es el que dará mejores resultados. Para esto se realizará una muestra E con la composición D cambiando el ESTEL 1000 por el ESTEL 1200 que es un reactivo más hidrofílico que el anterior. De forma que la composición es la siguiente:

22,5 ml ESTEL 1200 + 7,5 ml PDMS + (0,6g TiO_2) + 0,18 ml n-Octylamine + 0,125 ml Agua destilada

Se realiza el ensayo con 3 gramos de muestra y 20 mililitros de disolución de azul de metileno y las lámparas a una altura de 12 centímetros.

	30min	1h	1h30min	6h	24h
E1 (3,000g)	1,219	0,978	0,959	0,634	0,296
E2 (3,000g)	1,255	1,144	1,075	0,600	0,188
E3 (3,020g)	1,290	1,120	0,920	0,598	0,296
AM	1,611	1,689	1,628	1,497	1,774

Tabla 4-6 Prueba ESTEL 1200

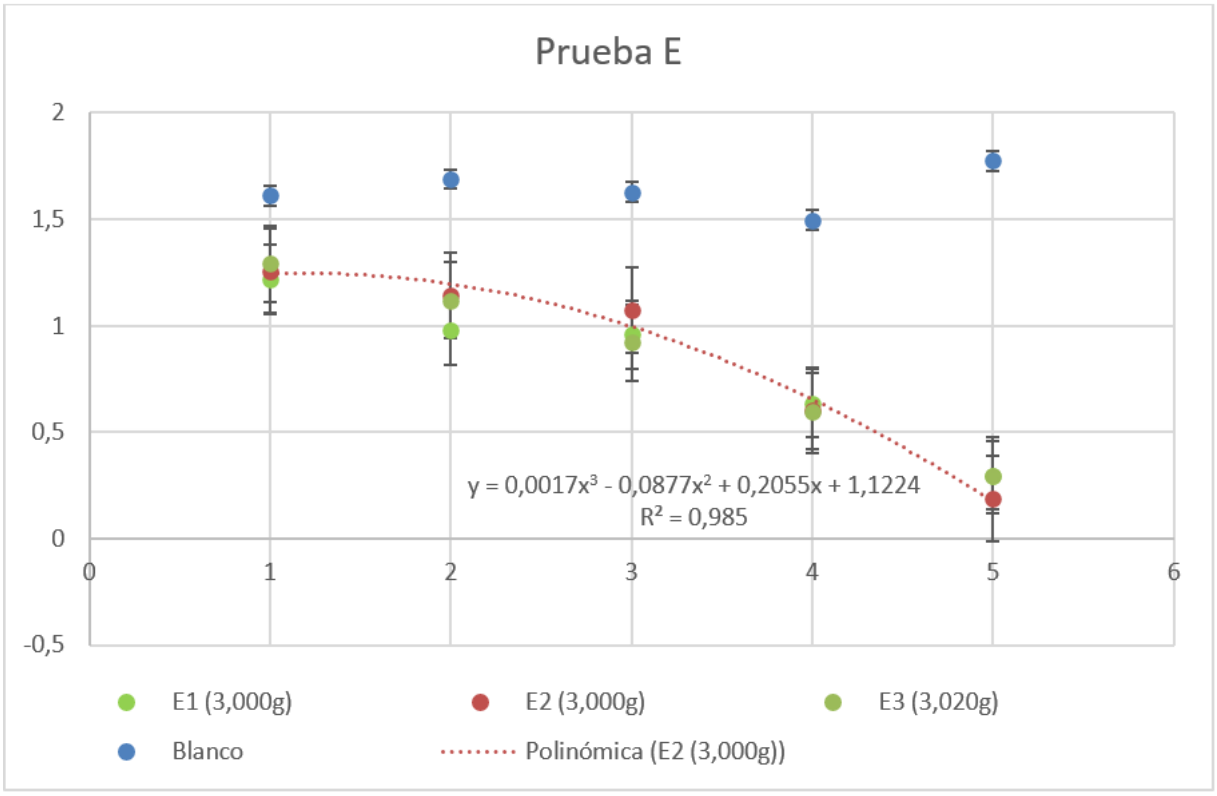


Figura 4-5 Gráfica Prueba ESTEL 1200

Como se observa en la tabla la muestra E es menos eficaz que la muestra D a la hora de eliminar el tinte. Además, como se ve en la Figura 4-6**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** la muestra E deja restos en el agua apreciables a simple vista. La turbidez que se aprecia en la disolución puede deberse a que el ESTEL 1200 es más hidrofílico que el ESTEL 1000, de forma que la muestra se degrada en la disolución y se puede apreciar la separación del ESTEL 1200 con el agua.



Figura 4-6 Muestra E tras 24h de experimento

4.1.2 Segunda fase experimental

En la anterior fase se selecciona la composición D como la más eficaz. Esta segunda fase tiene el fin de determinar la cantidad más adecuada de TiO_2, que mejore el proceso, pero sin que haya exceso de este reactivo en la composición final.

La composición base es:

22,5 ml ESTEL 1000 + 7,5 ml PDMS + (Xg TiO_2) + 0,18 ml n-Octylamine + 0,125 ml Agua destilada

Se realizan 4 mezclas diferentes según la cantidad de TiO_2;

D_1=0,6 gramos de TiO_2

D_2=1,0 gramos de TiO_2

D_3=1,4 gramos de TiO_2

D_4=2,0 gramos de TiO_2

Los ensayos se realizan bajo las mismas condiciones que la prueba 4, es decir, con las lámparas UV a 12 cm, 20 ml de azul de metileno y 3 gramos de material. Obteniendo los resultados que se muestran en la tabla:

	30min	**1h**	**1h30min**	**6h**	**24h**
D_1 (2,988g)	1,209	0,833	0,565	0,039	0,026
D_2 (2.986g)	1,102	0,785	0,497	0,003	0,000
D_3 (3,012g)	1,155	0,849	0,598	0,073	0,024
D_4 (2,992g)	1,113	0,826	0,487	0,033	0,032
AM	1,611	1,689	1,628	1,497	1,774

Tabla 4-7 Prueba D (XgTiO2)

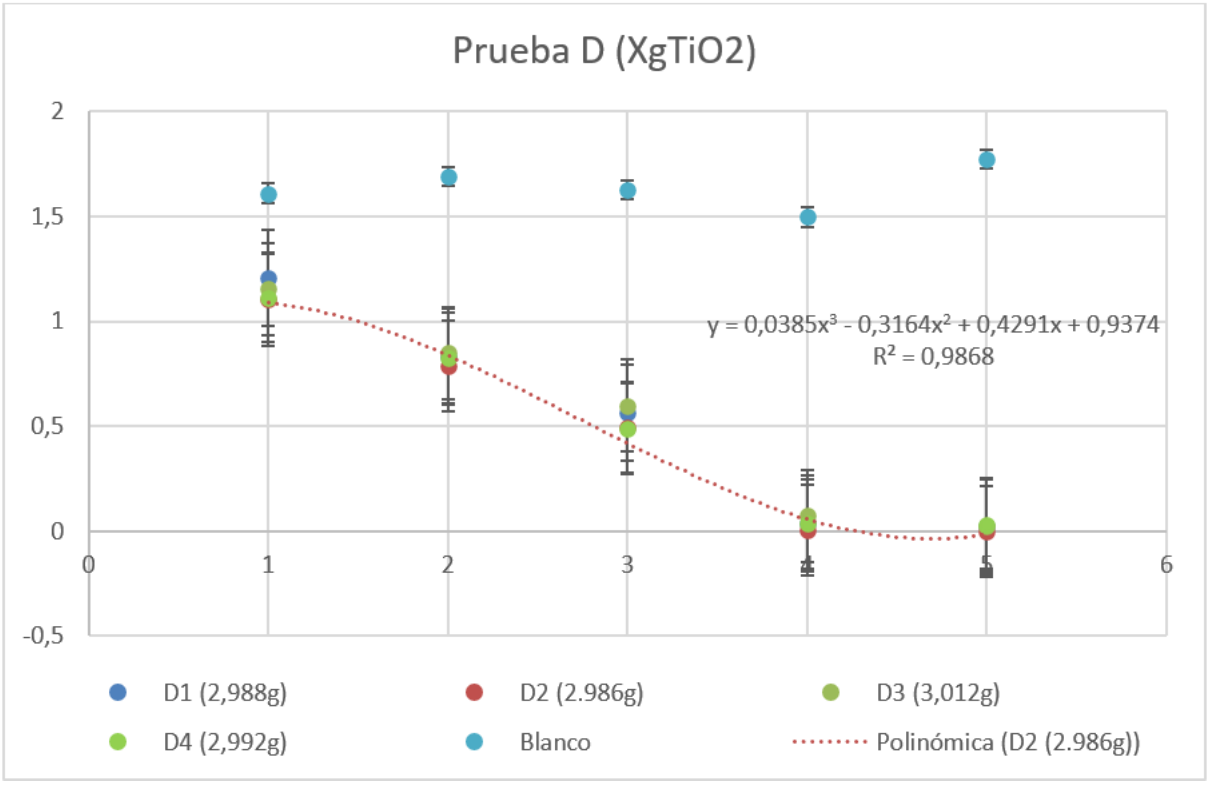


Figura 4-7 Gráfica Prueba D(XgTiO2)

Según los resultados obtenidos la composición más eficiente de todas es la D_2 ya que a las 6 horas es la que muestra una mayor limpieza del agua.

Para finalizar la fase experimental se trata de conseguir un aumento del rendimiento de la reacción fotocatalítica. Esto se hace añadiendo diferentes cantidades de óxido de zinc. La composición base empleada es la D2, la más eficiente de las experimentadas anteriormente.

Antes de presentar los datos obtenidos se reseña que el PDMS empleado en estas muestras es de densidad ligeramente superior al de las anteriores ya que al finalizar la anterior fase se agotaron las existencias del PDMS inicial.

22,5 ml ESTEL 1000 + 7,5 ml PDMS + 1g TiO_2 + 0,18 ml n-Octylamine + 0,125 ml Agua destilada + Xg ZnO

G_1= 0,5g ZnO

G_2= 1g ZnO

G_3= 1,5g ZnO

Los resultados obtenidos son los siguientes;

	30min	1h	1h30min	6h	24h
G_1 (3,020g)	1,180	0,965	0,848	0	0
G_2 (3.086g)	1,115	0,987	0,864	0	0
G_3 (3,008g)	1,187	0,876	0,679	0	0
AM	1,611	1,689	1,628	1,497	1,774

Tabla 4-8 Prueba muestras G

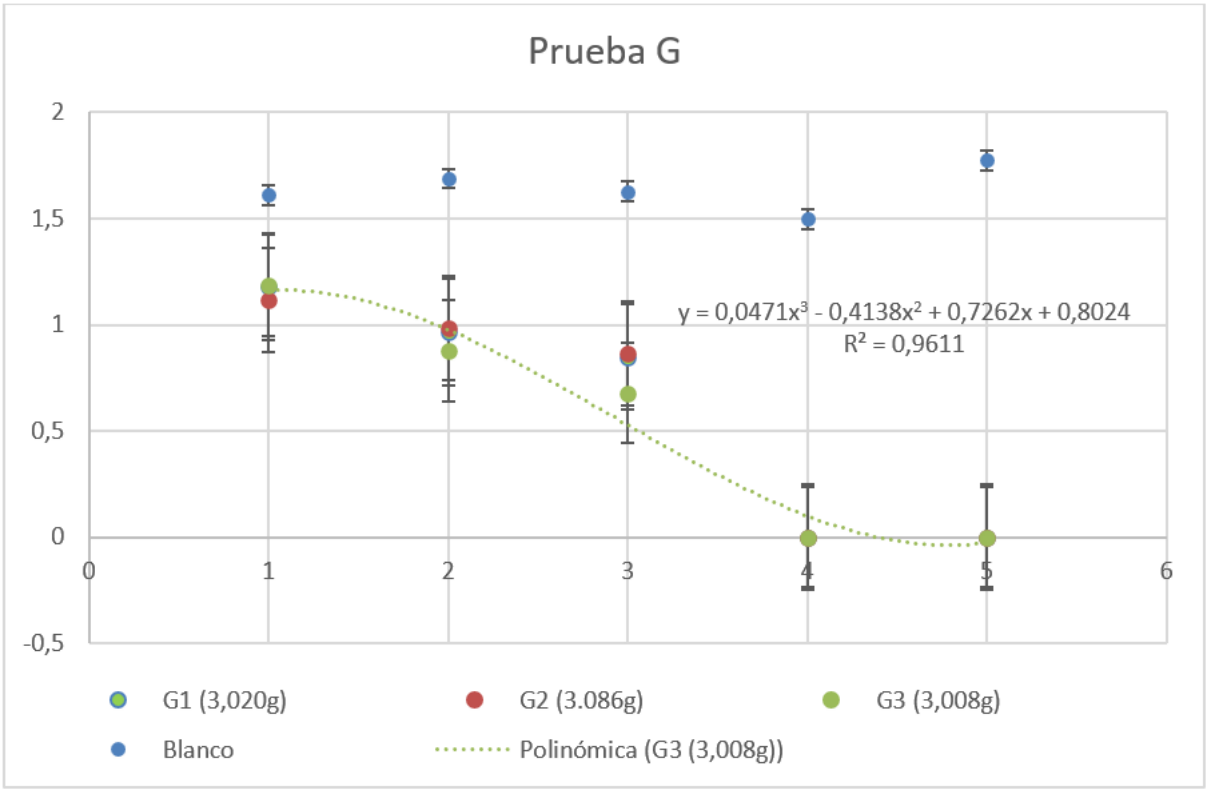


Figura 4-8 Gráfica Prueba G

Según las pruebas realizadas se observa que a las 6h ya se ha conseguido eliminar el azul de metileno al completo. Según estos resultados se puede confirmar que la adición de una pequeña cantidad de ZnO optimiza el proceso de descontaminación del agua. En la siguiente secuencia de imágenes se puede ver claramente la completa eliminación del tinte empleado como contaminante del agua.

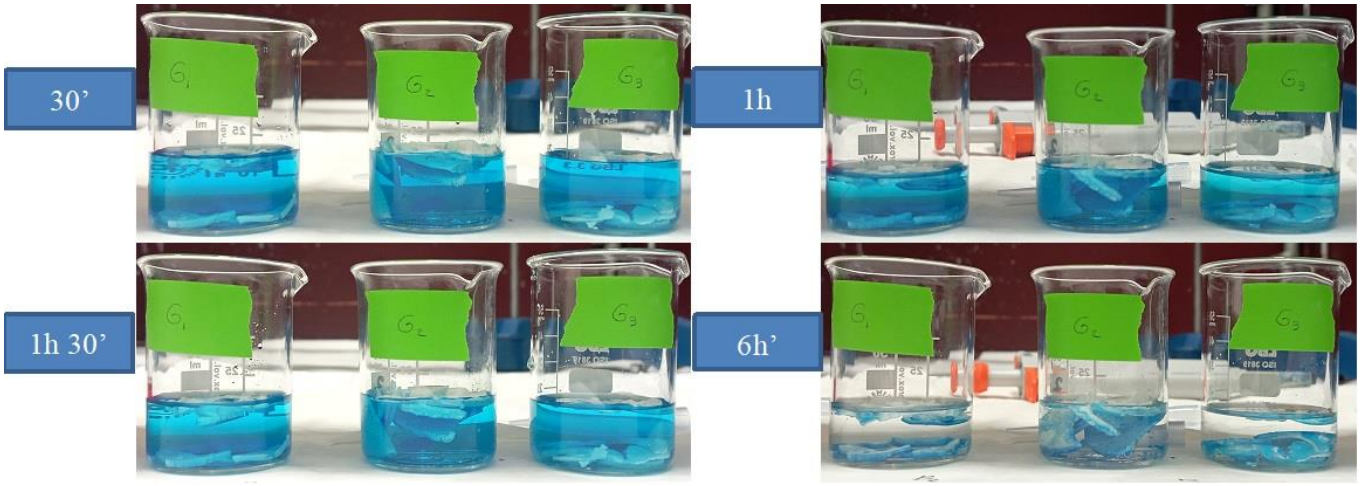


Figura 4-9 Evolución prueba muestras G

4.2 Caracterización de las muestras

Existen numerosos tipos de análisis que nos aportan información sobre la composición final, características físicas y químicas de las muestras fabricadas en los experimentos. Estos ensayos son de gran utilidad en los proyectos en los que se fabrican materiales nuevos y de los que no hay estudios previos que aporten información sobre estas características finales. Permitiendo un análisis más exhaustivo de las muestras finales y unas conclusiones con mayor grado de especificación que las pruebas rudimentarias que solo aportan información superficial de los materiales obtenidos.

4.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Esta técnica, más conocida por FTIR, es utilizada para identificar grupos funcionales en los materiales. Consiste en radiar la muestra objeto de estudio con infrarrojos para observar que cantidad de radiación es absorbida por la muestra y cuanta la atraviesa. La absorción de radiación IR de cada enlace de la molécula es la que determina el espectro obtenido. Este espectro se designa como porcentaje de transmitancia frente al número de onda, este representa la huella molecular de la muestra. La transformada de Fourier es la que convierte la salida del detector en un espectro interpretable.



Figura 4-10 Equipo FTIR Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer

En este ensayo el equipo empleado es el Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer. El procedimiento seguido para la realización del análisis es el mismo para todas las muestras de este proyecto. Primero se limpia el cristal del FTIR con etanol, luego se realiza la compensación de la señal de fondo y entonces se coloca una pequeña cantidad de la muestra a analizar, se cierra la prensa y comienza el análisis del material. El rango de análisis en todas las muestras está entre los 4000 cm^{-1} y los 450 cm^{-1}.

De este ensayo se obtienen los siguientes resultados:

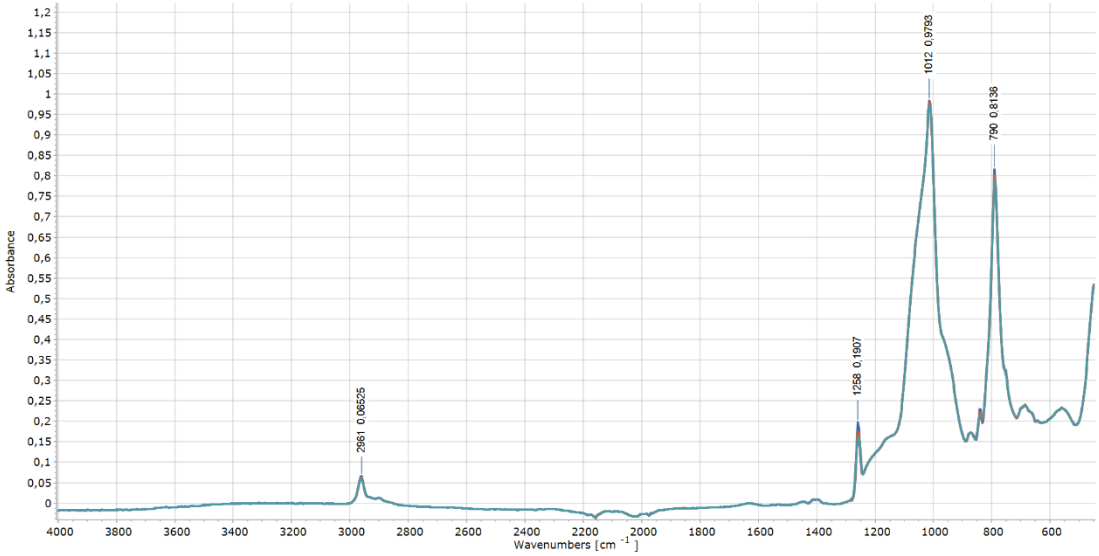


Figura 4-11 Espectrometría de la muestra D

En la Figura 4-11 se puede observar el espectro de IR obtenido por FTIR para la muestra D. Se pueden identificar los picos en 1260 cm^{-1}, que se corresponden con el enlace Si-CH_3 del PDMS mientras que los picos de mayor intensidad, los de 1012 cm-1 y 790 cm-1 se corresponde con los enlaces Si-O del Estel 1000, tal y como se puede comparar con la amplia literatura sobre el tema

En la Figura 4-12 se muestra los espectros de IR conjuntos de las muestras A, B C y D, donde claramente se observa como los picos son coincidentes y por tanto la composición base es la misma que la de la muestra D. El enlace Ti-O estaría sobre los 400 cm^{-1}, lo cual está más allá de la sensibilidad del dispositivo y además no sería medible con esta técnica. Con esto se constata que el material sintetizado en el laboratorio se corresponde con el buscado a partir de los reactivos químicos precursores.

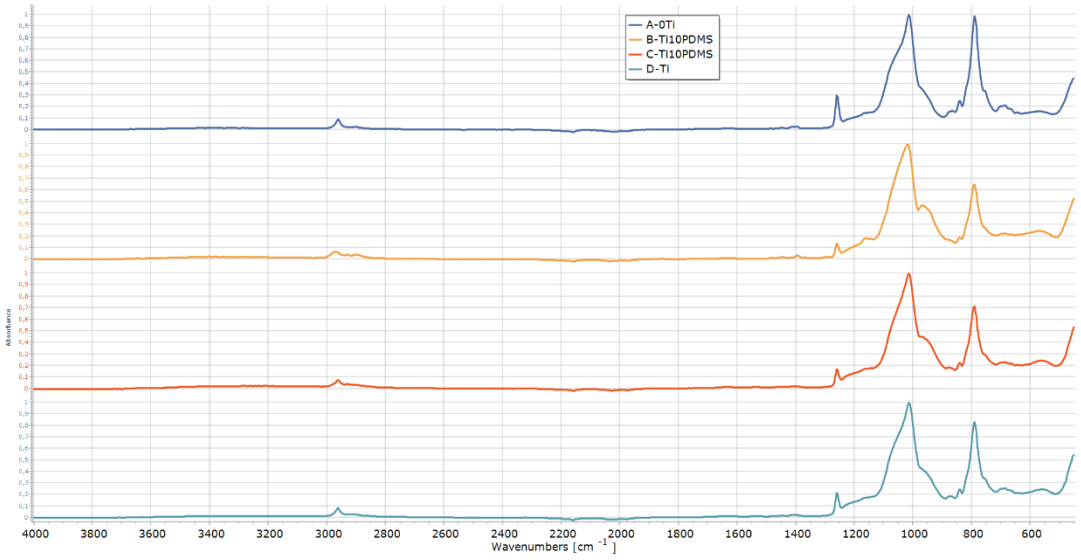


Figura 4-12 Espectros de las muestras A, B, C y D

Lo mismo se puede comentar para las muestras D con distinta concentración de TiO2, en este caso se ha realizado un ajuste de la base de los 4 espectros, para que todos tengan la misma referencia cero (había notables diferencias debido a efectos propios de la medición). Esto es simplemente una corrección matemática de los espectros.

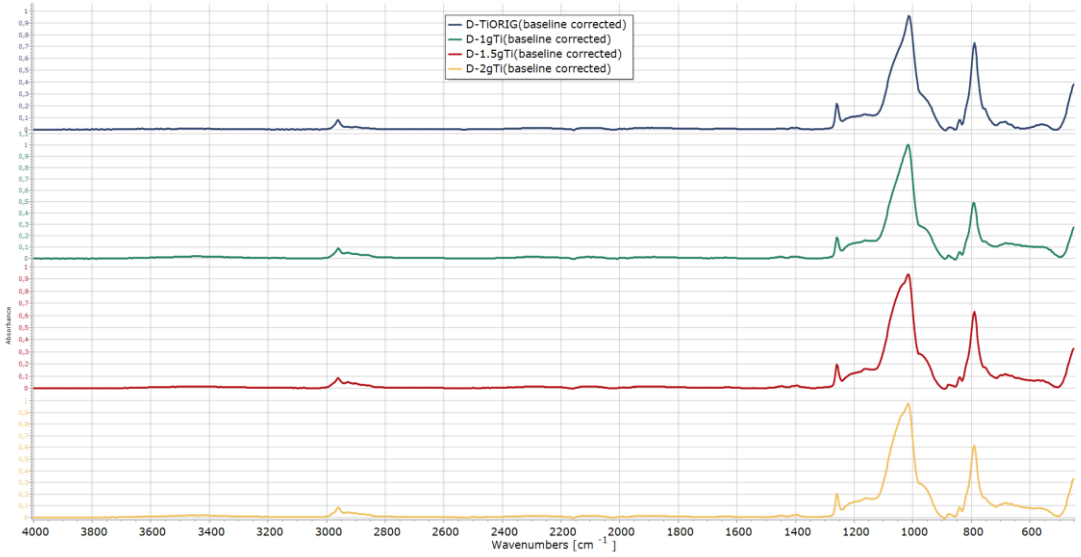


Figura 4-13 Espectros de las muestras D1, D2, D3 y D4

Y las muestras G. Aunque en la gráfica se aprecian diferencias entre las muestras G1 y G2, en realidad no hay ningún pico distinto. La pendiente más pronunciada que se ve en la G1puede ser por la intensidad de la señal en la medida, errores en la misma (esa parte del final se acerca al límite de medición del dispositivo), etc.

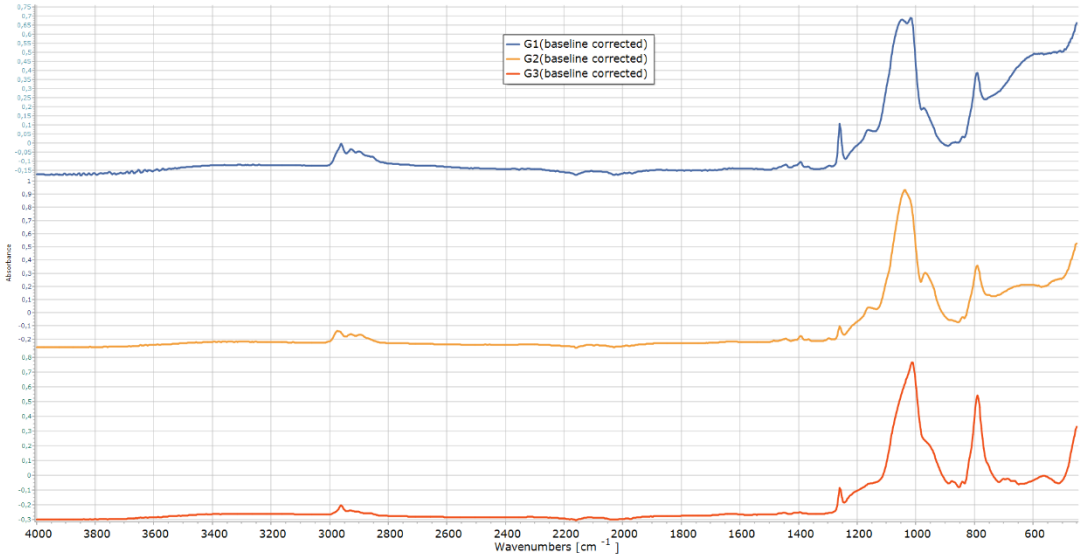


Figura 4-14 Espectro de las muestras G1, G2 y G3

En general se puede concluir que el dopaje de la mezcla con TiO_2 y ZnO no aparece afectar de forma apreciable la composición base del material sintetizado.

Esto se comprueba con la comparación de los espectros de las muestras G y la D1:

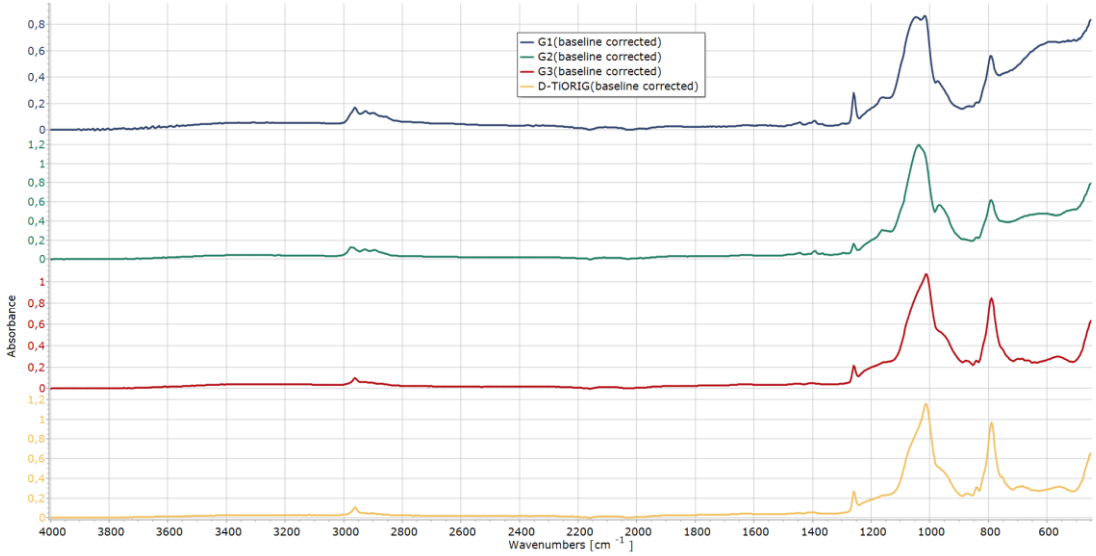


Figura 4-15 Espectros de las muestras G1, G2, G3 y D1

4.2.2 Goniómetro de ángulo de gota

Este instrumento se usa para medir el ángulo de contacto de una gota sobre una superficie. La información que aporta esta medición es la capacidad del material estudiado de repeler o absorber el líquido de la gota. El ángulo es menor de 90º si la gota se extiende por la superficie, esto se considera un comportamiento hidrofílico, o superhidrofílico cuando el valor del ángulo se acerca a los 0º. En caso de los valores superiores a 90º la superficie estudiada se considera hidrofófica, es decir, repele el líquido. Y se califican superhidrofóbicas con ángulos superiores a los 150º. Con estos equipos también se pueden realizar estudios de la tensión superficial (mediciones de tensiometría óptica). Los componentes de este instrumento (Figura 4-16) son los siguientes:

- Pletina basculante, regulable en altura y en el plano xy
- Fuente de luz monocromática

- Cámara de alta resolución
- Software de análisis del ángulo de contacto

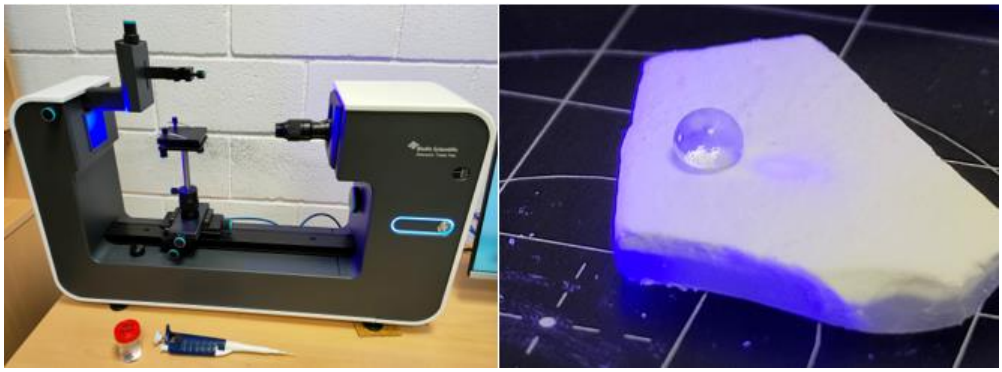


Figura 4-16 Goniómetro Biolin Scientific Theta Flex

Un mayor ángulo de contacto de la gota con la superficie del material indica una mayor hidrofobicidad por parte de este, es decir, repele el agua.

Según lo que se observa en las imágenes resultantes del ensayo de gota goniométrica, la cantidad de TiO_2 no determina la hidrofobicidad del material. Los resultados obtenidos muestran ángulos comprendidos entre los 94,69º y los 131,77º lo que clasifica a la superficie del material de hidrofóbica. Estos se ven en las siguientes figuras.

Durante el ensayo hubo que ajustar algunos de los ejes horizontales de medición de los ángulos debido a la forma curvada de los fragmentos de material de algunas de las composiciones. Esto se aprecia con claridad en la Figura 4-17.

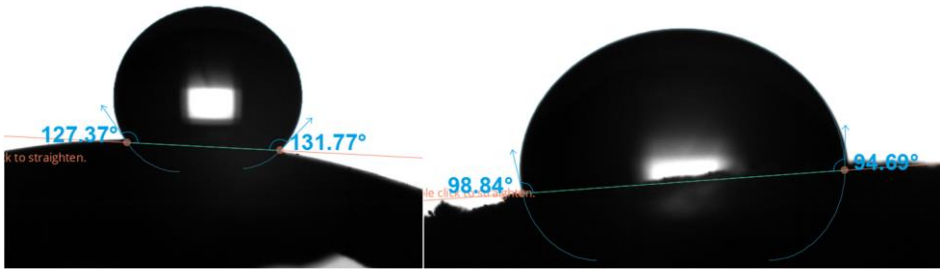


Figura 4-17 Ensayo de gota muestras D1 y D2 de izquierda a derecha

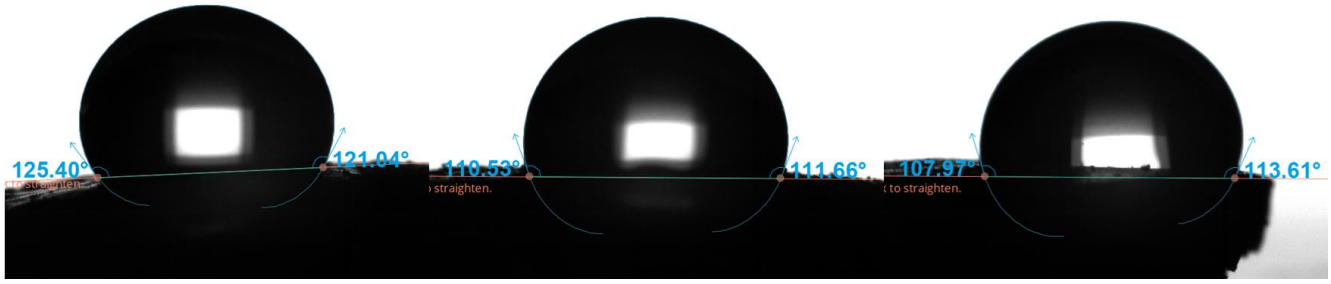


Figura 4-18 Ensayos de la gota de las muestras G1, G2 y G3 de izquierda a derecha

También se puede concluir que el material hidrofóbico presenta mejores resultados que el hidrofílico, que parece afectar a la hora de su degradación tras largos periodos en contacto con el agua, como se comprueba con la muestra E realizada con ESTEL 1200 en vez de ESTEL 1000.

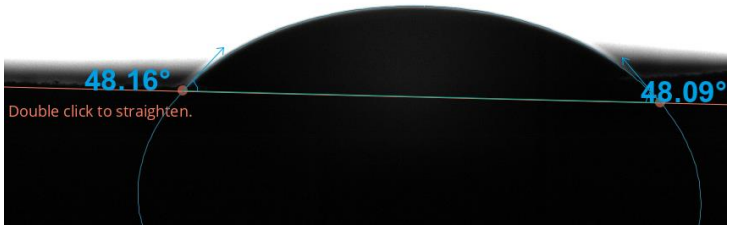


Figura 4-19 Ensayo de la gota de la muestra E

En la siguiente tabla se presentan los ángulos medios de cada una de las muestras realizadas en este proyecto. De esta se obtienen las conclusiones de que la adición de TiO_2 y ZnO en distintas medidas no afectan a la hidrofobicidad del material. El único reactivo que hace del material hidrofílico es el ESTEL 1200, presente en la muestra E.

Muestra	Ángulo
A	154,725
B	113,109
C	120,022
D	103,921
E	48,275
D2	96,464
D3	129,075
D4	127,686
G1	123,233
G2	111,098
G3	110,864

Tabla 4-9Ángulo medio de contacto de la gota con la superficie de cada material

4.2.3 Perfilometría óptica

La perfilometría óptica es un método de caracterización de muestras no destructivo que permite visualizar la superficie 3D de muestras a escala nanométrica. Este equipo consiste en un microscopio de imagen de profundidad infinita que proporciona imágenes sucesivas a lo largo del eje vertical. [20] Con este análisis se obtiene una imagen en tres dimensiones de la superficie del material estudiado con un gradiente de colores que indican las alturas que cada punto que conforma la superficie de la muestra en una escala nanométrica. Cuanta menor diferencia de colores se muestre en la imagen más lisa es la superficie estudiada, se puede observar la diferencia entre una superficie rugosa (imagen de la izquierda) y una prácticamente lisa (imagen de la derecha) en la siguiente Figura 4-20.

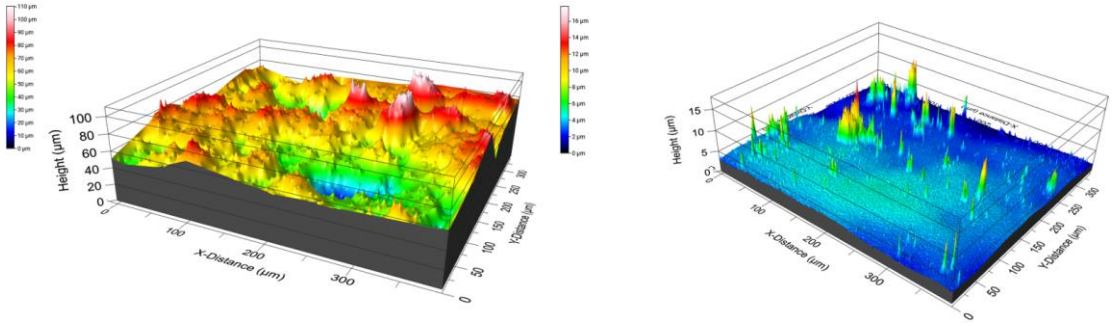


Figura 4-20 Ejemplo de perfilometría óptica

Se llevaron a analizar las diferentes muestras al laboratorio del grupo de aplicaciones industriales de los láseres (LASERÓN) de la Universidad de Vigo, con el fin de determinar las propiedades hidrofílicas de las diferentes composiciones y su rango de absorbancia.

Este estudio ayuda a confirmar y a comprender mejor los resultados obtenidos en el anterior análisis de la gota con el goniómetro.

A continuación, presentamos los resultados de las muestras también analizadas mediante la Figura 4-17, en el que determinamos la hidrofobicidad del material. Estas explican las burbujas de aire que se observan en algunas de las imágenes.

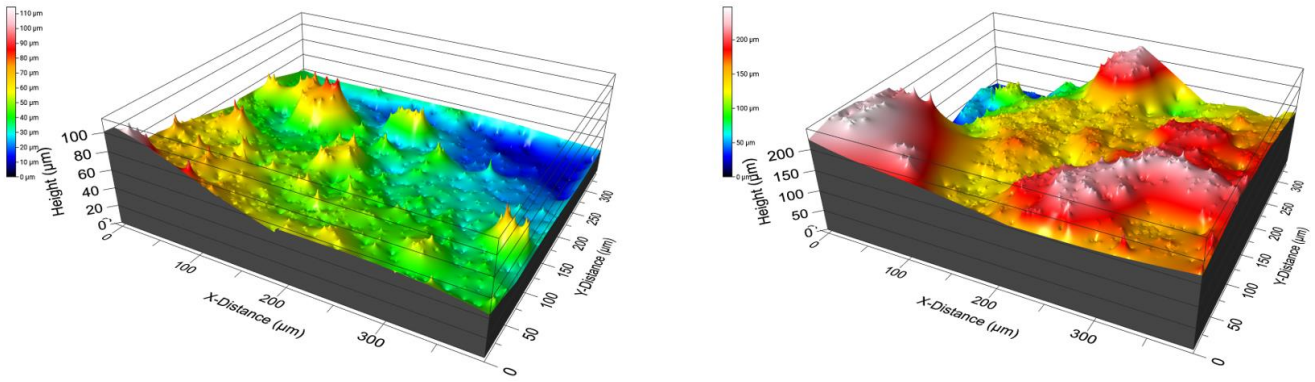


Figura 4-21 Perfilometría óptica de las muestras D1 y D2 de izquierda a derecha

En la Figura 4-21 se aprecia que la superficie del material de las muestras D1 y D2 tienen una rugosidad alta en la que la máxima diferencia de gradientes de 100 micrómetros entre la D1 que es la que tenía 0,6 gramos de TiO_2 y la D2 con 1 gramo de TiO_2 en su composición. Según estos resultados se puede especular que la cantidad de TiO_2 puede afectar a la rugosidad de la superficie del material fotocatalítico, de forma que cuanto mayor reactivo se emplee en su composición mayor será la rugosidad.

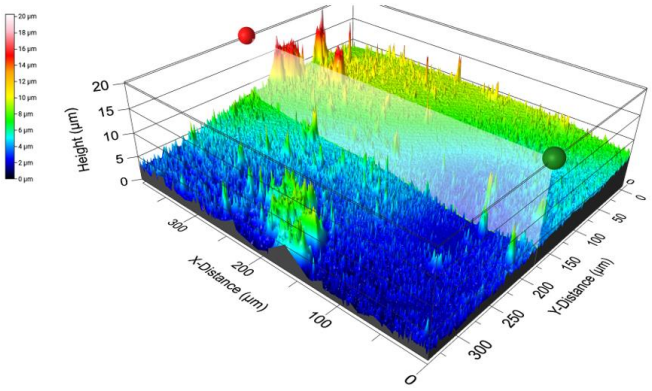


Figura 4-22 Perfilometría óptica de las muestras G1

En cuanto a las muestras G se puede apreciar una superficie más homogénea que en las anteriores muestras debido a que esta muestra reflejaba en mayor medida la luz dificultando la medición de la superficie. Aun así, se aprecian las diferencias de altura con picos que alcanzan los 20 micrómetros, lo que indica una superficie ligeramente rugosa.

Según estos análisis se especula que la adición de ZnO a la composición D2 hace que la superficie del material presente una menor rugosidad. No se determina esta característica física como un factor determinante en la eficacia de descontaminación del material.

4.3 Resultados finales

Como resultado final del experimento podemos definir las cantidades adecuadas de los siguientes reactivos:

PDMS: 7;5ml

n-Octylamine: 0,18ml

ESTEL 1000: 22,5ml

TiO2: 1g

ZnO: 0,5g

Agua destilada: 0,125ml

La cantidad seleccionada de ZnO es la correspondiente a la disolución G1, ya que la variación que apreciamos entre las tres disoluciones es apenas significativa. De forma que lo que podemos concluir es que la adición de ZnO, aun en pequeñas proporciones, optimiza el proceso de limpieza del agua.

Lo que ha guiado este experimento hasta la obtención de estos resultados son principalmente los datos obtenidos de las pruebas realizadas con la disolución 1/1000 de Azul de metileno y la observación a simple vista de la degradación de algunas muestras, como es el caso de la E que fue descartada.

Otras pruebas realizadas fueron con dos tipos de aceites con el fin de comprobar si también se lograba su degradación. Probamos con un aceite ligero y de poca coloración (aceite de girasol) en el que se podía observar una ligera degradación del color a simple vista y luego con un aceite más pensado y con una mayor coloración en la que era más sencillo evaluar la degradación de este a simple vista.

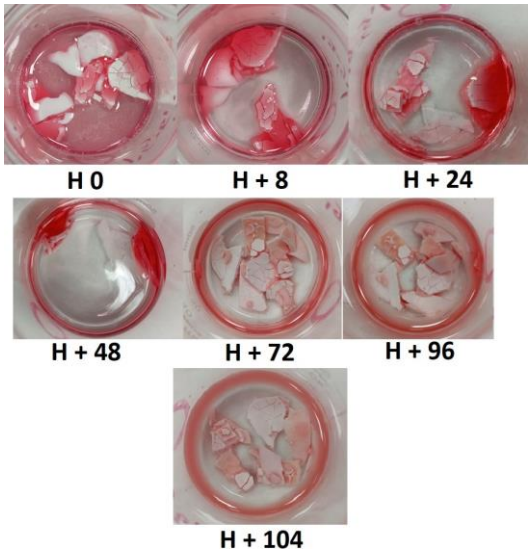


Figura 4-23 Prueba de degradación de aceite para transmisiones

Este aceite se trataba de aceite para transmisiones automáticas y direcciones asistidas. Se vertió 1 mililitro de aceite en 20 mililitros de agua destilada y depositamos 3 gramos de la muestra seleccionada

como la más eficaz de todas las probadas, la G1. El resultado obtenido es el visualizado en la Figura 4-23, en la que se observa una degradación del aceite que comenzó esparcido por toda la superficie del agua y con un color rojo intenso y finalizo concentrado en los bordes del vaso de precipitados y presentando un color rojo más pálido.

Para concluir, por los estudios de caracterización realizados podemos determinar que el material final elegido, la muestra G1, es un material hidrofílico, con una superficie que presenta poca rugosidad y según los resultados obtenidos del estudio de FTIR la composición es la esperada tras haber empleados los reactivos indicados en esta memoria.

5 CONCLUSIONES

Como indicamos al inicio de este trabajo nuestro principal objetivo era encontrar las cantidades optimas de los reactivos resultando en un material que eliminara residuos orgánicos del agua. El residuo objeto del experimento ha sido el azul de metileno, que es un compuesto presente en gran cantidad de medicamentos y el cual nos permite una sencilla evaluación del resultado de los experimentos a simple vista gracias a su coloración azul. Según los resultados de las pruebas realizadas podemos afirmar que la reacción fotocatalítica se produce de la manera esperada llegando a eliminar al completo el azul de metileno del agua como se muestra en la figura.

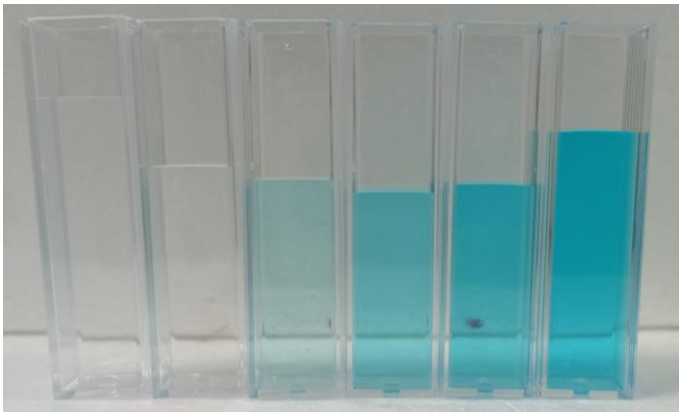


Figura 5-1 Prueba Muestra G

Como resultado del proyecto, concluimos que la composición más eficaz de todas las testadas es la siguiente:

22,5 ml ESTEL 1000 + 7,5 ml PDMS + 1g TiO_2 + 0,18 ml n-Octylamine + 0,125 ml Agua destilada + 1,5g ZnO

Los criterios en los que nos hemos basado para determinar este resultado son:

1. La eficacia en eliminación del azul de metileno del agua
2. Aspectos físicos tras la solidificación:
    a. Fragilidad
    b. Forma de fracturarse
    c. Dureza
    d. Densidad
3. Degradación del propio material

El siguiente paso por seguir será dar forma a este material mediante la impresora 3D y comprobar que no resulta demasiado frágil y que efectivamente tiene flotabilidad positiva y se mantiene flotando en la superficie del agua, para beneficiar a la reacción fotocatalítica.

Al evaluar los aspectos físicos tratamos de encontrar un material adecuado para usar en la impresora 3D. Este debe de encontrarse en un estado gelificado sin llegar a formar sólidos para poder llevarlo a la impresora y que solidifique según se extruya el material para poder conformar la pieza. Además, una vez conformada la pieza, esta debe de ser lo suficientemente resiliente como para no fracturarse al someterla a esfuerzos mínimos, como los que se pueden causar durante el transporte del material o la manipulación de la pieza hasta depositarla en el fluido final.

Las pruebas concluyentes para la elección de la composición final se basan principalmente en los ensayos con azul de metileno, ya que las pruebas con aceite se han realizado en la fase final con el fin de comprobar si también es eficaz para este tipo de residuos. Como líneas futuras se proponen la realización de más ensayos con diferentes tipos de aceites con el fin de determinar si el material es efectivo en este campo y en qué medida.

5.1 Líneas futuras

Como se indica al inicio del trabajo, el objetivo futuro de este proyecto es la fabricación de un nuevo material que se pueda usar en la impresora 3D. Este trabajo de fin de grado abarca la investigación que concluye con una composición final seleccionada como la más indicada para este fin. Esta investigación continua con las pruebas de inyección de este material en la impresora.

Como método de suministro de material para la impresora 3D se empleará una bomba eléctrica que acciona el émbolo de la jeringa que contiene al material fotocatalítico. El material es impulsado por una manguera de plástico hasta la alimentación de la impresora. El material debe encontrarse en un estado gelificado de forma que se vaya solidificando a medida que se deposite sobre la base de la impresora. No se aplica calor en el proceso, se realiza a temperatura ambiente.

Como finalización del presente trabajo de fin de grado se realizó una prueba con la impresora 3D Creality Ender 5 Pro. El resultado obtenido es una masa que no solidifica con la suficiente rapidez y una deposición del material poco homogénea. Como continuación de la investigación se propone la modificación de la longitud de la manguera, y realizar pruebas con cambios de temperatura.

Para un análisis más exhaustivo de las muestras que el realizado durante el periodo abarcado por este proyecto se propone la realización de ensayos ICP-OS, XRF, RAMAN y ensayos mecánicos de tracción-compresión de las muestras. Con el objeto de la obtención de resultados más fundamentados que ayuden a la mejor comprensión de las muestras.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] L. F. G. G. /. E. A. M. F. /. J. S. Arango, "La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento," *Lasallista de Investigación,* vol. 1, no. 1, pp. 83-92, 2004.

[2] R. B.-Z. O. M. T. Z. Krishnamoorthy Sathiyana, «Controllable synthesis of TiO2 nanoparticles and their photocatalytic activity in dye degradation,» *Materials Research Bulletin,* vol. 110842, nº 126, p. 8, 2020.

[3] C. R. Garza, *Fabricación de los compósitosCuO/TiO2por el método Sol-Gel para aplicaciones fotocatalíticas,* Tuxtla Gutiérrez, Chiapas: Universidad de ciencias y artes de Chiapas, 22 de Noviembre de 2019.

[4] J. Z. J. C. J. Y. T. Z. J. K. Z. X. W. W. Z. Zipeng Xing, "Recent advances in floating TiO2-based photocatalysts for environmental," *www.elsevier.com/locate/apcatb,* vol. Applied Catalysis B: Environmental 225 (2018) 452–467, 2018.

[5] T. E. A.-B. H.A.Kiwaan, «Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide,» *Journal of Molecular Structure,* vol. 127115, nº 1200, p. 10, 2020.

[6] MaterialesEcológicos.es, «MaterialesEcológicos.es,» 2023 MaterialesEcológicos, 2023. [En línea]. Available: https://materialesecologicos.es/tag/sol-gel/. [Último acceso: 14 Febrero 2023].

[7] F. S. Harun Tüysüz, «Advances in Catalysis,» vol. 55, nº 1st Edition, 14 December, 2012.

[8] «Impresoras3D.com,» 1 Enero 2018. [En línea]. Available: https://www.impresoras3d.com/breve-historia-de-la-impresion-3d/. [Último acceso: 26 Febrero 2023].

[9] J. P. L. Job, *Revisión de las técnicas de frabricación aditiva y sus aplicaciones,* Universidad de La Laguna: Trabajo de fin de grado, Septiembre, 2020.

[10] «impresoras3d-rrv,» 2008. [En línea]. Available: https://sites.google.com/site/impresoras3drrv/3---tipos-de-impresoras-3d. [Último acceso: 26 Febrero 2023].

[11] «Innovación y Tecnología,» 3 Septiembre 2020. [En línea]. Available: https://www.innovacion-tecnologia.com/fabricacion-aditiva/fdm-modelado-por-deposicion-fundida/. [Último acceso: 26 Febrero 2023].

[12] ABAX, «Impresion SLA ¿cómo funciona y que ventajas obtenemos?,» ABAX, 2019. [En línea]. Available: https://abax3dtech.com/2021/02/24/impresion-por-sla-como-funciona-y-que-ventajas-obtenemos/. [Último acceso: 26 Febrero 2023].

[13] Formlabs, «Guía definitiva sobre impresión 3D por estereolitografía (SLA),» 2020. [En línea]. Available: https://formlabs.com/es/blog/guia-definitiva-estereolitografia-sla-impresion-3d/. [Último acceso: 26 Febrero 2023].

[14] R. L. M.-T. O. S. X. C. D. E. J. A. a. G. C. Echarlier, «Modular bioink for 3D printing of biocompatible hydrogels: sol-gel polymerization of hybrid peptides and polymers.,» *The Royal Society of Chemistry 2017,* vol. 7, nº 12231, pp. 1-4, 2017.

[15] G. G. W. S. P. S. Théo Claude Roland Outrequin, «Extrusion-based 3D printing of food biopolymers: A highlight on the important rheological parameters to reach printability,» *Journal of Food Engineering,* vol. 342, nº 111371, p. 1, 2023.

[16] C. España, «CTS España,» 23 Enero 2015. [En línea]. Available: https://shop-espana.ctseurope.com/170-estel-1000-consolidante-a-base-de-silicato-de-etilo. [Último acceso: 21 Marzo 2023].

[17] TCI, «Tokyo Chemical Industry CO.,LTD.,» TCI, [En línea]. Available: https://www.tcichemicals.com/TH/en/. [Último acceso: 21 Marzo 2023].

[18] T. S. Chemicals, «ThermoFisher Scientific,» [En línea]. Available: https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/042498.AK. [Último acceso: 21 Marzo 2023].

[19] F. Scientific, «Thermo Fisher Scientific,» [En línea]. Available: https://www.fishersci.es/shop/products/titanium-iv-oxide-aeroxide-r-p25-thermo-scientific/10173793. [Último acceso: 21 Marzo 2023].

[20] E. Alfonso, «La perfilometría óptica como técnica de caracterización topográfica no destructiva y sin contacto,» *Revista de plásticos modernos,* vol. 120, nº 758, Julio 2020.

[21] OMI, «Introducción a la OMI,» Organización Marítima Internacional, [En línea]. Available: https://www.imo.org/es/About/Paginas/Default.aspx. [Último acceso: 22 Marzo 2023].

[22] S. d. E. d. Defensa, «Estrategia de Tecnología e Innovación para la Defensa ETID,» *Dirección General de Armamento y Material,* p. 14, 2020.

[23] M. L. R. Cervantes, Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel, Madrid: Uned, 2012.

[24] H. V. Sánchez, P. A. R. Osorio y V. A. Ramírez, «Degradación de resorcinol por fotocatalísis heterogénea usando TiO2 y H2O2,» de *Scientia et Technica Año XVII, No 50*, Pereira Colombia, Universida Tecnológica de Pereira, Abril 2012, pp. 194-198.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, AMBIENTALES Y ECONÓMICAS

Como se indica al principio de la memoria, la principal motivación de este proyecto es de carácter medioambiental. La eliminación de residuos presentes en el agua es un tema de actualidad y que día a día cobra más importancia en el ámbito político y legislativo. Para comprender el gran impacto que tienen la clase de proyectos destinados a una eficaz limpieza de las aguas primero debemos comprender las graves consecuencias que provocan un mal tratado de las aguas contaminadas y de los residuos que pueden acabar en el ecosistema.

Nos centraremos en los residuos que tratamos de eliminar mediante el material fotocatalítico desarrollado en este proyecto. Estos son principalmente los aceites procedentes de maquinaria como los que se depositan en las sentinas de un buque, los resultantes de las limpiezas de tanques de los mercantes en alta mar o los resultantes de accidentes marítimos.

Los aceites de maquinarias y motores, en el caso de los buques, suelen acabar mezclados con el agua de las sentinas, efecto resultante de la condensación que se da en las salas de máquinas en ambientes marinos. Estas aguas, una vez se llega a puerto, se vierten en unos contenedores para su posterior tratado desechando los residuos resultantes en vertederos. Pero en algunos casos, como durante travesías transoceánicas, estas aguas con residuos oleosos acaban vertidas al océano sin ningún tratamiento previo. A esta fuente de contaminantes se le suma las tareas de limpieza de los tanques de lastrado o tanques de transporte de combustibles que los mercantes habitúan a practicar en alta mar debido a que resulta más económico que realizar este proceso en puerto. Esta práctica consiste en llenar estos tanques de agua salada y después vaciarlos vertiendo los restos de combustibles mezclados con el agua directamente al mar. Esta práctica puede suponer un vertido de unas 500 toneladas de hidrocarburos depositados en el mar sin tratamiento previo.

Es debido a estas prácticas (ilegales) que existe una legislación orientada al ámbito marítimo regulada por el OMI (Organización Marítima Internacional). Este organismo pertenece a la ONU y es el responsable de la seguridad y protección de la navegación y de prevenir la contaminación del mar por los buques. [21]

Con el paso de los años se puede observar de forma global el cambio de mentalidad en lo referente al cuidado del medio ambiente. Cada vez existen más organizaciones dedicadas a la eliminación de residuos en el mar y también más leyes que condenan los vertidos ilegales. Esto es gracias a la importante labor de difusión que realizan los medios de comunicación y a la aparición de un mayor número de proyectos de investigación que tratan de combatir esta gran huella de residuos que causa la acción del ser humano en los ambientes marítimos.

Aunque estas legislaciones no van enfocadas a los buques de guerra, ya que en estos se priorizan las actividades de defensa de la integridad del territorio nacional y sus ciudadanos. La Armada Española (y la Fuerzas Armadas en general) también se compromete con un desarrollo de sus actividades de la forma más sostenible posible, tratando de reducir su impacto en el medio ambiente. Este aspecto se vio reseñado en el artículo de la ETID en la página 14 donde podemos leer "La importancia de algunos de estos factores potenciadores se ve reflejado en el compromiso adquirido por los líderes mundiales en 2015 en torno a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de Naciones Unidas. España ha hecho suyas las prioridades de esta Agenda mediante la aprobación del Plan de Acción para la implementación de la Agenda 2030: Hacia una Estrategia Española de Desarrollo Sostenible". [22]

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La limpieza y la calidad de las aguas es un tema de vital importancia, sobre todo en países en los que el sector marítimo forma parte fundamental de la economía y estilo de vida de la población como es España.

España es un país que aprovecha al máximo todos los recursos que pueda extraer del mar. Tanto en el sector de transporte ya que sus cuatro costas (N, S, E y W) bañadas por dos mares y un océano brindan una ventaja estratégica dando comunicación con las principales rutas de transporte marítimo. Además, el sector de la pesca también tiene un peso importante en el sector de exportación y el sector alimenticio en nuestro país. También, esta cercanía al entorno marítimo hace de la península un destino atractivo para actividades de ocio como son el surf, kayak o la navegación deportiva impulsando tanto a nativos como a visitantes de este país a un mayor cuidado de las aguas.

Por los factores reseñados se puede ver que este país es uno de los mayores beneficiados por la, cada vez, mayor concienciación del mantenimiento del medio ambiente marino entre las distintas organizaciones mundiales como la ONU y entre su propia población.

Esta concienciación ha ido evolucionando del ámbito privado al ámbito político con el avance de los años. Referido a que en los inicios se apelaba más a los usuarios de estos recursos de forma individual, instándoles a adquirir hábitos saludables para con el medio ambiente. Y, en la actualidad, esta preocupación se ve reflejada a nivel internacional con la aprobación de leyes que nos instan a tener un comportamiento respetuoso con este medio.

ANEXO III: PRESUPUESTO

El siguiente presupuesto ha sido calculado según los precios de mercado del momento de compra y del suministrador de cada producto. Con material de laboratorio nos referimos al conjunto de vasos de precipitados, probetas, pipetas, placas de Petri y tubos de metacrilato.

DESCRIPCIÓN	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO UNITARIO (€)	COSTES PARCIALES (€)
REACTIVOS				
PDMS	2	Botella 250ml	80	160
n-Octylamine	1	Botella 500ml	52	52
ESTEL 1000	2	Botella 1L	18	36
ESTEL 1200	1	Botella 1L	18	18
TiO2	14,4g	Bote 250g	180	11
Plata	5g	Bote 200g	200	5
ZnO	2g	Bote 25g	52	5
EQUIPOS				
Material de laboratorio	-	-	200	200
Equipos de laboratorio	-	-	1700	1700
Impresora 3D Creality Ender 5 Pro	1	-	350	350
Bomba de jeringa KDS Legato 100	1	-	2100	2100
Coste total	-	-	4950	4637

En cuanto a las horas de trabajo empleadas en el desarrollo de este trabajo las podemos desglosar según la siguiente tabla:

Fase del proyecto	N.º de veces realizada	Horas por unidad	Horas totales	Horas presenciales
Realización de disoluciones	24	0,5/cada dos disoluciones	6	6
Prueba con UV	7	24	168	1,16
Análisis de mediciones	5 x disolución	0,05/disolución	1,2	1,2
Limpieza de material	7	0,5	3,5	3,5

El total de horas presenciales de laboratorio del proyecto según lo presente en la tabla es de 11h 52min. Como duración del proyecto el cómputo total de horas que ha tomado es de 178h 42min, más el tiempo de secado de cada tanda de disoluciones que es de unas 24h. siendo 5 tandas las horas totales resultan 298h 42 min.