



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS DE GINZBURG-LANDAU CONSERVADA Y SWIFT- HOHENBERG PARA EL PROCESAMIENTO DE MATERIALES POLIMÉRICOS CON POROSIDAD CONTROLADA

*Tesis presentada para obtener el grado de: Doctorado en
Ingeniería Química*

Presenta: Fabiola Martínez Agustín
Director de Tesis: Efraín Rubio Rosas
Asesor de Tesis: Marco Antonio Morales Sánchez

Agosto 2023

Índice general

1. Antecedentes y marco teórico	4
1.1. Introducción	4
1.2. Modelación matemática de descomposición espinodal de fases poliméricas	5
1.3. Algunas aplicaciones de materiales porosos	9
1.4. Técnicas de impresión 3D	10
1.4.1. Modelado por deposición fundida (FDM) o extrusión de materiales	10
1.4.2. Impresión 3D con cabezal de inyección de tinta y lecho de polvo (3DP)	11
1.4.3. Sinterización selectiva por láser (SLS)	11
1.4.4. Estereolitografía (SLA)	11
1.5. Polímeros termoplásticos y resinas para impresión 3D	11
1.5.1. Ácido poliláctico (PLA)	12
1.5.2. Poliuretano termoplástico (TPU)	13
1.5.3. Resinas fotocurables	13
1.6. Técnicas de caracterización de materiales poliméricos porosos	14
1.6.1. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	15
1.6.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)	15
1.6.3. Pruebas de resistencia a la compresión	16
2. Metodología	19
2.1. Modelo matemático de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg	19
2.2. Método numérico de la transformada rápida de Fourier (FFT)	22
2.3. Diagrama de flujo para obtención de materiales poliméricos porosos	24
2.4. Adaptación de los medios porosos al dispositivo de filtración	26
3. Resultados	28
3.1. Multimallas	28
3.1.1. Formación de patrones isotrópicos 2D	32
3.1.2. Formación de patrones anisotrópicos 2D	38
3.2. Formación de patrones 3D	44
3.2.1. Patrones isotrópicos 3D	44
3.2.2. Patrones anisotrópicos 3D	50
3.3. Cálculos teóricos	56
3.3.1. Ley de crecimiento	56
3.3.2. Cálculo de densidad numérica de patrones	59
3.4. Caracterización de materiales de impresión	62

3.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de filamento de ácido poliláctico (PLA)	62
3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del filamento PLA	62
3.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA) del ácido poliláctico (PLA)	63
3.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier del filamento de poliuretano termoplástico (TPU)	63
3.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del filamento TPU	63
3.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) del TPU	64
3.4.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de resinas estándar	65
3.4.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de resina estándar fotopolimerizada	65
3.4.9. Análisis termogravimétrico (TGA) de resina estándar fotopolimerizada	65
3.5. Impresión 3D de materiales poliméricos porosos	66
3.5.1. Impresiones a difentes escalas	67
3.5.2. Mediciones de poros superficiales	67
3.6. Caracterización de los materiales porosos impresos con PLA	69
3.7. Caracterización de los materiales porosos impresos con resina a diferentes escalas	70
3.7.1. Pruebas de compresión mecánica de los materiales porosos a diferentes escalas	71
3.8. ANOVA de las pruebas mecánicas	76
3.9. Patrones impresos con TPU y sus pruebas mecánicas	83
3.10. Caracterización de agua de lluvia	86
4. Conclusiones	90
5. Apéndice A	92
6. Apéndice B	96
6.1. Filtración con materiales poliméricos porosos	96

Resumen

Este trabajo plantea un nuevo modelo matemático de una mezcla ternaria de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau (G-L) conservada y Swift-Hohenberg (S-H) resueltas en dos (2D) y tres dimensiones (3D) a través de un método implícito pseudoespectral (método numérico de la transformada rápida de Fourier), este modelo es parte fundamental del nuevo método de procesamiento para generar materiales poliméricos porosos con porosidad controlada. Se analiza la dinámica a través de su factor de estructura y ley de crecimiento para estudiar su comportamiento y algunas transiciones de fase poliméricas (o copoliméricas) consideradas de la energía libre de Edwards, así como energía libre de monómeros-solvente y energía libre de estiramiento-solvente cuya dinámica está dada por las ecuaciones de Cahn-Hilliard y Allan-Cahn. Las fases isotrópicas y anisotrópicas de polímeros, polímeros de bloques y copolímeros dibloque se mezclan de tal manera que estas fases tienen una diversidad morfológica de estructuras clásicas y complejas. Como aplicación de la dinámica del nuevo modelo ternario, cuenta con una diversidad de morfologías que permite obtener materiales poliméricos porosos fabricados mediante una novedosa técnica de impresión 3D: el proceso de diseño matemático y fabricación asistida por impresión 3D (MDP-3DPAM). Este método permite proponer una nueva técnica para el diseño y creación de materiales poliméricos con distribución de tamaño de poro controlada a partir del modelado computacional. La presentación de las ecuaciones en este trabajo tiene la finalidad de describir los modelos antecedentes y el modelo del presente trabajo para que se garantice su reproductibilidad, para describir los cálculos numéricos y obtener características de los materiales poliméricos porosos.

Planteamiento del problema

El uso extendido de los materiales porosos es vital por sus diversas aplicaciones, tales como prótesis para regeneración ósea (Fernández et al., 2019; Johnson y Herschler, 2011), procesos de filtración (Arthanareeswaran et al., 2004; Jayalakshmi et al., 2014; Castaños et al., 2001), desarrollo de catalizadores sólidos (Emmerson, 2003), etc. Existen modelos típicos que se pueden observar en la naturaleza como la difusión anómala (Abramson, 1995; Hernández, 2014), la cual es utilizada como herramienta para la descripción y modelación de diversos sistemas complejos como las membranas para tratamiento de agua; en este proyecto de investigación se estudiará los modelos relacionados con medios porosos al tener ventajas como poder trabajar en continuo, ahorrar energía, son fácilmente escalables y combinables con otros procesos (Morales M. A., 2008). Como se mencionó, una de las aplicaciones importantes es el filtrado, existen diferentes tipos por el tamaño de partículas en dispositivos de placas filtrantes y procesos de separación con medios porosos como por ejemplo filtros clarificantes, ósmosis, ósmosis inversa y electrodiálisis, respectivamente (Marten, 1966). En la actualidad los procesos de síntesis química de materiales porosos involucran un largo tiempo de proceso de obtención de algunos materiales (Arthanareeswaran, 2004), altos costos y requieren recursos en infraestructura como un laboratorio especializado para la obtención de los mismos, esto adicionado a la falta de control de la porosidad del material durante el proceso de síntesis (Jayalakshmi, 2014). Aunque se ha mejorado el proceso de síntesis de materiales porosos, por ejemplo empleando la técnica de vía húmeda (Castaños et al., 2001; Krasowska et al., 2017), continúan siendo procesos elaborados que necesitan un tiempo de síntesis de horas o hasta días, en este sentido se ha buscado la obtención de materiales porosos con resistencia mecánica, más eficientes en cuanto al control en el tamaño del poro y un menor tiempo de procesamiento, lo cual se encontró en la impresión 3D (Tornello, 2018). Este trabajo se enfoca en la obtención de materiales poliméricos porosos a partir del procesamiento generalizado de materiales poliméricos porosos llamado proceso de diseño matemático y de manufactura asistida por impresión 3D por sus siglas en inglés (MDP-3DPAM).

Justificación

La importancia de éste trabajo radica en el modelado matemático y simulación de la dinámica de formación de materiales poliméricos con porosidad controlada, el cual se encontró como un método versátil para el diseño del prototipo de filtración, ya que se ha observado la necesidad de fabricar prototipos de filtros a un costo accesible (bajar costos de producción), sin descuidar la calidad y eficiencia de éste. Además, se requiere que estos sean de fácil elaboración y dispongan menor cantidad de tiempo en su producción. Por ello se utilizó como nuevo método de procesamiento de materiales poliméricos porosos, el proceso de diseño y manufactura asistida por impresión 3D, mediante la impresión 3D aditiva y por estereolitografía. Aunque se puede encontrar una metodología menos elaborada para la obtención de materiales poliméricos (Fernández, 2019), estos no presentan estructuras tan complejas como la obtenida en este trabajo de investigación. Estructura compleja en el presente contexto significa la variación de la morfología mediante los parámetros de control en la etapa de modelado matemático. Esto es que los diseños de nuestra metodología propuesta generan fases hexagonal-tubular, pseudo-cúbica, lamelar, nodular 3D y giroidea

(laberintos 3D) por mencionar los más representativos. La potencial aplicación es el filtrado de agua de lluvia, debido al control del tamaño de los poros mediante la impresión 3D y en función del tamaño micrométrico de las partículas a filtrar.

Objetivo general

Modelar la generación de porosidad de la separación de fases poliméricas, utilizando como modelo la dinámica de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg para obtener materiales poliméricos con porosidad a escala micrométrica mediante impresión aditiva (3D) y estereolitografía.

Objetivos particulares

1. Modelar y obtener el patrón 3D de una mezcla ternaria como resultado de modelar las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg, mediante el método Transformada Rápida de Fourier (FFT) para dar la solución numérica del modelo.
2. Procesar materiales porosos a partir de técnicas de impresión 3D: inyección de filamento polimérico y estereolitografía, utilizando dos tipos de polímeros, y dos resinas comerciales diferentes para estudiar el control de la porosidad.
3. Caracterizar los materiales porosos por microscopía óptica y caracterizar sus propiedades mecánicas.
4. Analizar el diseño, la morfología, el tamaño de poro y material polimérico de medios porosos para su potencial aplicación a un dispositivo de filtración de agua de lluvia.

Hipótesis

La formación de estructuras complejas se puede simular computacionalmente mediante: la dinámica de las ecuaciones Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg, cuya solución numérica genera patrones tridimensionales con diversidad de porosidad que pueden ser empleados para el procesamiento de materiales poliméricos porosos.

Capítulo 1

Antecedentes y marco teórico

1.1. Introducción

Hoy en día una de las tecnologías más innovadoras es el procesamiento por manufactura aditiva, por estereografía o inyección para la obtención de nuevos materiales poliméricos porosos (Castaños, 2001; Estrada, 2010; Chunze Yan, 2014; Jiho Seo, 2016; Xin Wang, 2016;). La modelación del fenómeno de nucleación y descomposición espinodal es estudiada por modelos con los que se obtienen morfologías de los cambios de fase de un polímero, también se puede observar formación de patrones (Cross et al., 1993). Algunos modelos estudian la formación de patrones a escala macroscópica, considerando las interacciones electrostáticas de corto y largo alcance entre los monómeros de los polímeros y el solvente, lo cual es de gran utilidad para predecir el diagrama de fases de mezclas poliméricas (Yang et al., 2017). Cada ecuación del modelo describe la dinámica y evolución de la morfología de una fase determinada, como en el caso del modelo de la ecuación de difusión no lineal de Cahn-Hilliard donde Cook añade un término de ruido, para describir la separación de mezclas poliméricas y evolución de las estructuras vía descomposición espinodal (Henderson y Clarke, 2004). El modelo de mezclas de termoestables y termoplásticos muestra como la teoría de Flory-Huggins puede ser usada para predecir diagramas de fase de mezclas poliméricas, describe dos tipos de mecanismos de separación de fase, la descomposición espinodal y la nucleación y crecimiento (Emmerson, 2003). El modelo de orden conservado (Li-Tang Yan, 2006) donde el fenómeno de mojado total o parcial de la interfaz del sustrato se convierte en el origen de la descomposición espinodal anisotrópica y se aplica en la separación de fases de una mezcla polimérica, se observa que su dinámica y la evolución de la morfología están descritas por la ecuación Cahn-Hilliard-Cook para campo difusivo y la descomposición espinodal está dirigida a la superficie de una mezcla binaria de polímeros con diferentes valores de potencial superficial y se simula numéricamente en tres dimensiones (3D) mediante sistemas dinámicos celulares (CDS).

En la actualidad se utilizan materiales porosos de todo tipo para diversas aplicaciones como Yang et al. (2017), quienes detallan el diseño y síntesis de nuevos materiales jerárquicamente porosos y métodos para controlar su estructura y morfología, debido a su inmenso potencial en conversión y almacenamiento de energía, catálisis, fotocatalisis, adsorción y procesos de separación. Existen métodos de obtención como los métodos de plantilla, técnicas convencionales y métodos básicos, así como el fenómeno de auto formación de jerarquía porosa. Sin embargo, estos métodos requieren de mucho tiempo y

esfuerzo de procesamiento por lo cual se han generado nuevas tecnologías como la impresión por inyección aditiva como en el caso del método propuesto por Velasco et al. (2016) para generar estructuras que permiten controlar las propiedades básicas del andamio para la ingeniería del tejido óseo como el ancho de los canales y la porosidad, propone un esquema de generación geométrica a partir de un modelo de reacción-difusión y su fabricación mediante un sistema de inyección de material en 3D. Es conveniente observar que para el desarrollo de nuevos materiales, el estudio y análisis de sus propiedades mecánicas son de gran importancia (Ashby, 1983; Jie Wang, 2010; Laguado, 2018; López-Pasarón 2018).

En el desarrollo de este trabajo se generan nuevos materiales poliméricos porosos mediante “el proceso de diseño matemático y procesamiento asistido por impresión 3D (MDP-3DPAM)”, se realiza la revisión de sus propiedades para concluir con la aplicación de los materiales porosos en un filtro para agua pluvial.

El modelo de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg tiene como antecedentes modelos que serán descritos a continuación.

1.2. Modelación matemática de descomposición espi- nodal de fases poliméricas

En la naturaleza se encuentran patrones que se pueden observar en la piel de leopardo, animales marinos y reptiles, en la formación de polímeros también se presentan patrones, lo cual diversos autores han estudiado, en particular las mezclas binarias de polímeros.

A continuación, se exponen algunos ejemplos de modelos que estudian la formación de patrones a escala macroscópica, donde se presenta formación de fases, considerando las interacciones electrostáticas de corto y largo alcance entre los monómeros de los polímeros y el solvente, lo cual es de gran utilidad para predecir diagrama de fases de mezclas poliméricas.

El modelo desarrollado por Li-Tang Yan (2006) es importante para entender el mecanismo de cambios en la morfología en una mezcla binaria por simulación computacional. Esta importancia radica en obtener la relación detallada entre la interacción superficial y las capas que presentan el “fenómeno de mojado” el cual da origen a la separación de fases y formación de patrones. La dinámica y la evolución de la morfología se describen mediante la ecuación Cahn-Hilliard-Cook para el campo difusivo, que se puede escribir como se observa en la ecuación (1.1).

$$\frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F(\psi(r, t))}{\delta \psi(r, t)} + \eta(r, t) \quad (1.1)$$

donde $\psi(r, t) = \phi(A) - \phi(B)$ es el parámetro de orden del sistema a un punto r al tiempo t , $\phi(A)$ y $\phi(B)$ son las fracciones volumétricas de los componentes A y B , M es el parámetro de movilidad, $F(\psi(r, t))$ es la función de energía libre de grano grueso, siendo δ una derivada funcional, con el cual se diferencia un funcional con respecto a una función, y η es el ruido térmico. La ecuación se desarrolla y resuelve numéricamente por sistema dinámico de celda (CDS), mostrando evolución de los patrones, como se muestra en la fig. 1.1.

El siguiente modelo desarrollado por Borukhov et al. (1998) considera una carga en los polímeros para su estudio, distinguiendo entre polielectrolitos (con cargas del mismo

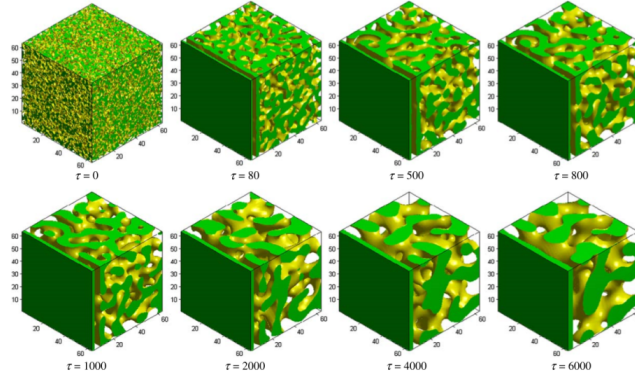


Figura 1.1: Separación de fases como resultado del modelo (Li-Tang Yan, 2006).

signo) y poliamfolitos (con la misma cantidad de monómeros positivos como negativos) con interacciones electrostáticas repulsivas de largo alcance. Posteriormente modela la repulsión de cargas iguales compitiendo con la atracción de cargas opuestas, resultando un comportamiento complejo que depende de la carga neta de la cadena. En el mismo trabajo extiende la aproximación de campo medio a polielectrolitos heterogéneos, donde estudian varias distribuciones de carga estadísticas que corresponden a diferentes situaciones físicas. Su principal objetivo es tomar en cuenta varias características de polielectrolitos como la conectividad de las cadenas de los polímeros, las interacciones no electrostáticas de monómero-monómero y las interacciones de Coulomb entre las cargas de los monómeros contra-iones y co-iones. La importancia de este trabajo radica en el estudio de los diferentes casos que pueden presentarse por la carga de los polímeros, lo cual es modelado por la ecuación (1.2):

$$\beta F_S + F_{DC} = \int \left\{ -\beta \frac{\epsilon}{8\pi} |\nabla \psi|^2 \sum_{\pm} C_b^{\pm} (1 - e^{\pm \beta \epsilon \psi(\mathbf{r})}) + \frac{a^2}{6} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{2} v \psi^4(\mathbf{r}) - \mu_p \psi^2(\mathbf{r}) + \beta p e \psi(\mathbf{r}) \phi^2(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} + F_{DC} \quad (1.2)$$

donde β es el diámetro de los monómeros, F_S es el funcional de solvente, F_{DC} es el funcional de distribución de carga, μ_p es el potencial químico, ϵ es el parámetro relacionado con la temperatura, v es el volumen excluido, pe es el potencial eléctrico, ϕ es la función de diferencia de concentración de polímeros y ψ es la función de diferencia de concentración de solvente.

El modelo desarrollado por Henderson y Clarke (2004) sitúa interés en la separación de mezclas poliméricas y el tiempo de evolución de las estructuras del dominio de separación de fase vía descomposición espinodal, cuando la mezcla se vuelve inestable en vez de metaestable. La separación de fases ocurre cuando la mezcla de polímero pasa de una región monofásica a una región bifásica inestable. Las fluctuaciones de concentración se vuelven inestables y crecen, para predecir las características de las etapas de crecimiento, el modelo resuelve analítica y numéricamente la teoría de Cahn-Hilliard, mediante la ecuación (1.3) siendo F_T el funcional total y M es la movilidad.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -M \left(\frac{\delta F_T}{\delta \psi} \right) \quad (1.3)$$

El trabajo de Henderson y Clarke (2004) considera un sistema binario simétrico. La ecuación expresa continuidad de masa en el sistema y relaciona la dependencia de tiempo y espacio de la concentración de la especie i , llegando a la ecuación principal de ecuación no lineal de difusión Cahn-Hilliard-Cook, la cual al combinarla con la teoría de Flory Huggins se tiene la ecuación principal que es ampliamente utilizada para estudiar separación de fases en mezcla polimérica. En la simulación inicial se pasa de estado homogéneo a una región de dos fases lo cual se modela con la ecuación (1.4) donde \mathbf{X} es la variable de espacio reescalada, τ es variable temporal reescalada, X_c es el parámetro de interacción de Flory en la curva espinodal al punto crítico, X_f es la profundidad de aclarado y X_s es el valor espinodal de X , la mezcla permite evolucionar a etapas posteriores de descomposición espinodal desarrollando diferentes morfologías como se muestra en la fig. 1.2.

$$\frac{\partial\phi(\mathbf{X}, t)}{\partial\tau} = \frac{1}{2}\nabla^2 \left[\frac{X_c}{2(X_f - X_s)} \ln \frac{\phi}{1-\phi} - \frac{2X}{X_f - X_s} \phi + \frac{1-2\phi}{36\phi(1-\phi)^2} (\nabla\phi)^2 - \frac{1}{18\phi(1-\phi)} \nabla^2\phi \right] \quad (1.4)$$

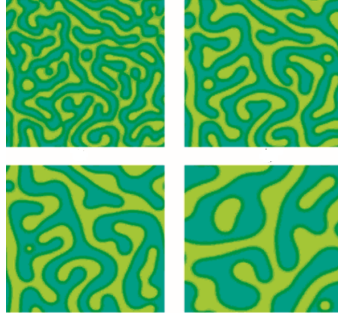


Figura 1.2: Morfología obtenida del modelo (Henderson y Clarke, 2004)

Emmerson (2003) muestra como la teoría de Flory-Huggins puede ser usada para predecir diagramas de fase de mezclas poliméricas, ya que se utiliza para describir las consideraciones termodinámicas de mezclas binarias de polímeros. Describe dos tipos de mecanismos de separación de fase, la descomposición espinodal y la nucleación y crecimiento. Los polímeros se mezclan para optimizar las propiedades del sistema, es posible obtener una mezcla completa a nivel molecular para dar un sistema homogéneo, o puede ocurrir una separación de fases para producir un sistema heterogéneo multifase. Las propiedades de la mezcla serán fuertemente influenciadas por la morfología resultante de la fase. Los diagramas de fase pueden ser una herramienta útil para trazar morfologías esperadas bajo diferentes condiciones de composición y temperatura.

La relación entre la energía libre y la composición definen la ecuación de Flory-Huggins con lo que se pueden identificar las regiones de mezcla y separación de fases, dada por la ecuación (1.5), donde K es la energía de la superficie interfacial entre las dos fases de formación, M es la movilidad y g es el campo externo.

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M \left[\frac{\partial^2 g}{\partial\phi^2} \right]_0 \nabla^2\phi - 2MK\nabla^4\phi \quad (1.5)$$

Se obtiene como resultado un diagrama esquemático de la morfología de un polímero por descomposición espinodal, cuya solución numérica en forma de un patrón bidimensional se presenta en la fig. 1.3.

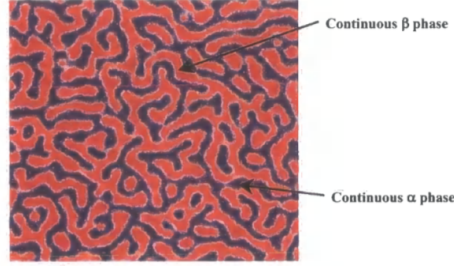


Figura 1.3: Densidad polimérica obtenida del modelo (Emmerson, 2003).

La teoría moderna de fenómenos dinámicos críticos da un entendimiento detallado de las propiedades dinámicas, la teoría toma en cuenta las interacciones no lineales y las describe por medio de un funcional de energía libre con dependencias de parámetros de orden. Los modelos de Ginzburg-Landau y Swift-Hohenberg son usados ampliamente para describir comportamientos no lineales que originan patrones espacio-temporal con morfologías complejas. Por lo que Morales (2016) muestra que las estructuras y el comportamiento dinámico de la transición de fase continua en materia condensada blanda, puede ser reproducida usando dinámica espacio-temporal de modelos no lineales y propone la construcción de un funcional de energía libre que considera términos de interacción atractiva de corto alcance e interacciones repulsivas no locales.

Las ecuaciones del modelo (1.6) y (1.7) describen la dinámica del sistema completo y con ellas se obtiene la morfología que se muestra en la fig. 1.4 en la parte superior, en la parte inferior de la misma figura se observa una membrana obtenida experimentalmente con una morfología muy similar a la obtenida con el modelo.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \{-\alpha \phi + \phi^3 - \nabla^2 \phi + \varepsilon \phi \psi + \sigma \nabla^2 \psi\} \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = H - \gamma \psi - \lambda \psi - 2\lambda \nabla^2 \psi - \lambda \nabla^4 \psi - \frac{\varepsilon}{2} \phi^2 + g \psi^2 - \psi^3 + \sigma \nabla^2 \phi \quad (1.7)$$

donde α es el potencial químico, σ es la tensión superficial, λ es el módulo de doblez, ε es el parámetro relacionado a la temperatura, H y g son campos externos.

La simulación tiene el alcance de obtener los resultados variando los parámetros, lo que lleva a desarrollar morfologías isotrópicas, que al observar sus propiedades desde cualquier eje será la misma y las morfologías anisotrópicas, cuyas propiedades dependerá del eje del que se observe. Las morfologías obtenidas son propias de fenómenos que se han estudiado, como separación de fases (Varea C., 2003), engrosamiento (Matsen M. W., 2001), descomposición espinodal (Leppanen T., 2004) y se inicia con el modelado de mezclas ternarias (Morales, 2008).

Las fases poliméricas pueden nombrarse por su forma y a continuación se describen: las morfologías nodulares son aquellas formas redondas que pueden ser sólidas o huecas rodeadas de material sólido; las morfologías nucleadas son similares a las nodulares pero difieren en que los núcleos son más ordenados y más circulares; las morfologías de laberintos son alargamientos cortos y ordenados que pueden visualizarse similar a una parte de huella dactilar; las morfologías de segregación de fases se observan como la distribución de dos fases, la cual es similar a la observada en el proceso de solidificación de metales,

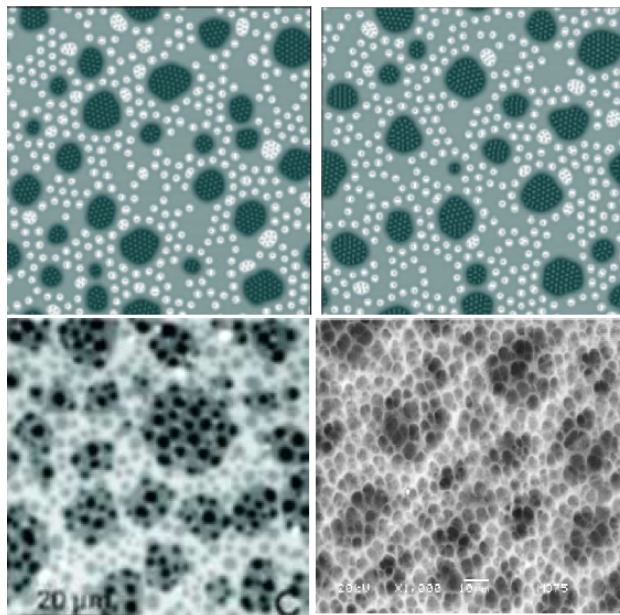


Figura 1.4: Solución numérica de las ecuaciones del modelo (parte superior) y micrografía de membranas obtenidas experimentalmente (parte inferior) (Morales, 2016).

cuando existe una diferencia de composición química en la aleación a lo que se le llama segregación; y las morfologías de puntos y tripas son pequeñas formas circulares entre pequeños alargamientos que se encuentran ordenados; cabe mencionar que las morfologías anteriores son isotrópicas.

Las morfologías lamelares son alargamientos que atraviesan el patrón llegando a formar laminas acomodadas una sobre otra; las morfologías pseudo-cúbicas, o de cuadros en el caso 2D, se aprecia en la mayor parte del patrón una cuadrícula o conjunto de cuadrados en el caso 3D tienen una ligera inclinación por lo tanto se considera anisotrópica; las morfologías hexagonales son hexagonos ordenados linealmente, en el caso 3D sufren un alargamiento de la cara hexagonal formando tubos con estas formas; las morfologías de puntos y tripas largas son pequeñas formas redondas seguidas de alargamientos, en 2D están alineados y ordenados, en 3D hay un alargamiento de los puntos y a lo largo de las tripas por lo que se muestran como láminas y tubos; éstas morfologías son anisotrópicas.

1.3. Algunas aplicaciones de materiales porosos

Luyten et al. (2010) analizaron diferentes rutas de producción de materiales porosos metálicos y cerámicos para su aplicación en soportes catalíticos, filtros de partículas en diesel, filtros de metal fundido, soportes biomédicos y membranas cerámicas para separación. Para contrarrestar las deficiencias que se tienen en las técnicas de obtención de materiales poroso metálicos y cerámicos, se analiza la posibilidad de combinar la manufactura aditiva para dar forma al polvo cerámico con tratamientos térmicos convencionales, una de las tecnologías que utilizan ésta técnica es deposición de fibra 3D (3DFD) la cual es una impresora 3D para cerámicos.

Velev, O. D. y Lenhoff, A. M. (2000) analizan el sintetizado de una amplia gama de materiales avanzados al replicar la estructura de cristales coloidales en matrices sólidas

duraderas, tales materiales con poros estructurados son útiles como cristales fotónicos, catalizadores y membranas, y en una variedad de otras aplicaciones, al tener una serie de propiedades potencialmente útiles, como difracción óptica y espacios de banda fotónica, densidad de empaquetamiento máxima y alta relación de volumen de superficie.

Logar, N. Z. y Kaucic, V. (2006) encontraron su aplicación en catalizadores y medios de sorción debido a su gran área superficial interna, debido a los huecos de dimensiones controlables a escala atómica, molecular y nanométrica, los materiales nanoporosos tienen aplicación en separación de especies contaminantes y recuperación de especies útiles.

Yang et al. (2017) detallan el diseño y síntesis de nuevos materiales jerárquicamente porosos y métodos para controlar su estructura y morfología, debido a su inmenso potencial en conversión y almacenamiento de energía, catálisis, fotocatalisis, adsorción y aplicaciones de separación.

Dentro de los métodos de obtención se encuentran los métodos de plantilla (plantillas de tensoactivos, plantillas de polímeros macroporosos, plantillas de cristales coloidales y bioplantillas), técnicas convencionales (fluidos supercríticos, emulsión, liofilización, lixiviación selectiva, separación de fases, proceso de zeolitización y replicación) y métodos básicos (control sol-gel y postratamiento), así como el fenómeno de auto formación de jerarquía porosa (Nanoroad, 2006).

1.4. Técnicas de impresión 3D

La impresión 3D es una de las tecnologías de fabricación por adición donde un objeto tridimensional es creado mediante la superposición de capas sucesivas de material. Las impresoras 3D son por lo general más rápidas, más baratas y más fáciles de usar que otras tecnologías de fabricación por adición con las que se puede obtener materiales y objetos para ramos como medicina, arquitectura, alimentos, industria de metal, arte, entre otros.

Las impresoras 3D ofrecen a los desarrolladores del producto la capacidad para imprimir partes y montajes hechos de diferentes materiales con diferentes propiedades físicas y mecánicas, a menudo con un simple proceso de ensamble. Las tecnologías avanzadas de impresión 3D pueden incluso ofrecer modelos que pueden servir como prototipos de novedosos productos (Femmer et al., 2015).

1.4.1. Modelado por deposición fundida (FDM) o extrusión de materiales

La forma en la que funciona es que funde un filamento termoplástico a través de un cabezal caliente los filamentos se funden en un estado semilíquido, la boquilla que va inyectando el material capa por capa en la plataforma de construcción donde las capas son fusionados y luego solidificar en partes finales que permite fabricar piezas muy precisas. La calidad de las piezas impresas puede ser controlado mediante la alteración de los parámetros de impresión, como el grosor de la capa, la orientación de la impresión, el ángulo de la trama y el espacio de aire. Crea piezas resistentes, de gran tamaño y con características de resistencia mecánica y térmica (Luyten et al., 2010).

1.4.2. Impresión 3D con cabezal de inyección de tinta y lecho de polvo (3DP)

Los polvos se esparcen primero en la construcción plataforma y luego se une selectivamente en una capa estampada depositando un aglutinante líquido a través del cabezal de impresión de inyección de tinta, que puede moverse en la dirección X-Y. Después de un 2D deseado se forma el patrón, la plataforma desciende y se extiende la siguiente capa de polvo. Este proceso se repite y finalmente se debe eliminar el polvo sin aglutinar para obtener los productos finales. La estructura interna se puede controlar alterando la cantidad de aglutinante depositado. Los factores que determinan la calidad de los productos finales son el tamaño del polvo, la viscosidad del aglutinante, la interacción entre el ligante y el polvo, y la velocidad de deposición del ligante (Low et al., 2017).

1.4.3. Sinterización selectiva por láser (SLS)

Es similar a la técnica 3DP ya que se basan en el procesamiento de polvo, a diferencia de que 3DP utiliza un aglutinante líquido y SLS utiliza un rayo láser con una trayectoria controlada que escanea los polvos para sinterizarlos calentándolos. Bajo láseres de alta potencia, los polvos vecinos se fusionan mediante difusión molecular y luego comienza el procesamiento de la siguiente capa. El polvo sin procesar debe ser eliminado para obtener productos finales. La resolución de la característica está determinada por el tamaño de partículas de polvo, la potencia del láser, espacio de exploración y velocidad de exploración (Low et al., 2017).

El complejo comportamiento de consolidación y el proceso de difusión molecular durante la sinterización ha limitado la elección de los materiales utilizados en el proceso SLS por lo que la policaprolactona (PCL) y la poliamida (PA) son materiales de sinterización láser ampliamente utilizados.

1.4.4. Estereolitografía (SLA)

La estereolitografía utiliza fotopolímeros que se pueden curar con láser UV. Un láser UV es controlado en un camino deseado para disparar en el depósito de resina, y la resina fotocurable se polimeriza en una capa con patrón 2D. Después de curar cada capa, la plataforma baja y otra capa de resina sin curar está lista para modelar. Los materiales poliméricos utilizados en SLA son resinas acrílicas y epoxi. Las reacciones de curado que ocurren durante la polimerización es fundamental para controlar la calidad de las piezas impresas finales. Intensidad de la potencia del láser, velocidad de escaneo y duración de la exposición afectan el tiempo de curado y la resolución de impresión. La principal ventaja de ésta técnica de impresión es la capacidad de imprimir piezas con alta resolución (Seo et al., 2016).

1.5. Polímeros termoplásticos y resinas para impresión 3D

Los polímeros termoplásticos junto con los polímeros termofijos son parte de su clasificación según su comportamiento ante temperaturas elevadas. Los polímeros termoplásticos

se pueden moldear al calentarse, se solidifican al enfriarse y se pueden volver calentar y moldear cuantas veces se quiera a diferencia de los polímeros termofijos, los cuales una vez fundidos y moldeados ya no pueden volver a fundirse al ser calentados, sino se quemar. En cuanto a los polímeros termoplásticos a nivel molecular, el aumento de la temperatura provoca que los enlaces secundarios se debiliten, facilitando el movimiento de las cadenas adyacentes bajo la acción de un esfuerzo. La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las propiedades importantes de los polímeros, ya que marca un intervalo de temperatura donde ocurre la transición de un estado vítreo o rígido a un estado blando o gomoso. Otra propiedad importante es la temperatura de mojado (T_m), siendo la temperatura a la cual el polímero puede ser transformado (Rodríguez, 1984), gracias a estas propiedades los polímeros termoplásticos pueden utilizarse en la impresión 3D. A continuación se presentan los polímeros termoplásticos utilizados en este trabajo.

1.5.1. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico por sus siglas en inglés PLA es menos utilizado en la industria en comparación con el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Es un producto que se vende como “natural”, pues los componentes básicos son plantas como el maíz. Recientemente, este status ecológico del PLA está siendo muy discutido. Con las nuevas recicladoras que están apareciendo (la más conocida, Filabot) el ABS es mucho más ecológico que el PLA, pues el ABS sobrante se coloca en las recicladoras y a partir de él se hace una bobina nueva mientras que el PLA no se puede reutilizar.

Los inconvenientes del PLA son que no resiste las altas temperaturas (se empieza a descomponer a partir de 50-60 °C) y el postproceso (mecanizar, pintar y, sobre todo, pegar) es mucho más complicado. Se utiliza básicamente en el mercado doméstico. Al imprimir con PLA las temperaturas no deben ser muy altas, entre 190 °C a 230 °C. El PLA es más difícil de manipular dada su elevada velocidad de enfriamiento y solidificación. Es importante mencionar que puede deteriorarse o estirarse al contacto con el agua. Sin embargo, este material, en general traslúcido, es utilizado por la mayoría de las máquinas de deposición fundida y se encuentra en una amplia variedad de colores (Raquez et al., 2013).

Propiedades físicas y mecánicas del PLA (Ultimaker, 2017):

- Densidad de 1.24 g/cm³
- Índice de fluidez de 6.09 g/10 min
- Resistencia a la flexión de 103 MPa
- Módulo de flexión de 3150 MPa
- Módulo de elasticidad a la tracción de 2346.5 MPa
- Esfuerzo de tracción a la deformación de 49.5 MPa
- Esfuerzo de tracción a la rotura de 45.6 MPa
- Resistencia a la prueba de impacto de 5.1 KJ/m²
- Alargamiento a la deformación de 3.3 %

- Alargamiento a la rotura de 5.2 %
- Dureza 83 (Shore D)
- Gravedad específica de 1.24

1.5.2. Poliuretano termoplástico (TPU)

Es un elastómero termoplástico procesable cuya propiedad más notable es su flexibilidad. Además de su flexibilidad, el TPU también es muy duradero y difícil de romper, puede absorber bien los impactos, es resistente al deterioro por uso, tiene hasta un 580 % de alargamiento a la rotura y buena resistencia a la corrosión causada por muchos productos químicos, por lo que es un filamento ideal para utilizar si se requiere un material resistente (Tabuani et al., 2012).

Propiedades físicas y mecánicas del TPU (Ultimaker, 2017):

- Deformación térmica a 1.82 de 49 °C
- Índice de fluidez de 15.9 g/10 min
- Resistencia a la flexión de 4.3 MPa
- Módulo de flexión de 78.7 MPa
- Módulo de elasticidad a la tracción de 26 MPa
- Esfuerzo de tracción a la deformación de 8.6 MPa
- Esfuerzo de tracción a la rotura de 39 MPa.
- Resistencia a la prueba de impacto de 34.4 KJ/m²
- Alargamiento a la deformación de 55 %
- Alargamiento a la rotura de 580 %
- Gravedad específica de 1.22
- Absorción de humedad de 0.18 %
- Dureza 46 (Shore D)

1.5.3. Resinas fotocurables

Son las resinas básicas que suelen utilizarse a la hora de realizar prototipos rápidos con impresoras 3D SLA y suelen ser el tipo de resina con la que los usuarios se introducen en la impresión 3D SLA. Este material se suele utilizar para la realización de prototipos, miniaturas y figuras, elementos decorativos y en general elementos de uso doméstico.

Resinas compuestas, se refiere a una combinación tridimensional de por lo menos dos sustancias diferentes químicamente entre sí con una interfase bien definida que separa y une a la vez a los componentes. Esta combinación, suministra un material con propiedades que

son muy superiores a las que podrían obtenerse en cualquiera de los componentes actuando por separado.

En los sistemas de resinas compuestas, todos los monómeros contienen por lo menos un carbón de doble unión y se transforman en polímeros y copolímeros por el uso de sistemas de iniciación. Se entiende como polimerización, a la conversión de oligómeros y monómeros a una matriz de polímeros que puede ser iniciada por diferentes medios para formar radicales libres que la inician. Cuando dos o más monómeros diferentes son polimerizados juntos, este material es conocido como un copolímero y sus propiedades físicas no solo estarán relacionadas a los monómeros, sino también a la unión entre ellos. Todos los sistemas de resinas en su conversión de monómero a polímero, pasan al menos por 4 etapas importantes:

- Activación
- Iniciación
- Propagación
- Terminado

La iniciación de la reacción, involucra la activación de un agente que se separa para formar un radical libre. Este radical libre es una molécula llevada a un nivel más alto de energía que puede conferirle este mismo estado a otra molécula por colisión. Cuando un radical libre se une con un carbon de unión doble en el monómero, el radical libre forma un par con uno de los electrones de la unión doble, convirtiendo al otro miembro del par del carbón en un nuevo radical libre que propiciará que la reacción continúe. El proceso de iniciación de la polimerización o la generación de radicales libres de una resina compuesta, puede llevarse a cabo en cuatro formas diferentes (Mu et al., 2017):

- Calor
- Química (polimerización)
- Luz UV
- Por Luz Visible

1.6. Técnicas de caracterización de materiales poliméricos porosos

La caracterización de materiales es el proceso de estudio y comprensión de las propiedades de los materiales, es una parte esencial del análisis de materiales que ayuda a identificar el material adecuado para aplicaciones específicas. Las técnicas de caracterización que se eligieron son la espectroscopía infrarroja por sus siglas en inglés FTIR para analizar y obtener información sobre los grupos funcionales presentes en los polímeros utilizados en la impresión 3D, el análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés TGA y calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés DSC, las cuales se utilizan para determinar el cambio de las propiedades físicas de los medios poliméricos porosos en función de la temperatura o el tiempo y así observar su estabilidad térmica, y la resistencia

mecánica de los medios poliméricos porosos se analiza para determinar la capacidad de los materiales para resistir la fuerza aplicada sin romperse.

En esta sección se detallan los métodos de caracterización para conocer las características de la materia prima que se introduce en el proceso, saber las condiciones iniciales de experimentación para obtener los materiales poliméricos porosos conociendo la materia prima, y tener la certeza que no va a fallar en el proceso, lo cual garantiza que sea reproducible.

1.6.1. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja o espectroscopía vibracional implica la interacción de la radiación infrarroja con la materia, es una técnica analítica madura empleada para examinar materiales poliméricos (Bhargava et al., 2003). Al igual que con todas las técnicas espectroscópicas se puede utilizar para identificar y estudiar sustancias químicas, las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. El método o la técnica de la espectroscopia infrarroja se realiza con un instrumento llamado espectrómetro infrarrojo para producir un espectro infrarrojo. El espectro de infrarrojo se puede visualizar en un gráfico de la absorbancia de luz infrarroja o transmitancia en el eje vertical en función de la frecuencia o la longitud de onda en el eje horizontal. Las unidades típicas de frecuencia utilizadas en los espectros infrarrojos son centímetros recíprocos, también llamados números de onda y las unidades de longitud de onda infrarroja se suelen dar en micrómetros (μm) (Callejas, 2000).

Las propiedades térmicas de un polímero termoplástico o termofijo son importantes para determinar su procesamiento, así como en la selección del material adecuado durante el diseño de un producto. Los materiales termoplásticos son sensibles a los cambios de temperatura, muchas de sus propiedades mecánicas dependen de las propiedades térmicas.

La cristalinidad de la cadena molecular tiene efectos importantes sobre las propiedades térmicas de un polímero. Los termoplásticos semicristalinos tienen un punto de fusión bien definido con propiedades de rigidez termomecánica. Los termoplásticos amorfos tienen un rango de reblandecimiento gradual y los termofijos dependen de un rango de temperatura para curar o reticular (Riaz y Ashraf, 2014).

Las propiedades térmicas como el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea indican el rango de temperatura para impresión 3D, esto determinará que durante el proceso de impresión el material polimérico tome la forma determinada y asegure las propiedades mecánicas adecuadas, las cuales dependerán de la formación espacial de la impresión 3D.

1.6.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

La calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés DSC es un método que mide la energía absorbida (endotérmica) o producida (exotérmica) durante un tiempo específico y ciclo de temperatura. También se utiliza para mostrar la temperatura de transición vítrea de un polímero, que se puede observar como una discontinuidad o desplazamiento de la línea de base cuya magnitud está relacionada con la concentración de cadenas amorfas en la muestra.

A medida que la temperatura aumenta puede haber un pico de cristalización exotérmico, seguido de un pico de fusión cristalino endotérmico (Schick, 2009). Esto proporciona un medio útil para determinar procesos degradativos y resistencia al calor de compuestos poliméricos. También se puede utilizar para determinar la humedad absorbida de una muestra o la temperatura a la cual una muestra comienza a degasificar partículas de bajo peso molecular.

El análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés TGA implica el registro continuo del peso en función de la temperatura o el tiempo a medida que una muestra se calienta en un horno con ambiente controlado. El TGA se aplica en polímeros para determinar su estabilidad térmica, analizar su composición e identificar su tipo a partir de su patrón de descomposición. Las curvas TGA se utilizan para determinar la cinética de descomposición térmica de los polímeros y la cinética de curado donde la pérdida de peso acompaña la reacción (Barrera et al., 2007).

1.6.3. Pruebas de resistencia a la compresión

La densidad puede afectar de manera importante el desempeño de un material y de igual forma las propiedades mecánicas son de gran importancia en el diseño y selección de polímeros debido a cierto grado de carga mecánica al que pueden estar sujetos. Las propiedades mecánicas de un material describen como reaccionará a los esfuerzos y fuerzas físicas inherentes a cada material y se determinan mediante una serie de pruebas mecánicas. Las propiedades de flexión de un material son propiedades que definen la flexibilidad o rigidez de un material o la resistencia de un material a ser doblado. La prueba se realiza suspendiendo una muestra entre los soportes y aplicando una carga hacia abajo en el punto medio entre ellos.

Los métodos ASTM D790 y D650 utilizan una probeta moldeada, la muestra mide 12.7 mm de ancho por 12.7 mm de largo con espesor que puede ir de 1.5 mm a 6.35 mm. Esta prueba da información como: esfuerzo por flexión, resistencia a la flexión, fuerza de rendimiento de compensación por flexión, esfuerzo por flexión a la ruptura, esfuerzo a cierta deformación, deformación por flexión y módulo de flexión (Reynoso, 2018). Las pruebas de importancia para este trabajo son resistencia a la compresión y módulo de Young. La resistencia a la compresión es la capacidad de un material de soportar una carga por unidad de área, la carga se aplica en rangos definidos por el tamaño de la muestra hasta que ocurre la fractura. El diagrama esfuerzo deformación es una representación gráfica que resulta de representar los esfuerzos que sufre un material en función de la deformación que experimenta al mismo tiempo.

Las propiedades de tensión y elongación se relacionan, ya que para alargar una barra, lámina o película de un material se necesita someterla a una tensión dada. La prueba de medición de la tensión muestra: porcentaje de elongación, deformación nominal, módulo de elasticidad, resistencia a la tensión y esfuerzo por tensión. En éste trabajo es importante la resistencia a la tensión ya que es la carga máxima que un material puede soportar sin fracturarse, dividida entre el área de la sección transversal original del material.

En la fig. 1.5 se muestra un esquema típico de la curva esfuerzo-deformación (σ vs. ϵ) de una espuma polimérica sometida a compresión. En este esquema existen tres regiones: (I) elasticidad lineal a bajas deformaciones (típicamente $\epsilon < 0.05$), por ejemplo el módulo elástico de los materiales espumosos los cuales se basan en formas de poros simples, como los panales de abeja; (II) una meseta ancha debido al colapso de la celda (durante esta

etapa, el material poroso es capaz de soportar amplias deformaciones sin que exista un aumento considerable en el esfuerzo) y (III) región de densificación, la cual comienza cuando las paredes de los poros están en contacto unas con otras. La extensión de cada región depende de la densidad relativa ρ/ρ_S , donde ρ es la densidad de la espuma y ρ_S es la densidad de la pared de celda del material (Chen, 2013).

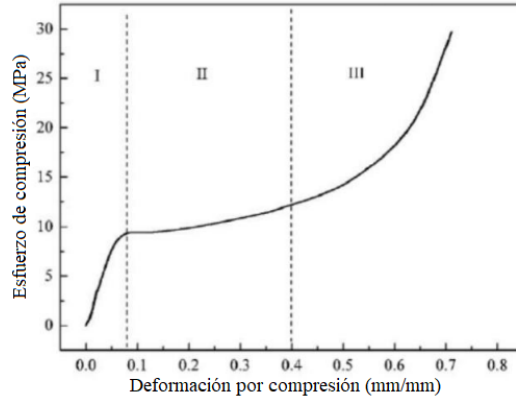


Figura 1.5: Diagrama esfuerzo deformación típico de espumas poliméricas (Chen, 2013).

Para un arreglo cúbico de celdas, se puede aplicar la ecuación (1.8) (Cordova, 2016; Chen, 2013).

$$\frac{E}{E_S} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right) \quad (1.8)$$

donde el parámetro C_1 es la constante de proporcionalidad, E es el módulo de Young de la espuma y E_S es el módulo de Young de la pared de celda del material. La fig. 1.6 muestra los módulos de Young para espumas poliméricas y cerámicas trazadas contra ρ/ρ_S , en escalas logarítmicas; la línea completa representa la ecuación (1.8) cuando $C_1 = 1$.

La meseta de la figura 1.5 se asocia con el colapso de las paredes de los poros y está determinada por el pandeo elástico de las paredes en compresión (Cordova, 2016). Los materiales espumosos presentan una amplia meseta en la curva esfuerzo-deformación, en un nivel de esfuerzo casi constante. Este nivel de esfuerzo es llamado colapso elástico (σ_e^*) y la pendiente de la meseta en la curva esfuerzo deformación es llamada el módulo de la meseta. Uno de los análisis más utilizados para predecir cuantitativamente las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas fue desarrollado por Ashby (1983). Este modelo explica que el esfuerzo de colapso elástico es alcanzando cuando la carga aplicada al material alcanza un nivel crítico y queda determinado de acuerdo a la ecuación (1.9) (Cordova, 2016; Ashby, 1983).

$$\frac{\sigma_e^*}{E_S} = C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right) \quad (1.9)$$

$$\frac{\sigma_e^*}{E_S} = C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (1.10)$$

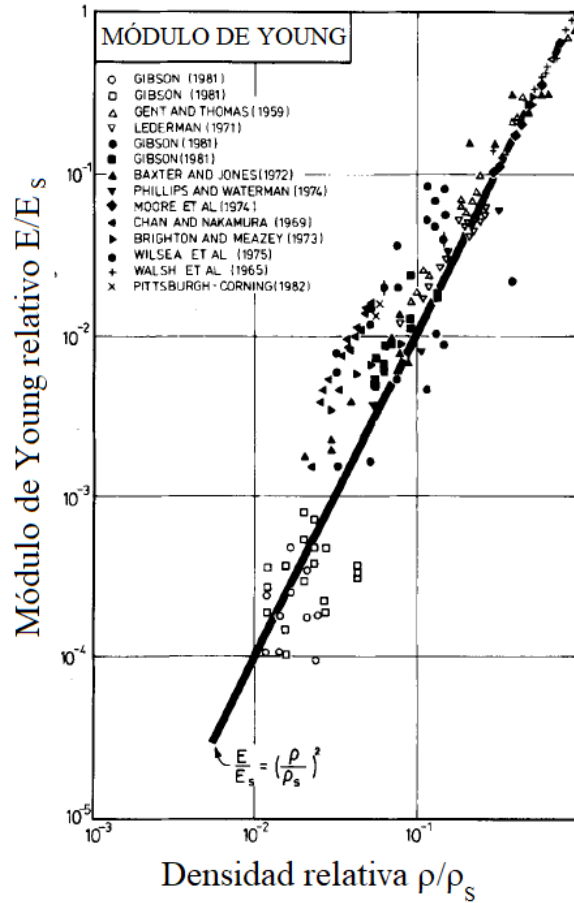


Figura 1.6: Módulo de Young relativo E/E_S en función de la densidad relativa ρ/ρ_S (Ashby, 1983).

La ecuación (1.10) se utiliza para estimar el esfuerzo de colapso elástico cuando la densidad relativa del material poroso no es pequeña, pero tiene valores de densidad relativa < 0.3 . Densificación: existe una deformación límite en la cual se alcanza este comportamiento y se conoce como la deformación de densificación (ϵ_D). Idealmente se espera que la densificación aparezca en un valor $(1 - \frac{\rho}{\rho_S})$ ya que es la deformación a la cual todos espacios de los poros han sido contraídos hasta provocar que las paredes estén en contacto unas con otras (Cordova, 2016).

La curva que describe el comportamiento de un material esponjoso en compresión, está descrito de forma aproximada por medio de las ecuaciones (1.9) y (1.10). La prueba de esfuerzo a tensión es eficaz para obtener información de las propiedades mecánicas del material. Dentro de estas propiedades se encuentran: a) Esfuerzo de cedencia: se define como el punto en el cual, el material sufre una deformación plástica, es decir, el material pasa la zona de deformación elástica y queda deformado permanentemente. La forma más común de definir este valor, es por medio de una gráfica que resulta de aplicar una prueba de tensión al material, se grafica la carga en el eje y contra el tiempo transcurrido en segundos en el eje x , esto es la base para obtener una serie de datos de gran utilidad. b) Esfuerzo de tensión: se define como la relación de la máxima carga soportada durante la prueba de tensión entre el área de la sección transversal original, la prueba continúa el esfuerzo hasta que llega a la ruptura del material.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Modelo matemático de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg

La dinámica del modelo está dada por las ecuaciones acopladas de Cahn Hilliard y Allen Cahn, se resolvieron las ecuaciones mediante el método de Transformada Rápida de Fourier (FFT) (Lee, 2017), y se realizaron las iteraciones de las ecuaciones en un programa multimalla en lenguaje de programación Python y sus librerías, el programa multimalla contiene lo equivalente a 100 corridas, cada corrida tiene ciertos parámetros por lo que se puede observar la variación en cada multimalla, se realizaron 36 programas multimalla de los cuales se presentan en el documento los casos dónde se observan las morfologías más representativas para el desarrollo de este trabajo de investigación, para la selección de los valores de los parámetros de control se parte de las morfologías obtenidas en la literatura y se fueron activando (cuando los valores son $\neq 0$) o desactivando (cuando los valores son 0) los parámetros de control, se presentan las morfologías que son diferentes entre ellas. Es importante resaltar que las simulaciones se llevan a cabo con tiempo adimensional, ya que se trata de magnitudes y así está planteado el modelo. Los casos representativos se obtienen en dos dimensiones (considerando los ejes x y y) con sus parámetros correspondientes, posteriormente se extiende a tres dimensiones (teniendo ejes x , y y z), se desarrolló el diseño asistido por computadora por sus siglas en inglés CAD en Blender y Meshmixer (son software computacionales para generar la geometría y trasladarlo a lenguaje máquina que lee la impresora para su procesamiento), (Morales et al., 2016).

Para detallar el modelo se describe a continuación el desarrollo de las ecuaciones para mezclas ternarias basadas en la teoría poli-electrolítica. El modelo considera un parámetro de orden local ϕ , que representa la diferencia de concentración de dos soluciones poliméricas (Martínez et al., 2022). Este parámetro de orden cumple con una ecuación diferencial parcial no lineal de la ecuación de Ginzburg-Landau, y es acoplado con un parámetro de orden adicional ψ , que forma las fases moduladas y satisface la ecuación de Swift-Hohenberg (Morales et al., 2012). Se considera un parámetro de orden conservado ya que cumple con la ley de acción de masas (marca un equilibrio entre las concentraciones de las especies) y uno no conservado, tales son las ecuaciones (2.1) y (2.2).

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi \nabla^2 \frac{\partial F[\phi, \psi]}{\partial \phi} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -M_\psi \frac{\partial F[\phi, \psi]}{\partial \psi}, \quad (2.2)$$

donde M_ϕ y M_ψ son variables del sistema, $F[\phi, \psi]$ es el funcional de energía libre de Helmholtz que trabaja en el espacio de la temperatura y el volumen y es propuesto como un funcional de tipo Ginzburg-Landau. El modelo para la energía funcional de la mezcla ternaria es $F[\phi, \psi] = F_{Edwards}[\phi, \psi] + F_{solvente}[\phi, \psi] + F_{doblez}[\phi, \psi]$, donde ϕ y ψ dependen de la posición (r) y el tiempo (t), a continuación se presenta cada término comenzando por la energía libre de Edwards en la ecuación (2.3).

$$F_{Edwards}[\phi, \psi] = \int \left\{ \frac{\beta}{2} \|\nabla \phi\|^2 + \frac{\nu}{4} \phi^4 - \frac{\alpha}{2} \phi^2 \right\} dr, \quad (2.3)$$

donde α es el potencial químico del sistema y los coeficientes β (diámetro de los monómeros) y ν (volumen excluido) son tomados como unitarios para que haya consistencia con el funcional Ginzburg-Landau. El primer término de la ecuación (2.3) representa las interacciones entre elementos de cadenas poliméricas, el segundo término toma en cuenta el volumen excluido de un solvente y el último término corresponde a las interacciones del monómero con el potencial químico (Martínez et al., 2022).

Por otro lado, la energía libre que se refiere al solvente $F_{solvente}$ depende del parámetro de orden escalar no conservado que representa la densidad del solvente. La energía libre que toma en cuenta las contribuciones electrostáticas de Coulomb, se expresa como:

$$F_{solvente}[\phi, \psi] = \int \left\{ -\lambda \|\nabla \psi\|^2 + \left(-H\psi + \frac{\mu}{2} \psi^2 - \frac{g}{3} \psi^3 + \frac{1}{4} \psi^4 \right) + \frac{\epsilon}{2} \phi^2 \psi \right\} dr, \quad (2.4)$$

donde el primer término representa las interacciones electrostáticas entre las cargas. El segundo término determina la concentración de los pequeños iones y sus interacciones. El tercer término representa el acoplamiento de dos campos escalares ϕ y ψ , y el parámetro ϵ que mide el esfuerzo relativo del término de acoplamiento (Martínez et al., 2022). La última ecuación que se adiciona a la suma es la energía libre de doblez, F_{doblez} , considera las deformaciones de superficie y se expresa en la ecuación (2.5).

$$F_{doblez}[\phi, \psi] = \int \left\{ \frac{\Lambda}{2} \|\nabla \psi\|^2 + \frac{\lambda}{2} \|\nabla^2 \psi\|^2 + \sigma \phi \nabla^2 \psi \right\} dr, \quad (2.5)$$

donde el significado de ψ es la diferencia del potencial electrostático de superficie que puede ser formado por una mezcla ternaria. El primer término es una medida de la elasticidad Λ el segundo término es el módulo de flexión λ y el último término contiene la tensión superficial σ del término de acoplamiento entre la curvatura local $\nabla^2 \psi$ y el parámetro de orden polimérico ϕ (Martínez et al., 2022).

Al sustituir las ecuaciones (2.3), (2.4), (2.5) y desarrollar la suma en la energía libre total, se obtiene la ecuación (2.6):

$$F[\phi, \psi] = \int \left\{ \frac{\alpha}{2} \phi^2 + \frac{1}{4} \phi^4 + \frac{1}{2} \|\nabla \phi\|^2 + \frac{\epsilon}{2} \phi^2 \psi + \frac{\gamma}{2} \psi^2 - \frac{g}{3} \psi^3 + \frac{1}{4} \psi^4 + \frac{\lambda}{2} \|(\nabla^2 + 1)\psi\|^2 \right\} dr \quad (2.6)$$

Al sustituir $F[\phi, \psi]$, mostrado en la ecuación (2.6) con sus términos, en las ecuaciones (2.1) y (2.2), se desarrollan y simplifican para obtener las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \{-\alpha \phi + \phi^3 - \nabla^2 \phi + \epsilon \phi \psi + \sigma \nabla^2 \psi\}, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = H - \gamma \psi - \lambda \psi - 2\lambda \nabla^2 \psi - \lambda \nabla^4 \psi - \frac{\epsilon}{2} \phi^2 + g \psi^2 - \psi^3 + \sigma \nabla^2 \phi, \quad (2.8)$$

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) describen la dinámica del sistema completo y son resueltas numéricamente por FFT, teniendo condiciones iniciales aleatorias y condiciones de frontera periódicas. Basado en un modelo dinámico espacio-temporal de formación de membranas porosas, se obtienen las soluciones numéricas en dos y tres dimensiones, las cuales muestran una diversidad de morfologías, algunas morfologías son similares a las membranas porosas y algunas otras son morfologías complejas.

La solución numérica en multimallas 2D fue obtenida en una cuadrícula de discretización de tamaño de malla $\Delta x = 1$ con 1280×1280 nodos, lo cual significa que el tamaño de malla es 1280×1280 nodos, con las mismas condiciones de frontera periódicas para cada malla. El paso de tiempo para una evolución temporal del sistema fue $\Delta t = 0.1$ y todas las mallas tienen un tiempo de evolución de 10000 unidades de tiempo adimensional ó 100000 iteraciones. Los parámetros ϵ y γ toman valores en el rango: [0.5 a 2.3] y [-0.5 a 2.3] respectivamente, los valores mostrados en el mapa van aumentando de 0.2 en 0.2, los valores de los parámetros ϵ , γ , λ , σ y g , permanecen fijos en cada mapa y se muestran en cada uno de ellos.

Las morfologías más significativas para este trabajo fueron tomadas de los mutimallas y se graficaron individualmente en 2D, considerando una malla de 128×128 y con sus parámetros de control correspondientes. El programa de simulación 2D contiene: los parámetros para discretizar espacio-tiempo, $dt = 0.001$ (representa el paso de tiempo), $dx = 0.05$ (paso de la malla), malla con $\text{dim} = L \times L$.

Para la simulación matemática en 3D se utilizó una malla de $128 \times 128 \times 64$ nodos, donde los parámetros de control son adimensionales ya que la magnitud permitirá medir la influencia del parámetro en la simulación. El programa de simulación contiene los parámetros de discretización espacio-tiempo, tales como: $dt = 0.001$ el cual es “el paso del tiempo” y $dx = 0.5$ es el paso de malla el cual secciona el espacio tridimensional (L, L, L) en pequeñas secciones de 0.5 bites; la simulación se llevó a cabo con $t = 500000$ iteraciones y se manda a graficar a un *tintervalo* = 100, es decir que cada 100 iteraciones va a presentar solución numérica. A partir del patrón obtenido, se definen porciones sólidas o vacías (que representan poros) dentro del dominio y se generan en un archivo de lenguaje triangular estándar por sus siglas en inglés STL (describe la geometría superficial de un objeto tridimensional). Utilizando el proceso de diseño matemático y fabricación asistida por impresión 3D (MDP-3DPAM) se puede lograr una distribución de tamaño de poro bien definida para crear la estructura 3D de los materiales porosos.

El factor de estructura mostrado en las soluciones 2D y 3D incisos c) y d) de cada patrón, es una función que describe la formación de las morfologías y son obtenidos con un cálculo numérico dentro de la misma simulación del modelo. El factor de estructura se obtiene con la transformada de Fourier inversa de la función de correlación, ésta función es una medida del orden o desorden que tiene la estructura y está en función de cómo se relacionan las variables microscópicas entre sí en el espacio-tiempo. Este factor se utiliza para caracterizar los patrones porque se encuentran en el espacio de Fourier (Bray, A. J., 2002).

2.2. Método numérico de la transformada rápida de Fourier (FFT)

Existen diferentes métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, entre los más utilizados se encuentran el método de diferencias finitas, el cual permite discretizar ecuaciones diferenciales y tener un tratamiento más simple del problema diferencial parcial, el cálculo de las diferencias finitas proporciona una herramienta para el tratamiento de las variables medidas (Cui et al., 2009; Hildebrand, 1968). Otro método es el elemento finito para aproximar la solución sobre un cuerpo, estructura o dominio sobre los que están definidas ecuaciones diferenciales que caracterizan el comportamiento físico del problema sobre geometrías complicadas (Huebner et al., 2001; Bathe, 1995). Y el método de transformada rápida de Fourier (FFT) que permite calcular la transformada y su inversa, transformando una función matemática en otra, obteniendo una función en el dominio del espacio de Fourier a partir de la función original en el dominio del tiempo (Morales et al., 2016).

Se elige utilizar el método FFT por su facilidad, eficacia y obtención de la solución más exacta de las ecuaciones del modelo (2.7) y (2.8), éste permite calcular la transformada y su inversa, donde las ecuaciones diferenciales parciales no lineales del modelo fueron trasladadas a ecuaciones diferenciales ordinarias y fueron resueltas al programar un código en Python, se obtuvo una función por cada campo en el dominio del espacio de Fourier a partir de las ecuaciones originales en el dominio del tiempo (Morales et al., 2016). A continuación se describe el método FFT, el primer paso fue el traslado de las ecuaciones del modelo (2.7) y (2.8) al espacio de Fourier realizado manualmente, como segundo paso se resuelven las ecuaciones (2.17) y (2.18) mediante simulación con Python y sus librerías:

$$\frac{d\tilde{\phi}}{dt} = -M_\phi q^2 \left[(\sigma + q^2)\tilde{\phi}(\vec{q}, t) - \sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t) + \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t) \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{d\tilde{\psi}}{dt} = M_\psi \left\{ [(-\gamma - \lambda(1 - q^2)^2) \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \sigma q^2 \tilde{\phi} - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t) + g \tilde{\psi}^2 - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t)] \right\} \quad (2.10)$$

donde por simplicidad $M_\phi = 1$ y $M_\psi = 1$ y reordenando los términos de las ecuaciones en (2.9) y (2.10), las ecuaciones se pueden aproximar numéricamente proponiendo un factor integral adecuado: $e^{q^2(\alpha+q^2)t}$ y $e^{\{-\gamma-\lambda(1-q^2)^2\}t}$ respectivamente para cada ecuación y multiplicando por su factor integral, se aproxima a la derivada por un paso de tiempo $t - t_0 \approx \Delta t$ y los términos de primer orden a $\tilde{N}(\vec{q}, t_0)$ y $\tilde{M}(\vec{q}, t_0)$ son tomadas en la serie Taylor y evaluando los límites de integración se obtiene:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t)e^{q^2(\alpha+q^2)(t_0+\Delta t)} &\approx \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0)e^{q^2(\alpha+q^2)t_0} + \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} e^{q^2(\alpha+q^2)t} q^2 \{(\vec{q}, t_0) dt \\ &+ \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} (t-t_0)e^{q^2(\alpha+q^2)t} q^2 \frac{\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{N}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} dt, \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)(t_0+\Delta t)} &\approx \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t_0} \\ &- \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} (t-t_0)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \tilde{M}(\vec{q}, t_0) dt - \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} (t-t_0)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \tilde{M}(\vec{q}, t_0) dt \\ &+ \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} (t-t_0)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \frac{\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{M}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} dt, \end{aligned} \quad (2.12)$$

aquí $\tilde{N}(\vec{q}, t_0)$ y $\tilde{M}(\vec{q}, t_0)$ toman los siguientes valores:

$$\tilde{N}(\vec{q}, t_0) = \sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) + \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t_0), \quad (2.13)$$

$$\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) = \sigma \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) + \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t) \quad (2.14)$$

y

$$\tilde{M}(\vec{q}, t_0) = -\sigma q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0) - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t_0) + g \tilde{\psi}^2(\vec{q}, t_0) - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t), \quad (2.15)$$

$$\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) = -\sigma q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t_0 + \Delta t) + g \tilde{\psi}^2(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t). \quad (2.16)$$

Resolviendo las integrales y simplificando (2.11) y (2.12):

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) &\approx \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0)e^{-q^2(\alpha+q^2)\Delta t} + C_1(q, \alpha, \sigma, t_0)q^2[\tilde{N}(\vec{q}, t_0) + \delta(\vec{q})] \\ &+ C_2(q, \alpha, \sigma, t_0)q^2[\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{N}(\vec{q}, t_0)], \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\tilde{\psi}(\vec{q}, t) \approx \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0)e^{(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)\Delta t} + D_1(q, \gamma, \lambda)[\tilde{M}(\vec{q}, t_0) + \delta(\vec{q})] \quad (2.18)$$

$$+ D_2(q, \gamma, \lambda)q^2[\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{M}(\vec{q}, t_0)]. \quad (2.19)$$

donde:

$$C_1(q, \alpha, \sigma, t_0) = \frac{1 - e^{-q^2(\alpha+q^2)\Delta t}}{q^2(\alpha + q^2)}, \quad (2.20)$$

$$C_2(q, \alpha, \sigma, t_0) = \frac{[e^{-q^2(\alpha+q^2)\Delta t} + (q^2(\alpha + q^2)\Delta t - 1)]}{[q^2(\alpha + q^2)]^2 \Delta t}, \quad (2.21)$$

$$D_1(q, \gamma, \lambda, t_0) = \frac{1 - e^{(-\gamma - \lambda[1 - q^2])\Delta t}}{(-\gamma - \lambda[1 - q^2])}, \quad (2.22)$$

$$D_2(q, \gamma, \lambda, t_0) = \frac{\left[e^{(-\gamma - \lambda[1 - q^2])\Delta t} + ((-\gamma - \lambda[1 - q^2])\Delta t - 1) \right]}{[(-\gamma - \lambda[1 - q^2])^2 \Delta t]}. \quad (2.23)$$

Las ecuaciones que se iteran utilizando la transformada rápida de Fourier numérica son (2.17) y (2.18), con condiciones iniciales aleatorias y condiciones de frontera periódicas, los parámetros de control adimensionales utilizados: σ , λ , g , ε y γ , son mostrados en cada mapa de las figs. 3.1 a 3.6. El apéndice A del documento describe a detalle el método pseudoespectral implícito por FFT para resolver las ecuaciones del modelo. En esta sección se presentan las ecuaciones más importantes para que pueda ser entendido el desarrollo y que pueda ser reproducido.

2.3. Diagrama de flujo para obtención de materiales poliméricos porosos

Para una mejor explicación de la obtención de los materiales poliméricos porosos mediante el proceso de diseño matemático y fabricación asistida por impresión (MDP-3DPAM), se presenta el diagrama de flujo de la fig. 2.1, donde se describe paso a paso. A partir de la solución numérica del modelo, la cual se observa en el visualizador de datos Mayavi, se ajusta el número de capas haciendo una estructura más densa o menos densa, posteriormente se realiza la preparación del diseño asistido por computadora por sus siglas en inglés CAD donde se puede escalar el objeto ajustando el tamaño de poro en Blender y Meshmixer, resultando una reducción del tamaño de poro para generar materiales porosos con tamaño de poro milimétrico, se genera el archivo que leerá la impresora, se ajustan las especificaciones de la impresora dependiendo del material polimérico que se va a utilizar y finalmente se imprime.

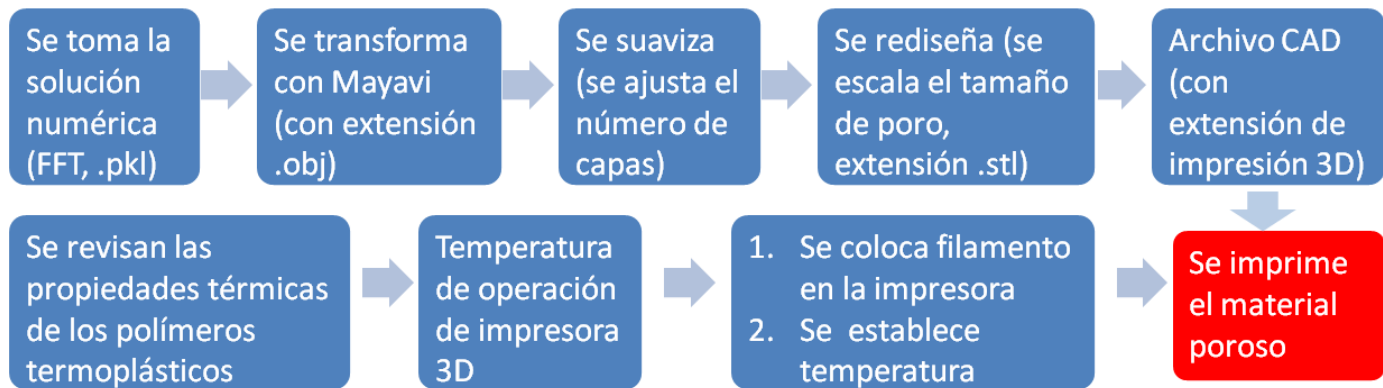


Figura 2.1: Diagrama de flujo del diseño y procesamiento para generar patrones porosos 3D con microestructura controlada.

Se detalla el proceso en fig. 2.2 para la impresión de materiales poliméricos porosos: se parte del archivo con extensión .pkl, obtenido de la solución numérica por Python; éste

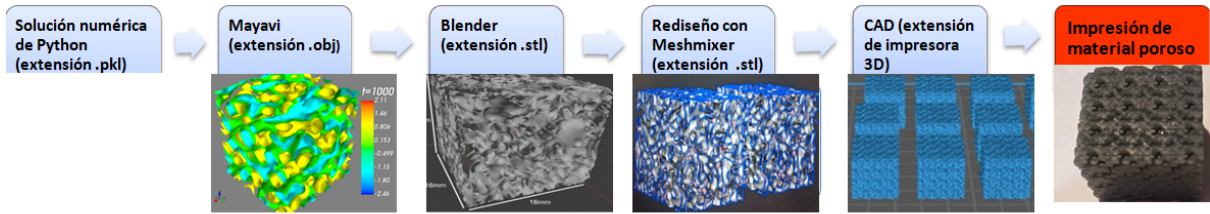


Figura 2.2: Diagrama de flujo del diseño y procesamiento para generar patrones porosos 3D con microestructura controlada.

archivo con extensión .pkl se abre en Mayavi donde se ajusta el número de capas y se elige “guardar con extensión .obj”; se abre en Blender (software donde se escala para obtener un menor tamaño de poro y se guarda con extensión .stl); se cambia a “Autodesk Meshmixer 3.5” el cual es otro software que es más amigable para realizar el rediseño, donde el patrón se ajusta a 4 mm, se duplica y se unen para formar el patrón de 16mm con extensión .stl; se abre en Chitubox versión V1.8.1 y se genera el CAD con las especificaciones de la impresora como altura de capa, velocidad de elevación o si llevara algún soporte; el archivo CAD se traslada con un dispositivo USB al equipo de impresión y se imprime el material poroso.

Los equipos de impresión 3D son: Anycubic Photon es una impresora con tecnología de impresión por estereolitografía que fotopolimeriza por UV, su resolución es de 25-100 μm , su velocidad de impresión es de 20 mm/h, su área de impresión es de 115×65×155 mm y su material de impresión es resina fotosensible de 405 nm; Nobel 1.0 de impresión por estereolitografía con curado UV, como material de impresión utiliza resinas estándar para Nobel 1.0, su software es “XYZmaker Suite” y su área de impresión es 128×128×200 mm; la impresora “Tevo Little Monster” es un equipo de impresión por deposición fundida con área de impresión de 340 mm de base × 500 mm en eje z , su velocidad de impresión es de 300 mm/s, la resolución de capa oscila entre 50 y 300 μm , cuenta con una boquilla de 0.4 mm preparada para extruir filamentos de 1.75 mm y utiliza materiales de impresión como filamento PLA, ABS, nylon, HIPS, PVA o consumibles de madera; la impresora “IIMP Monoprice” también es un equipo de impresión por deposición fundida, con área de impresión de 120×120×120 mm, con tamaño de extrusor de 0.4 mm, la cama o base de la impresora se puede calentar, la altura de la capa es de 0.1 mm, la velocidad de impresión es de 50 mm/s, el tamaño de la boquilla es de 0.4 mm para extruir filamentos de 1.75 mm y los materiales de impresión que utiliza son PLA, ABS, TPU, entre otros.

Los parámetros de impresión 3D de los materiales poliméricos porosos por estereolitografía son:

- Altura de capa con resina: 0.05 mm
- Total de capas inferiores: 5
- Tipo de máquina: lineal
- Tiempo de exposición: 2.5 s
- Distancia de elevación inferior: 7mm
- Velocidad de elevación: 70 mm/min

- Velocidad de retracción: 210 mm/min

Los parámetros para la impresión aditiva 3D son los siguientes, donde el parámetro que se agrega a diferencia de impresión por estereolitografía, es la temperatura:

- Altura de capa con TPU: 3 mm
- Altura de capa con PLA: 0.5 mm
- Temperatura de extrusor: 210 °C
- Temperatura de cama: 30 °C

2.4. Adaptación de los medios porosos al dispositivo de filtración

Se cuenta con un dispositivo de filtración de vidrio mostrado en la fig. 2.3, donde se adaptaron los medios porosos, para lo cual se realizó un disco de 38.5 mm de diámetro con el patrón en el centro figs. 2.4 y 2.5, donde se hizo pasar agua con partículas monodispersas de óxido de silicio con tamaño de partículas de alrededor de $2.4 \mu\text{m}$, esta solución monodispersa se utilizó en la prueba para no tener más variaciones. Las variables a considerar son: el tamaño de poro y la morfología del medio poroso, se eligieron 10 diferentes estructuras porosas con su morfología, para conducirse al objetivo de reducir el tamaño de poro y llegar a la microfiltración. Estas fueron impresas por estereolitografía con resina comercial, la impresora utilizada es Anycubic Photon y la resina es de la misma marca. Se adaptó cada patrón en los discos mencionados para poder colocarlos en el dispositivo de filtración.



Figura 2.3: Dispositivo de filtración.

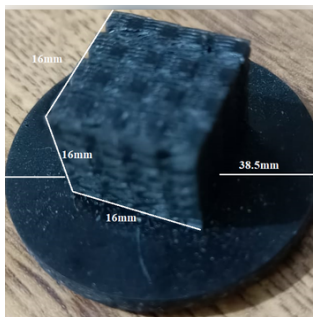


Figura 2.4: Material filtrante adaptado en un disco para colocarse en el dispositivo de filtración.

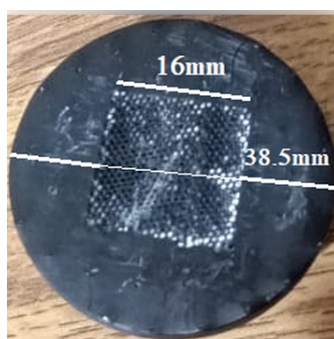


Figura 2.5: El inverso del material filtrante donde se aprecia la morfología

Las morfologías elegidas se muestran en las figs. 6.1 a 6.9 del apéndice B en el inciso a) de cada figura, a las cuales se les realizó análisis por microscopía óptica, las micrografías se muestran en las mismas figuras en el inciso b) de cada una. De acuerdo al apéndice B se observó que las partículas son retenidas por los materiales porosos, lo cual indica que los materiales poliméricos porosos generados tienen una potencial aplicación a procesos de filtración.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Multimallas

Las figs. 3.1 a 3.6 muestran la solución numérica de las ecuaciones del modelo representado en mapas donde se observa la formación de diversas morfologías, la morfología de cada mapa depende de los valores de los parámetros de control, γ es la concentración de iones del polímero, ε es el parámetro relacionado con la temperatura, λ es el módulo de doblez, σ es la tensión superficial y g es el factor externo, manteniendo fijo el valor del potencial químico $\alpha = -0.5$, cabe resaltar que los parámetros de control son las propiedades de los polímeros y el solvente, y están dentro de las ecuaciones del modelo, siendo éstos la base de las morfologías obtenidas en la solución. El comportamiento del rol de cada parámetro puede ser observado en estos resultados, por ejemplo, cuando ε aumenta su valor los patrones tienen un cambio de fase (representado por un color diferente). Lo anterior implican que es suficiente analizar solamente la región definida en $\varepsilon \in [1.3 \text{ a } 2.3]$ donde se observan morfologías isotrópicas, y en $\varepsilon \in [0.5 \text{ a } 1.1]$ donde la fase tiene morfología anisotrópica. Cuando el parámetro g se encuentra con el cambio de signo de los valores, en el siguiente patrón se observa una morfología cuadrada con parámetros $\sigma = 1.5$, $\lambda = 0.8$, $g = -1$, $\varepsilon = 0.7$ y $\gamma = 1.7$. Cuando λ aumenta a 1.5, en la fase anisotrópica es observada una morfología hexagonal con $\gamma \in [0.9 \text{ a } 1.1]$ y parámetros $\sigma = 1.5$, $\lambda = 1.5$, $g = -1$ y $\varepsilon = 0.5$.

El modelo presentado en este trabajo genera las morfologías típicas de separación de mezclas inmiscibles poliméricas, se pueden obtener morfologías complejas al cambiar el valor de los parámetros de control, los parámetros de control son aquellos valores de las propiedades de los polímeros y el solvente, siendo una mejora respecto a la universalidad de métodos ya propuestos, como el trabajo de Lee et al. (2020) donde plantea un método numérico pseudoespectral particular con el que genera objetos porosos irregulares. Otro modelo que se ha mejorado respecto a la solución numérica es el propuesto por Velasco et al. (2016) donde propone un esquema de generación geométrica a partir de un modelo de reacción-difusión y su fabricación mediante un sistema de inyección de material. También generaliza el modelo de Morales et al. (2023), el cual reproduce las fases esméctica (morfologías lamelares torcidas y planas) e isotrópicas (morfología 3D de laberintos o rayas) con un escalado dinámico.

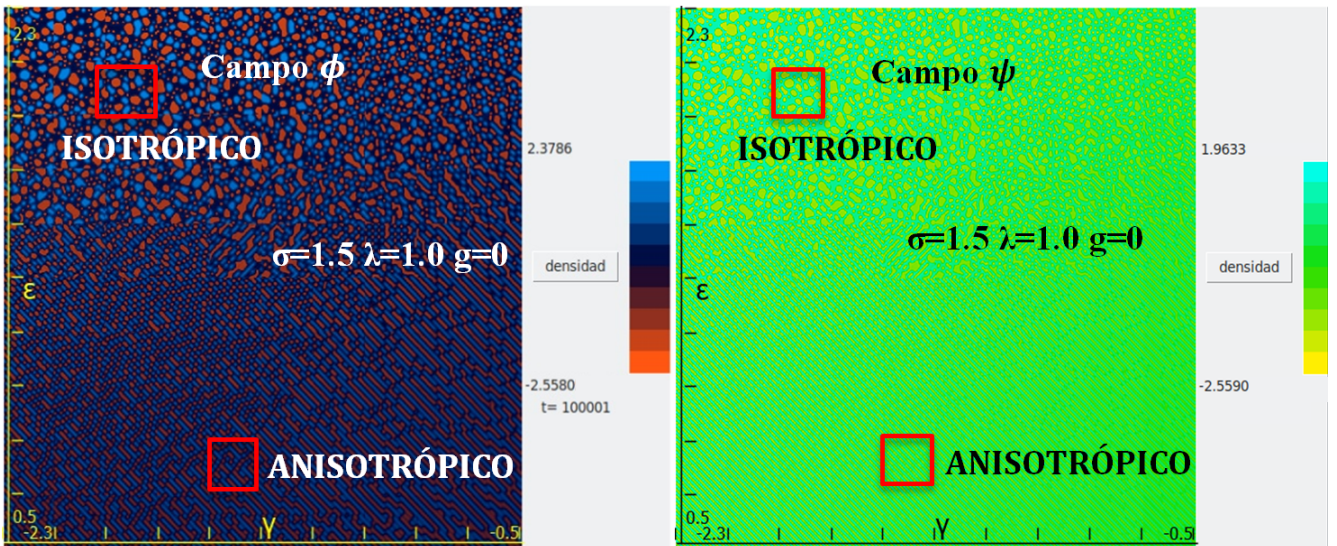


Figura 3.1: Multimalla que muestra morfologías isotrópica y anisotrópica.

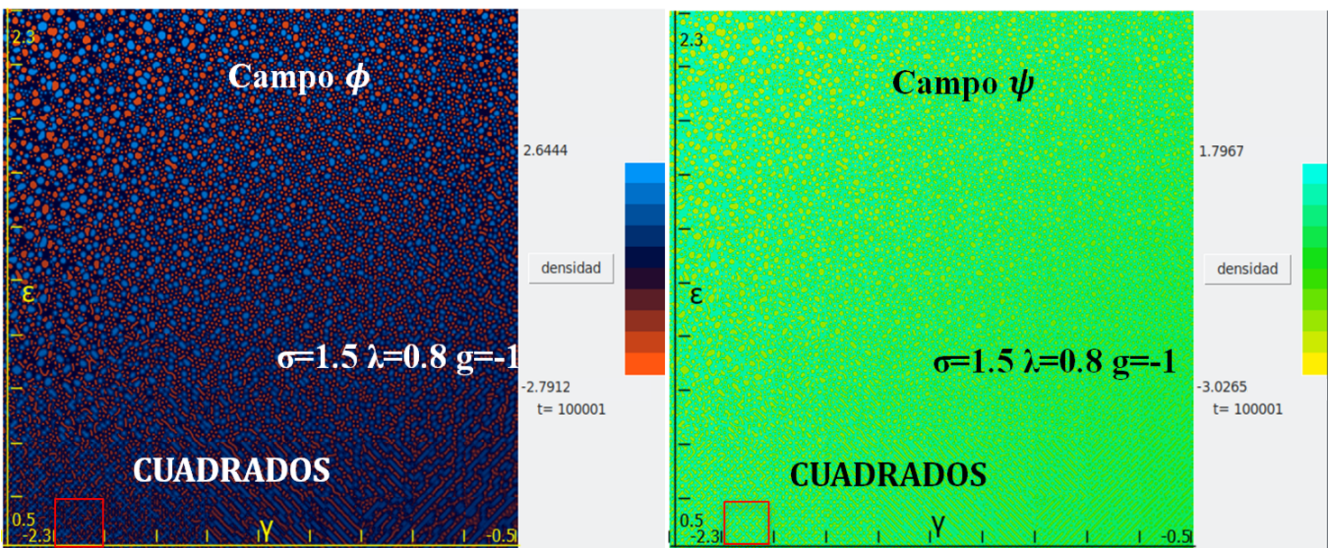


Figura 3.2: Multimalla que muestra morfologías de cuadros (las celdas de la malla forma una cuadrícula).

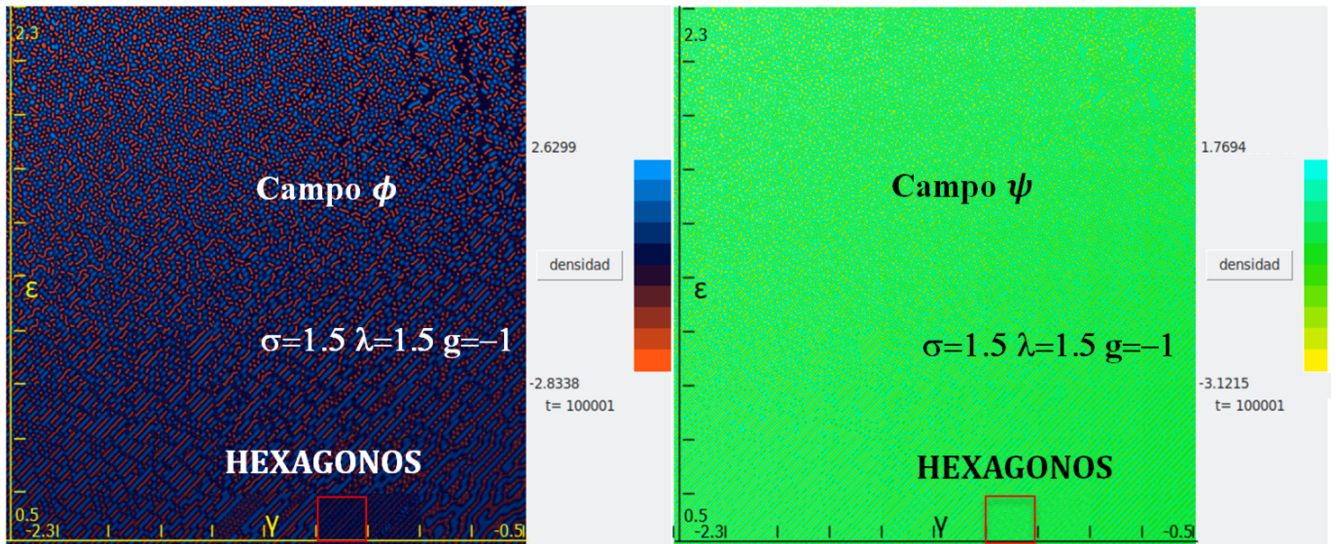


Figura 3.3: Multimalla que muestra morfologías de hexagonos.

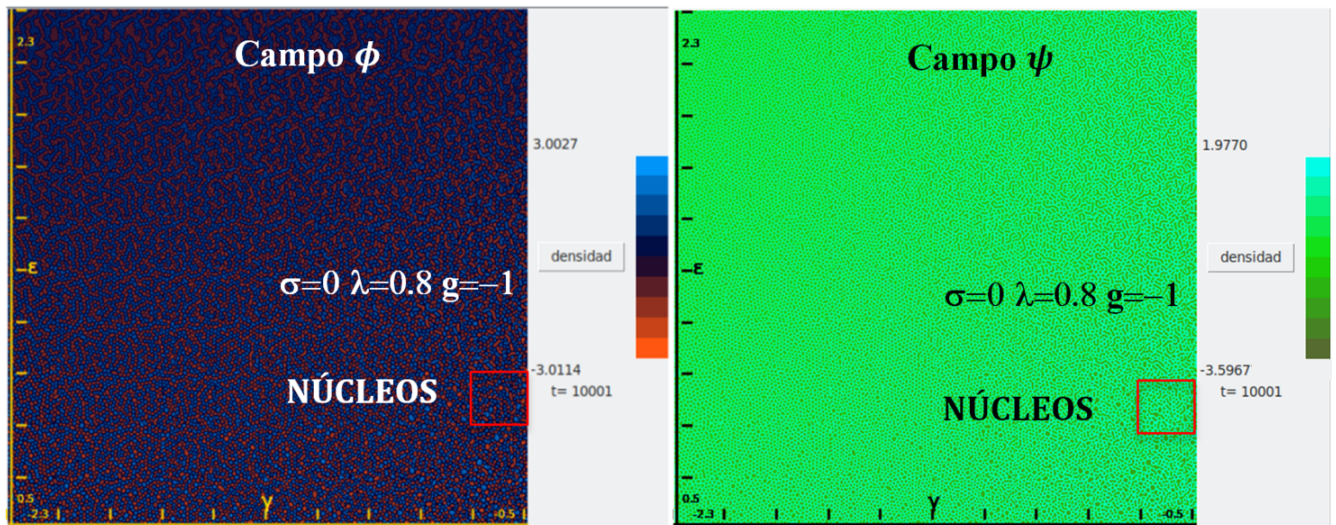


Figura 3.4: Multimalla que muestra morfologías de núcleos.

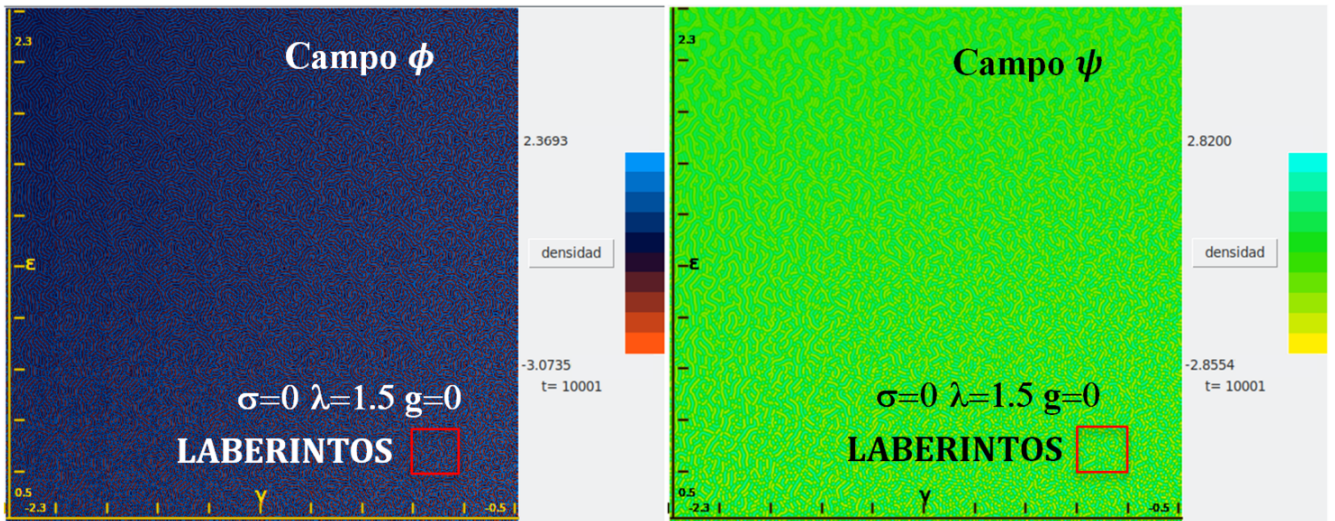


Figura 3.5: Multimalla que muestra morfologías de laberintos.

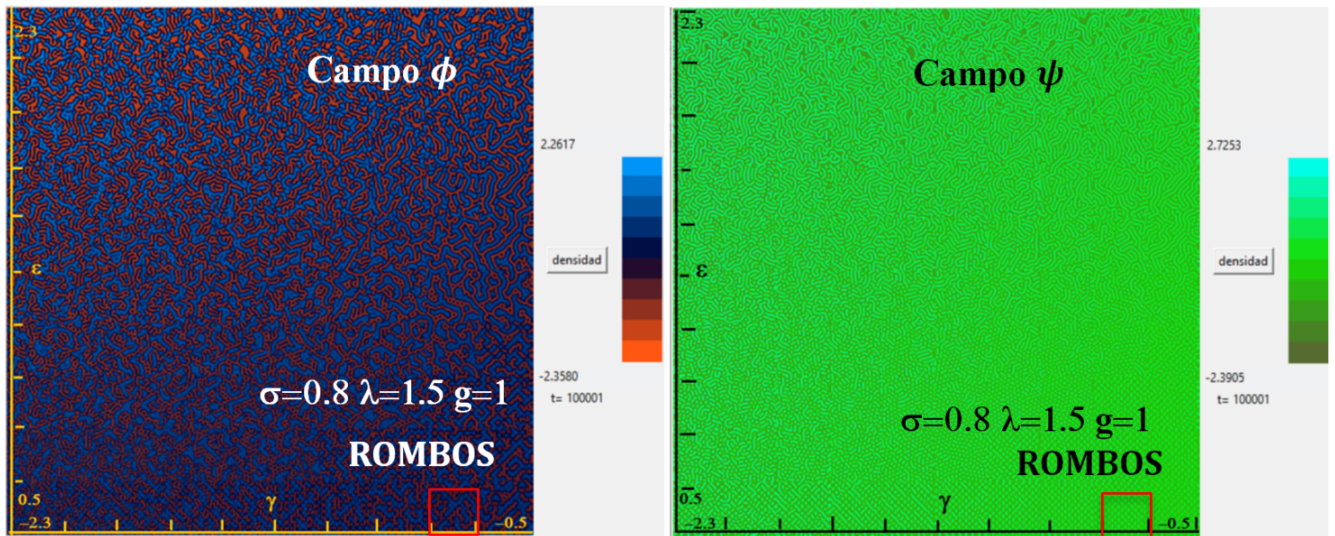


Figura 3.6: Multimalla que muestra morfologías de rombos.

Parámetros							
Figuras	σ	ϵ	γ	dt	$L * L$	λ	g
3.7 y 3.17	1.5	2.12	-0.86	0.1	256^2	1.0	0
3.8 y 3.18	0.0	1.1	-0.5	0.1	256^2	0.8	-1.0
3.9 y 3.19	0.0	0.7	-0.7	0.01	256^2	1.5	0.0
3.10 y 3.20	0.0	0.7	-1.3	0.01	256^2	1.5	1.0
3.11 y 3.21	0.8	1.1	-0.5	0.1	256^2	1.5	1.0

Tabla 3.1: Parámetros correspondientes a los patrones isotrópicos en 2D y 3D.

Parámetros							
Figuras	σ	ϵ	γ	dt	$L * L$	λ	g
3.12 y 3.22	1.5	0.5	-0.68	0.1	256^2	1.0	0
3.13 y 3.23	0.8	0.5	-2.15	0.1	256^2	0.8	-1.0
3.14 y 3.24	1.5	0.5	-1.04	0.01	256^2	1.5	-1.0
3.15 y 3.25	0.8	0.7	-2.1	0.01	256^2	0.8	-1.0
3.16 y 3.26	0.8	0.5	-0.7	0.1	256^2	1.5	1.0

Tabla 3.2: Parámetros correspondientes a los patrones anisotrópicos en 2D y 3D.

3.1.1. Formación de patrones isotrópicos 2D

Se tomaron los patrones resaltados en cuadros rojos observados en las figs. 3.1 a 3.6 y se corrieron en dos dimensiones (eje x , eje y) en un programa en forma independiente con los parámetros correspondientes según lo indica la tabla 3.1 para los patrones isotrópicos.

En la fig. 3.7a) se tiene la morfología nodular del patrón a tiempos cortos del campo ϕ y el campo ψ , similar al tejido de una membrana de medio poroso (Castaños et al., 2001). En fig. 3.7b) a tiempos largos crece la fase generando nódulos con mayor diámetro. El factor de estructura de la fase nodular es típico de un patrón de manchas o engrosamiento, en la fig. 3.7c) que pertenece a la morfología a tiempos cortos, presenta mayor cantidad de modos o picos (k) debido a que los nódulos son de diversos tamaños; en la fig. 3.7d) se refleja el factor de estructura de la morfología a tiempos largos, donde disminuye la cantidad de picos (k), debido a que los nódulos son más uniformes.

El patrón de la fig. 3.8 muestra núcleos ordenados, es una red ligeramente modulada por una fase hexagonal que refleja una morfología amorfa. En el factor de estructura a tiempos cortos del campo ϕ , fig. 3.8c), hay un solo modo característico (k) que se va corriendo conforme pasa el tiempo, en campo ψ se encuentra también un solo modo (k). En el factor de estructura a tiempos largos, fig.3.8d), en ϕ aumenta la cantidad de picos debido a que cambia el acomodo de las fases; y en el campo ψ , no hay cambio en su factor de estructura, por lo que se concidera una dinámica “congelada”.

El patrón de la fig. 3.9 muestra una morfología de laberintos, similar a una fase isotrópica (Elder et al., 1992), a tiempos largos, conserva la misma morfología, por lo tanto presenta una dinámica “congelada”, lo cual se refleja en su factor de estructura que no cambia a tiempos cortos y largos.

En el patrón de la fig. 3.10a) a tiempos cortos del campo ϕ , se observan fases de descomposición espinodal que se notan más marcadas a tiempos largos en la fig. 3.10b),

en el campo ψ se aprecia una estructura interfacial de puntos y rayas, que permanece igual en tiempos cortos y largos, lo cual se refleja en su factor de estructura con un solo modo y sin variaciones en 3.10c) y 3.10d).

El patrón de la figura 3.11a) en el campo ϕ , muestra una morfología ordenada por una fase ligeramente cuadrada y rómbica, que asemeja cristales, y en el campo ψ muestra formas cuadradas y rómbicas más ordenadas; en la dinámica de 3.11b) a tiempos largos, en el campo ϕ se observa una segregación de fases y en el campo ψ se observa una morfología modulada por fase rómbica-hexagonal, apreciándose semi-cristalina. Su factor de estructura permanece sin cambios en tiempos cortos y largos.

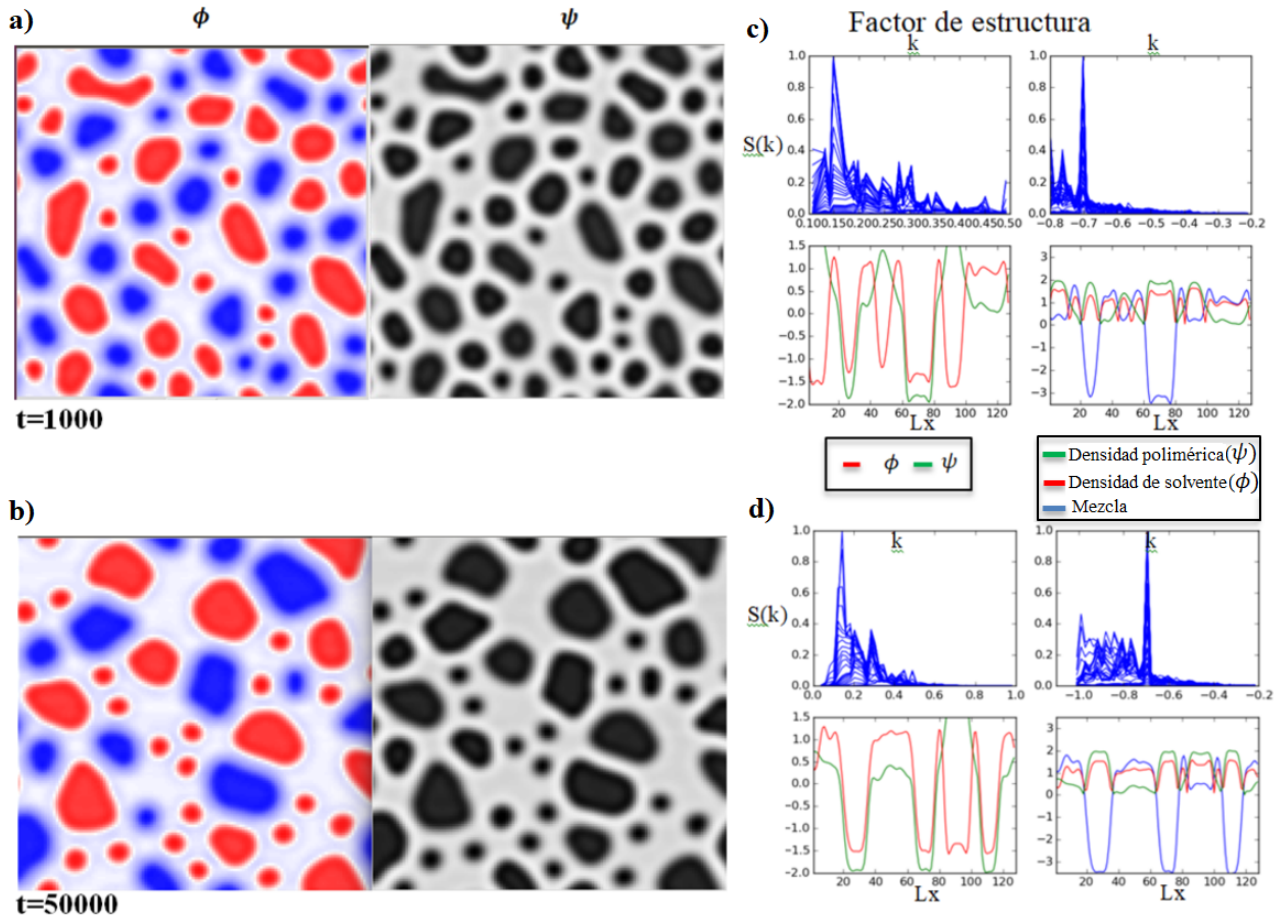


Figura 3.7: Fase nodular de los patrones isotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $L_y = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

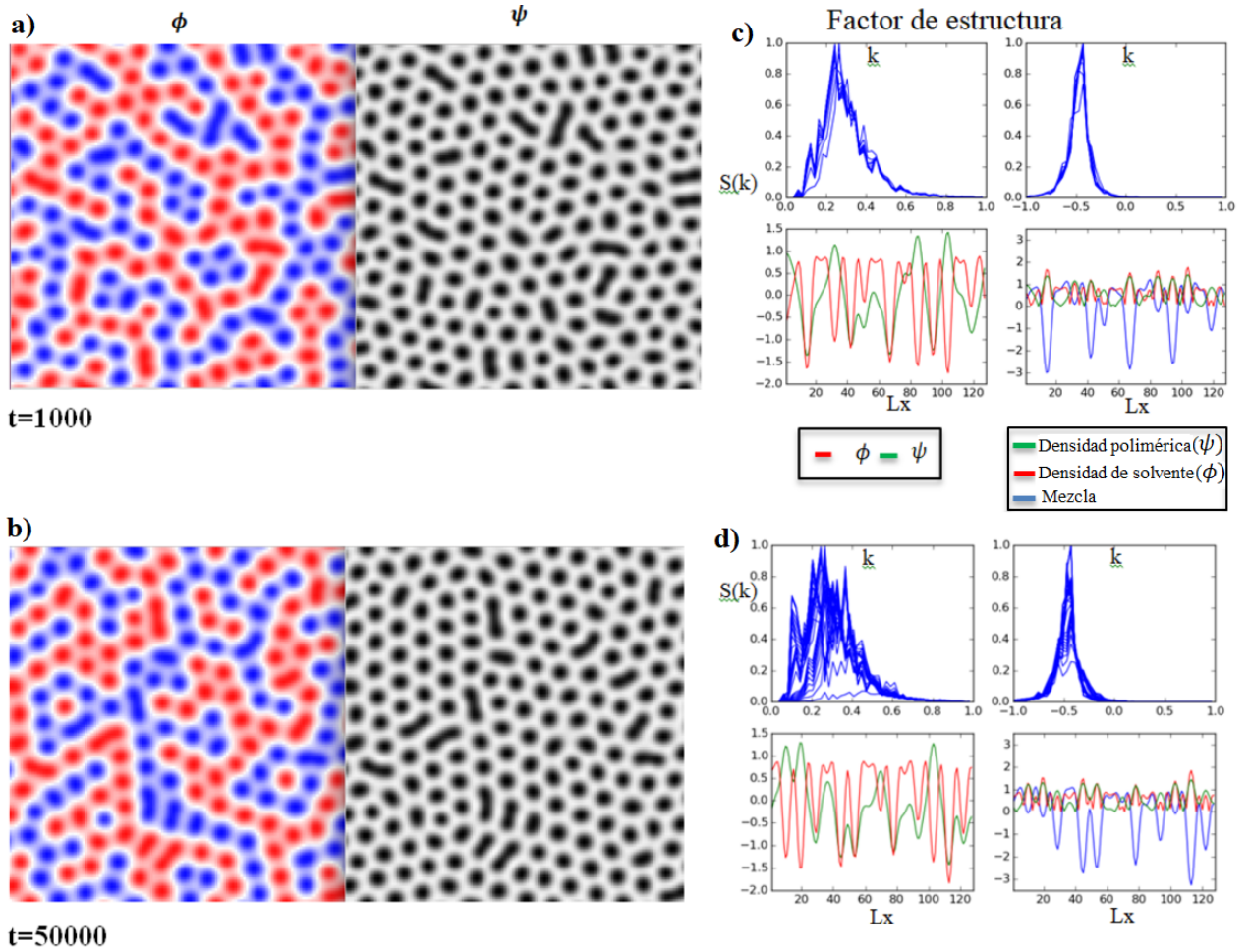


Figura 3.8: Fase de núcleos de los patrones isotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

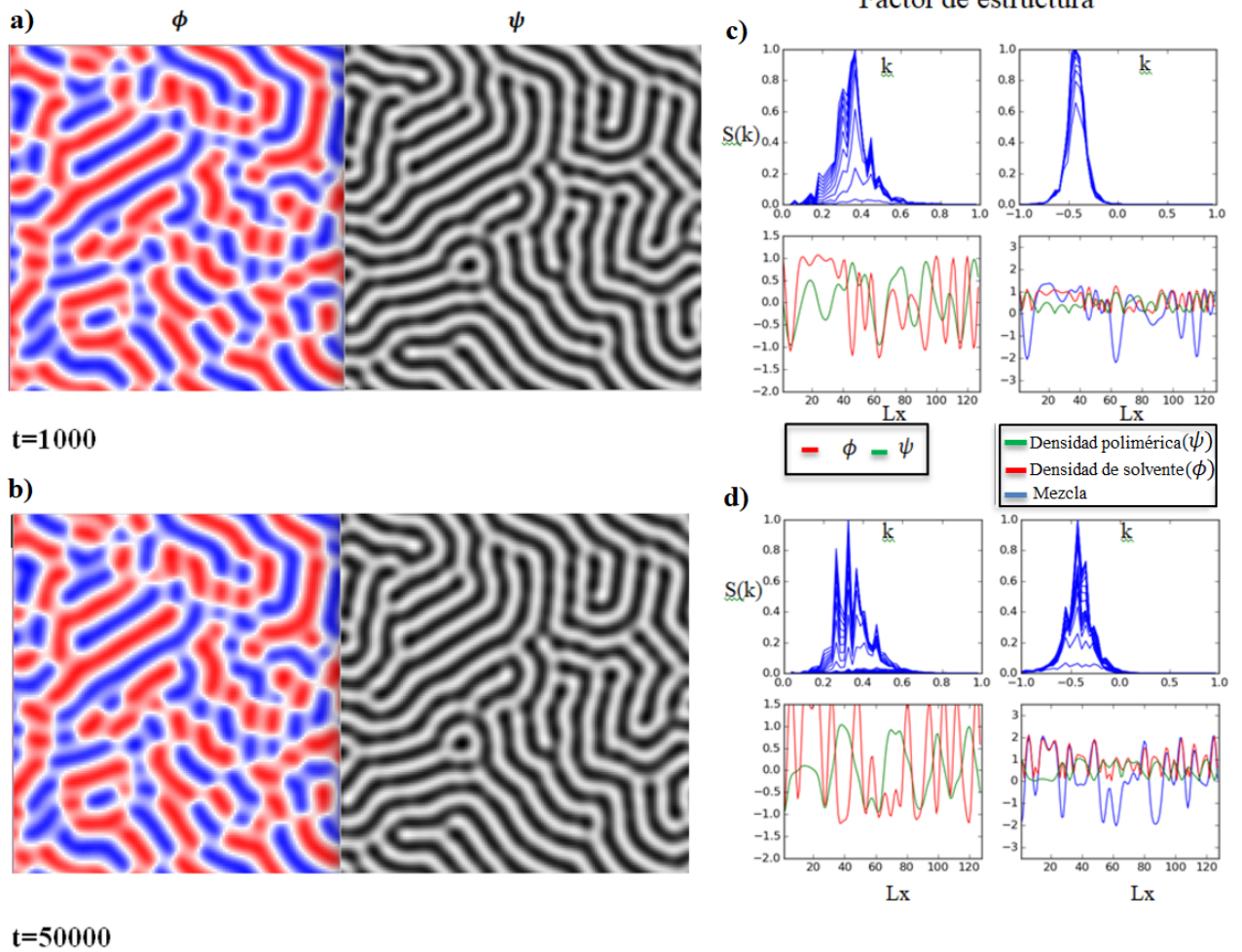


Figura 3.9: Fase de laberintos de los patrones isotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Lx = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

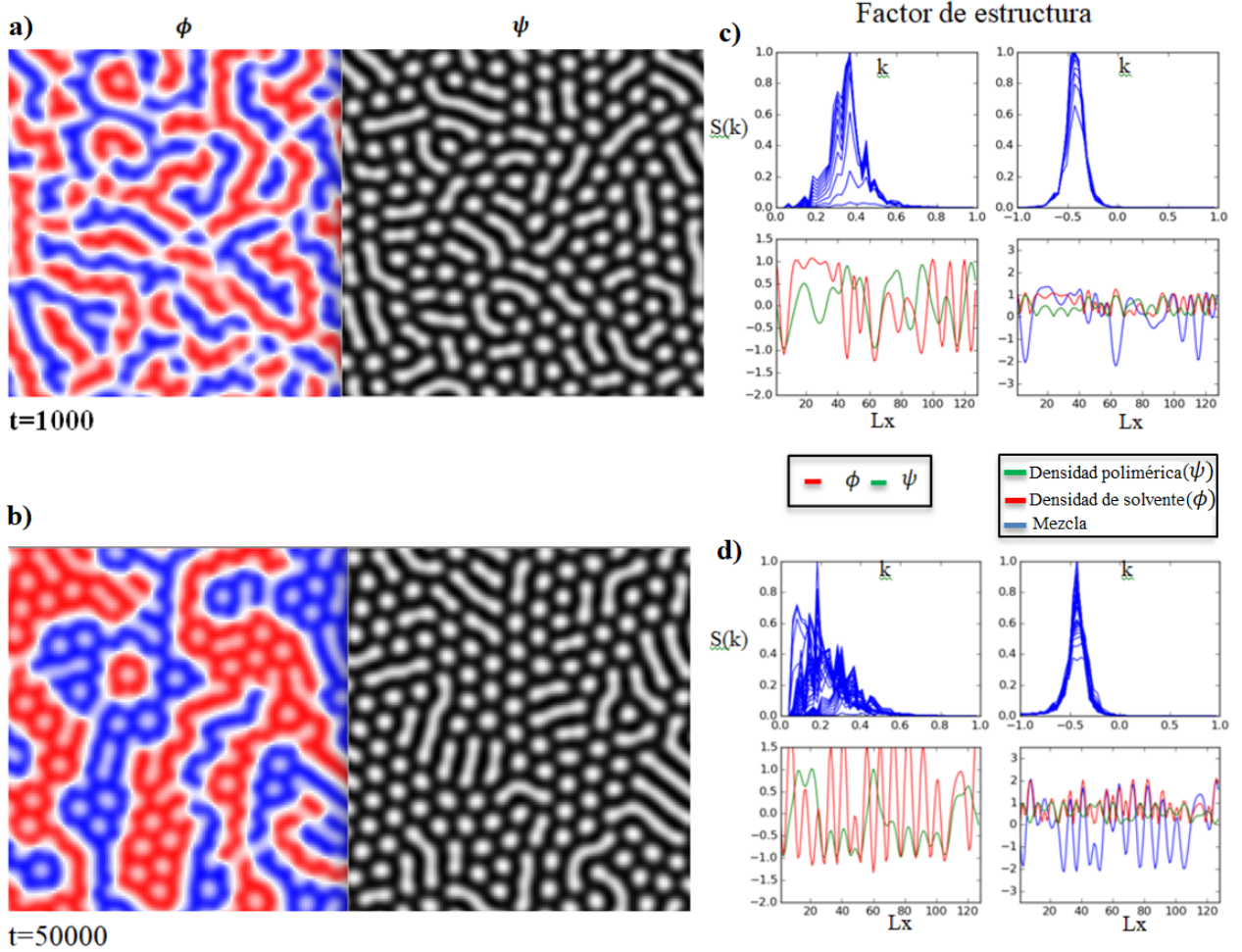


Figura 3.10: Fase de puntos y tripas cortas de los patrones isotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

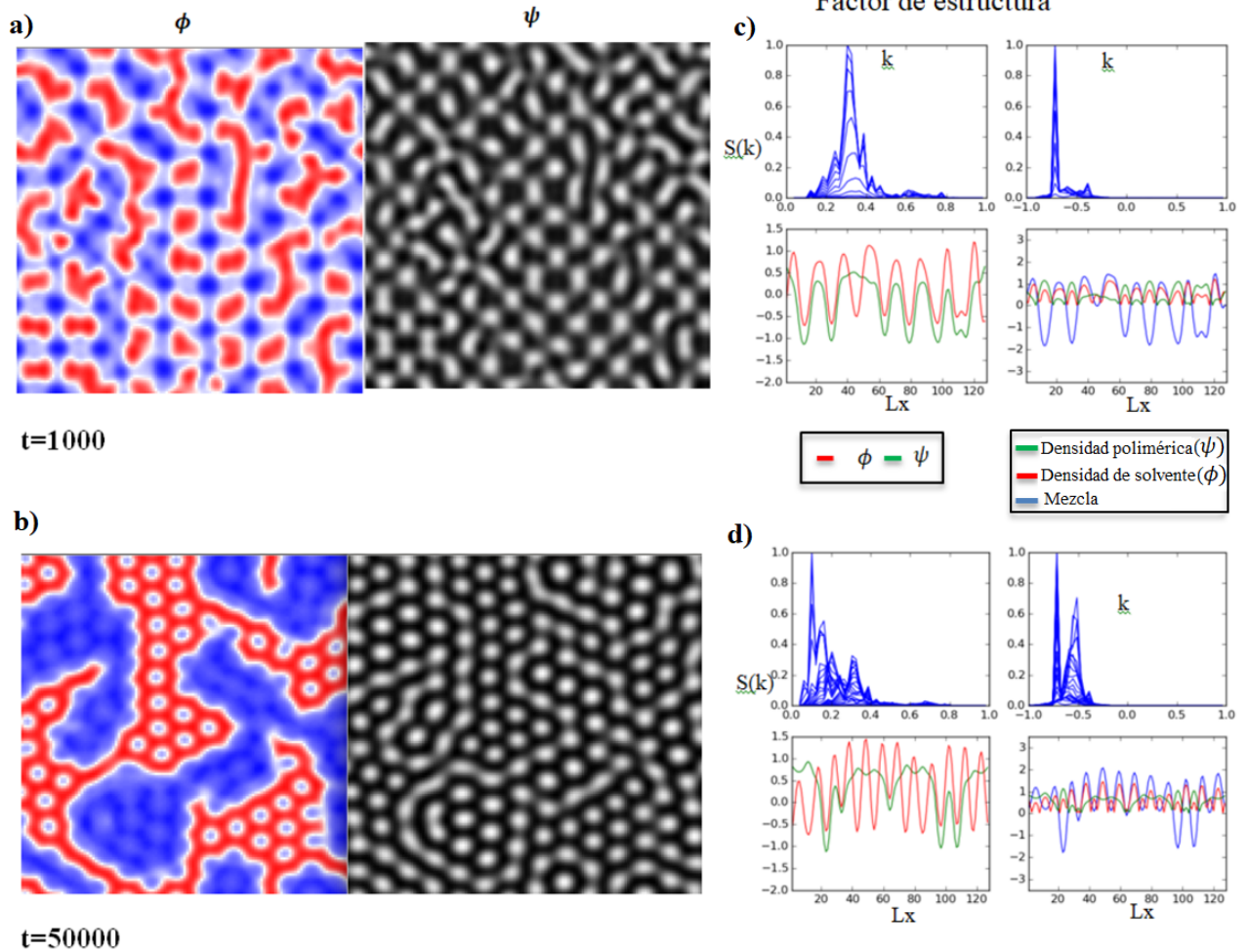


Figura 3.11: Fase característica de descomposición espinodal de los patrones isotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

3.1.2. Formación de patrones anisotrópicos 2D

Los patrones anisotrópicos son llamados así porque sus propiedades varían según la dirección en la que son examinadas, al igual que los patrones isotrópicos 2D, fueron tomados de los recuadros encerrados en rojo de las figs. 3.1 a 3.6, de donde se separan esas morfologías con sus parámetros de control (γ que es definido como la concentración de iones del polímero, ε es el parámetro relacionado con la temperatura, λ es el módulo de doblez, σ es la tensión superficial y g es el factor externo) mostrados en la tabla 3.2.

A continuación se describen las morfologías de los patrones anisotrópicos, a tiempos cortos mostrado en el inciso a) y a tiempos largos en el inciso b):

En el patrón de la fig. 3.12 se observa una fase lamelar con una dinámica lenta llamada “dinámica congelada”, ya que no hay cambio significativo en la morfología entre tiempos cortos y largos, mostrado en las figs. 3.12a) y fig. 3.12b) respectivamente. El campo ϕ funciona como potencial de bloqueo del campo ψ , esto se observa en el campo ψ donde predomina las lamelas sobre la fase alargada, este comportamiento puede ser nombrado como una segregación de fases.

En el patrón de la fig. 3.13 se observa una fase interconectada entre las celdas cuyo ordenamiento se muestra como cuadrícula que predomina en el campo ψ , el comportamiento descrito permanece tanto en tiempos cortos, fig. 3.13a), como en tiempos largos, fig. 3.13b), por lo que se considera como “dinámica congelada”, lo cual se refleja en su factor de estructura que permanece igual en tiempos cortos y tiempos largos.

En el patrón de la fig. 3.14a) a tiempos cortos se observa una fase hexagonal mezclada con una fase lamelar y en tiempos largos en la fig. 3.14b) hay una transición donde prevalece la fase lamelar sobre la fase hexagonal, su factor de estructura permanece con pocos picos, lo que denota la morfología ordenada.

En el patrón de la figura 3.15 se observa una fase de puntos y tripas que al paso del tiempo sufre un reordenamiento donde existe un alargamiento de la fase de tripas, observándose alineadas, el factor de estructura a tiempos cortos muestra muchos picos debido a la morfología desordenada en el campo ϕ , y se ordena a tiempos largos, resultando su factor de estructura con pocos picos.

El patrón de la fig. 3.16a) a tiempos cortos, muestra una fase de rombos mezclada con una fase de cuadros, que se encuentran desordenadas en el campo ϕ y ordenadas en el campo ψ , en la fig. 3.16b) a tiempos largos, se aprecia una fase de rombos ligeramente desordenada por una fase cuadrada, además de observarse una separación de fases en el campo ϕ , a tiempos largos permanece ordenada la fase del campo ψ . El factor de estructura presenta más variaciones en el campo ϕ que en el campo ψ , lo cual concuerda con las morfologías de esta figura.

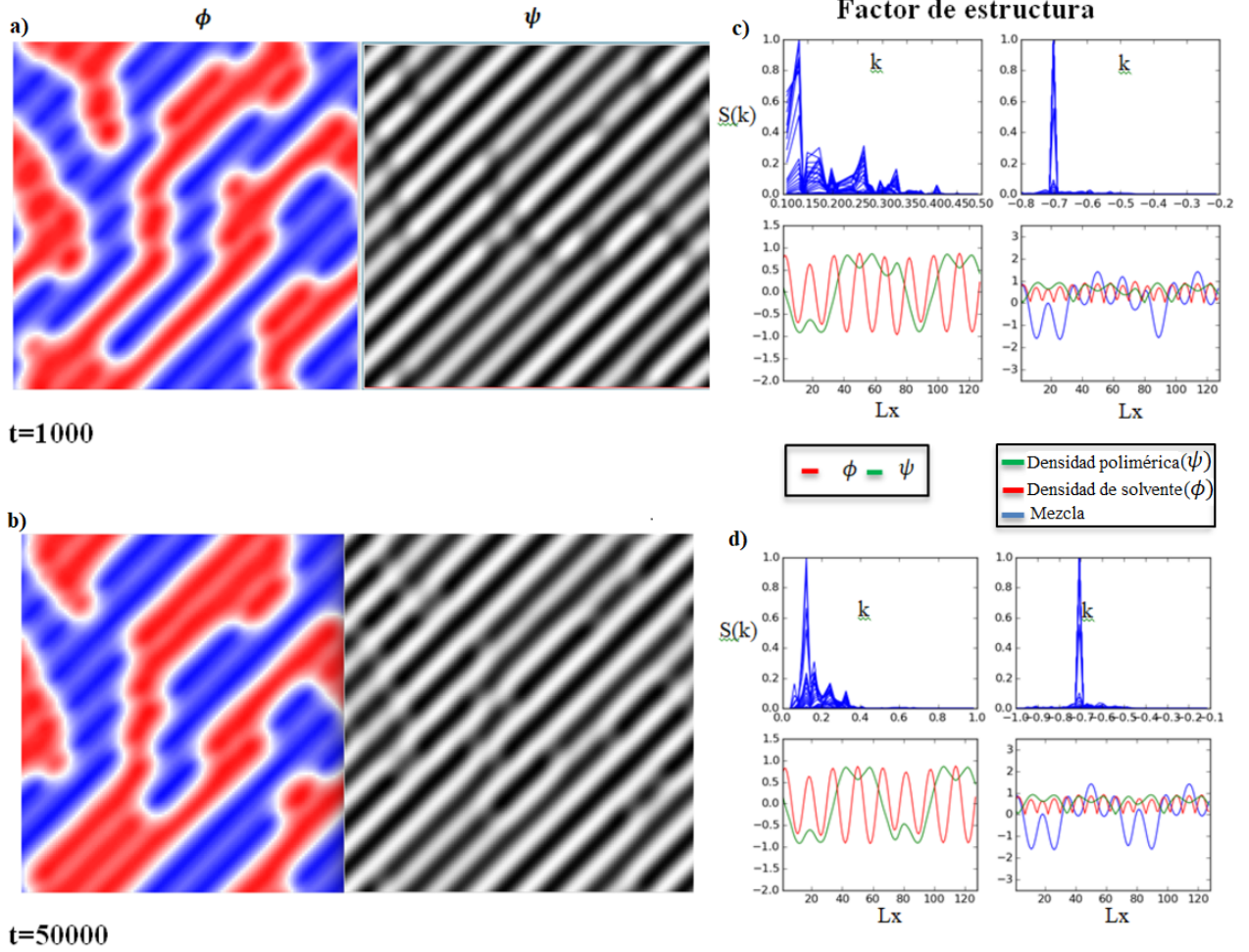


Figura 3.12: Fase lamelar de los patrones anisotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

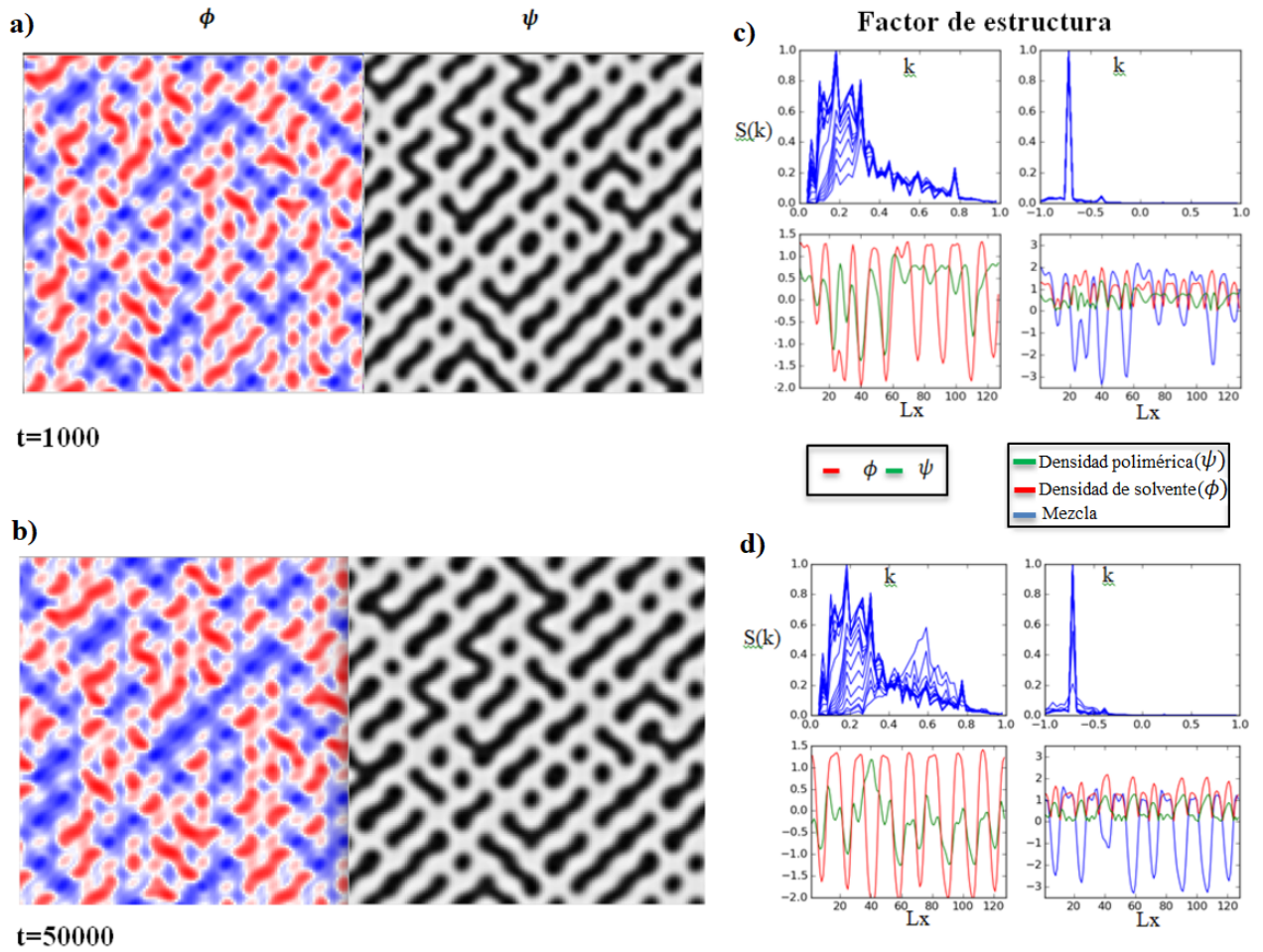


Figura 3.13: Fase cuadrada de los patrones anisotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $L_y = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

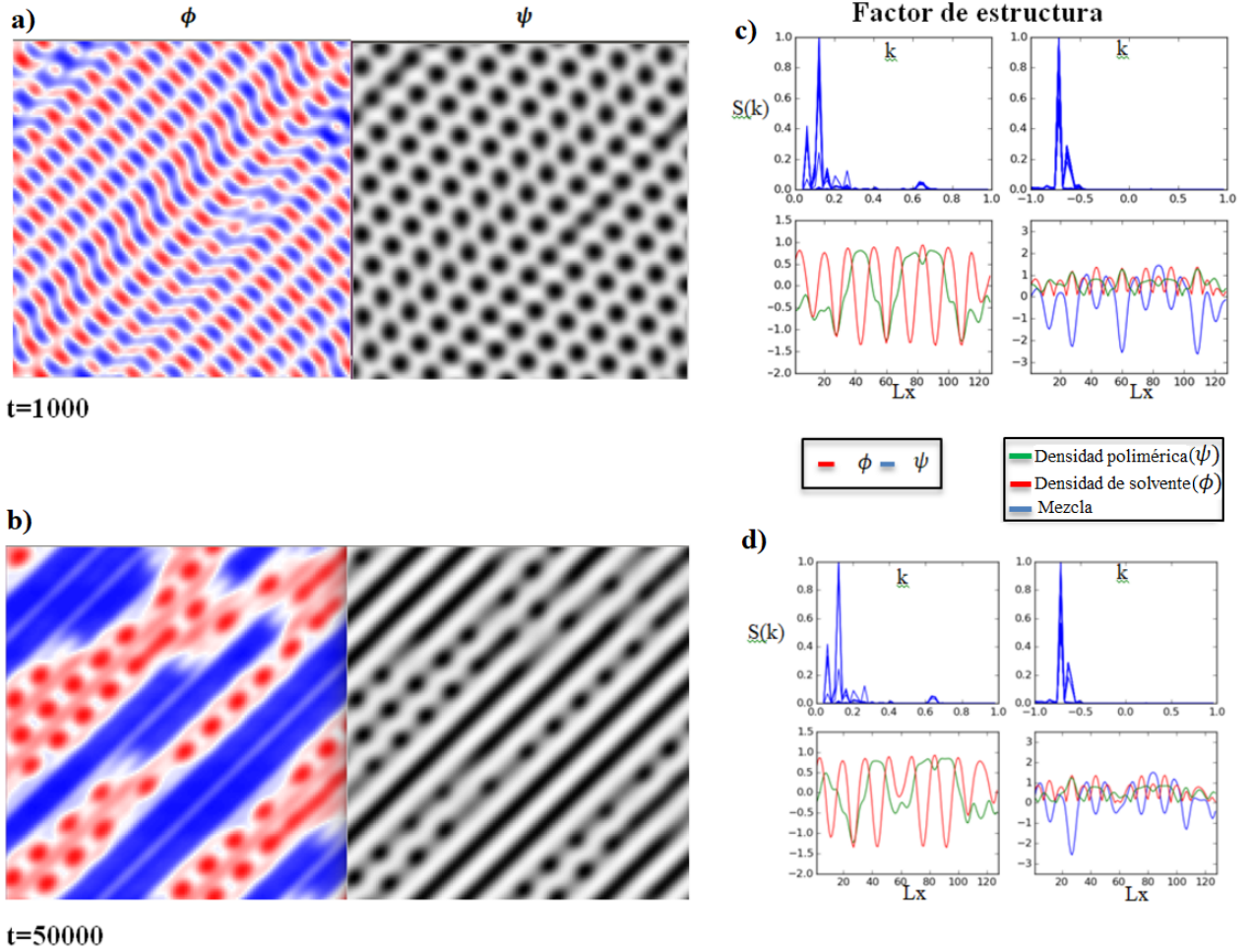


Figura 3.14: Fase hexagonal de los patrones anisotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

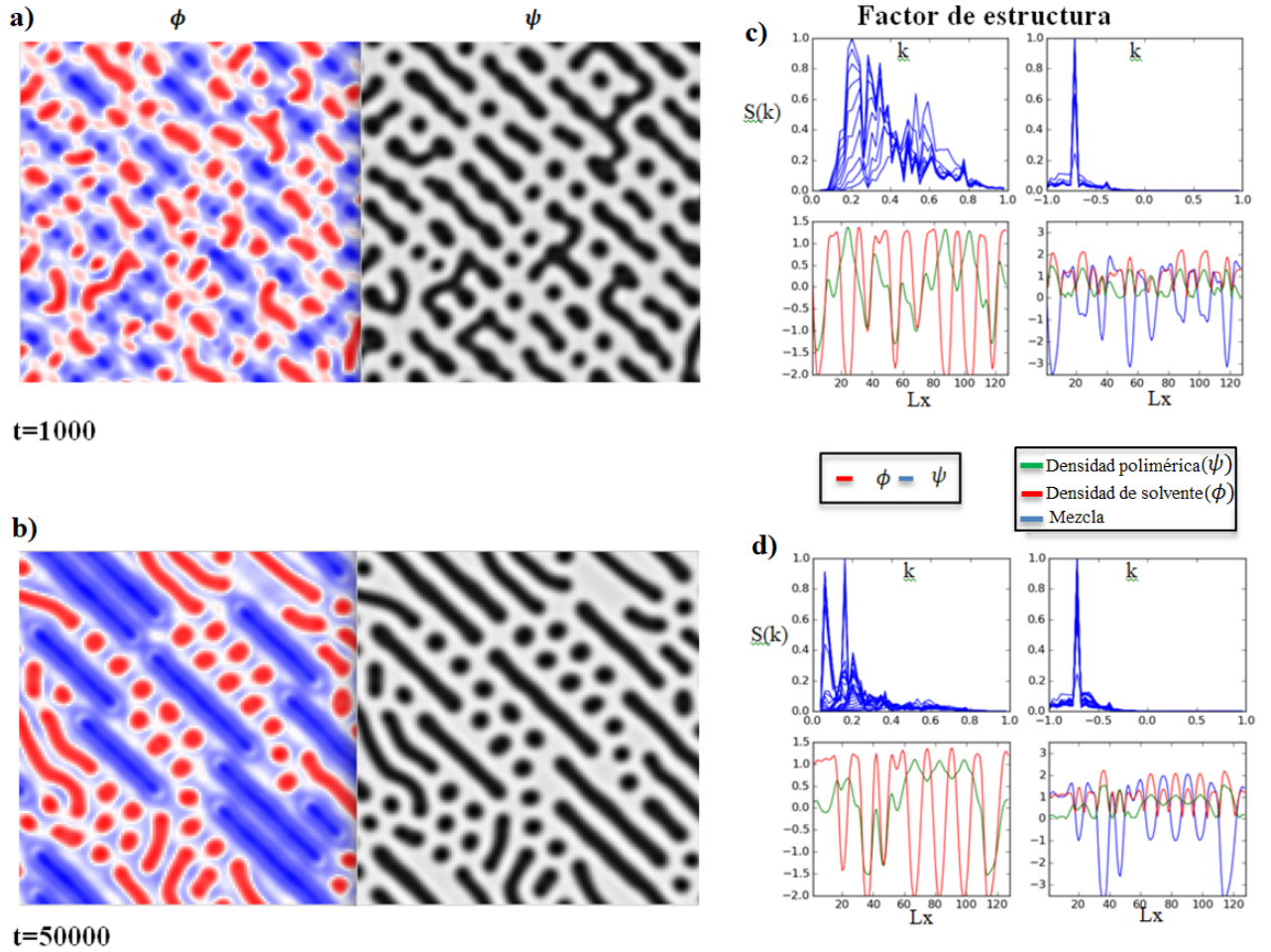


Figura 3.15: Fase de puntos y tripas de los patrones anisotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

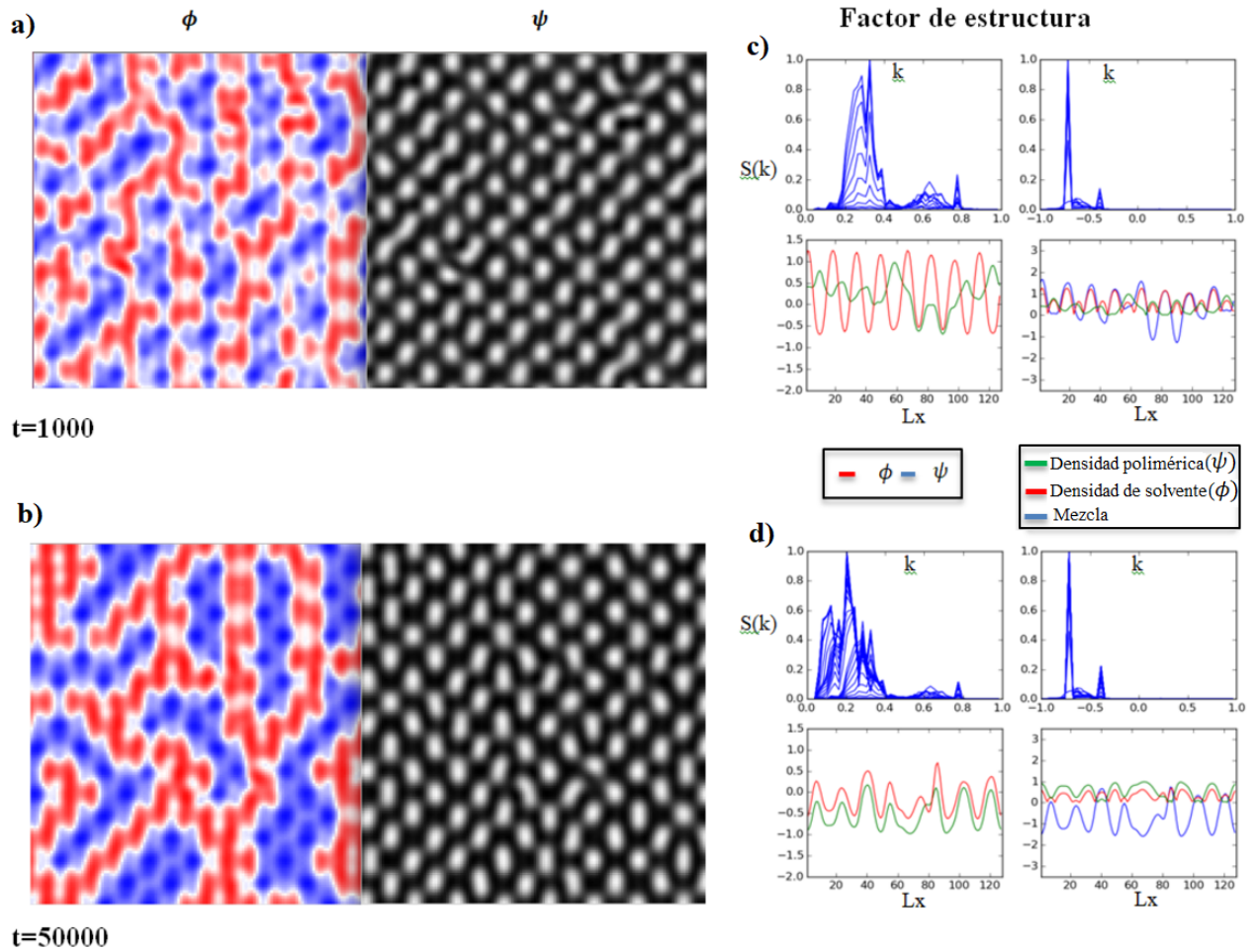


Figura 3.16: Fase rómbica de los patrones anisotrópicos 2D para los campos ϕ y ψ a $t = 1000$ unidades de tiempo adimensionales en a) y $t = 50000$ unidades de tiempo adimensionales en b), en c) se muestran los gráficos de factor de estructura para $t=1000$ y en d) para $t=50000$ (gráficos azules); también se muestran los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) para $Ly = 80$ (izquierda); gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul).

3.2. Formación de patrones 3D

Los patrones en dos dimensiones se trasladan a tres dimensiones adicionando el eje z y modificando su programación para ello, se obtienen con los parámetros de control indicados en la tabla 3.1, para patrones isotrópicos, y tabla 3.2, para patrones anisotrópicos, los parámetros se señalan a continuación: γ es la concentración de iones del polímero, ε es el parámetro relacionado con la temperatura, λ es el módulo de doblez, σ es la tensión superficial y g es el factor externo, manteniendo fijo el valor del potencial químico $\alpha=-0.5$, por lo tanto los resultados concideran estas propiedades. En las figs. 3.17a) a 3.26a) se muestra cada patrón del campo ϕ de lado izquierdo y el campo ψ de lado derecho a tiempos cortos, y en las figs. 3.17b) a 3.26b) a tiempos largos. En las figs. 3.17c) a 3.26c) (para tiempos cortos) y de figs. 3.17d) a 3.27d) (para tiempos largos), se muestran las gráficas del factor de estructura de cada patrón y gráficas de perfiles de densidades del solvente, polimérica y de la mezcla. El comportamiento general observado de la formación de los patrones es el siguiente: en los patrones isotrópicos existe una repetición de las morfologías a lo largo del nuevo eje y en el caso de los patrones anisotrópicos, las morfologías se alargan en el nuevo eje.

3.2.1. Patrones isotrópicos 3D

Los patrones isotrópicos para los campos ϕ y ψ se muestran en las figs. 3.17 a 3.21; en a) a tiempo adimensional corto $t = 1000$ y b) a tiempo adimensional largo $t = 50000$.

En la fig. 3.17a) se muestra una morfología nodular, en fig. 3.17b) la fase crece generando núcleos de mayor diámetro por lo que su factor de estructura (fig. 3.17d) es típico de un patrón de engrosamiento, con pocos modos o picos, en el campo ϕ . En el factor de estructura del campo ψ se observa un nodo o pico que no cambia a tiempos prolongados, lo que significa que la estabilidad de la fase es cuasi-estática. La morfología nodular a tiempos cortos es muy similar a la estructura de una espuma.

En el campo ϕ de la fig. 3.18a) se aprecia la fase de núcleos alargados y desordenados, lo cual se refleja en su factor de estructura, presentando varios picos, en el campo ψ se observan núcleos más ordenados consistente con una estructura amorfa, su factor de estructura es más estable a tiempos cortos (fig. 3.18c) y a tiempos largos aumentan los núcleos alargados, con lo que aumentan los picos en su factor de estructura (fig. 3.18d). La morfología se denomina fase de núcleos y laberintos, es similar a una estructura porosa con poros interconectados.

En la fig. 3.19a) a tiempos cortos, los poros interconectados forman laberintos en el campo ϕ , reflejándose en su factor de estructura con múltiples picos “desordenados”, en el campo ψ los laberintos son más “ordenados”, los picos de su factor de estructura se muestran de la misma manera. A tiempos de iteración largos (fig. 3.19b) se muestra una segregación de fase laminada para el campo ϕ y se forma una fase laminar en el campo ψ .

En la fig. 3.20a) muestra una segregación de fases para el campo ϕ que se refleja en su factor de estructura variante, el campo ψ muestra una fase de puntos y rayas más ordenadas, reflejándose en el factor de estructura con picos ordenados en fig. 3.20c). A tiempos largos, ambos campos se ordenan en laminas, el campo ϕ en segregación de la fase laminada y el campo ψ en fase lamelar.

La fig. 3.21a) muestra la morfología ordenada por una fase ligeramente cuadrada en el campo ϕ , el campo ψ muestra una morfología denominada fase de núcleos y franjas más

ordenada, en su factor de estructura presenta un solo pico (fig. 3.21c). En la fig. 3.21b) el campo ϕ se ordenó en una segregación de fase, mostrando pocos picos en su factor de estructura y en el campo ψ permanece la fase de núcleos y franjas, por lo tanto su factor de estructura no cambia, presentando una dinámica “congelada”.

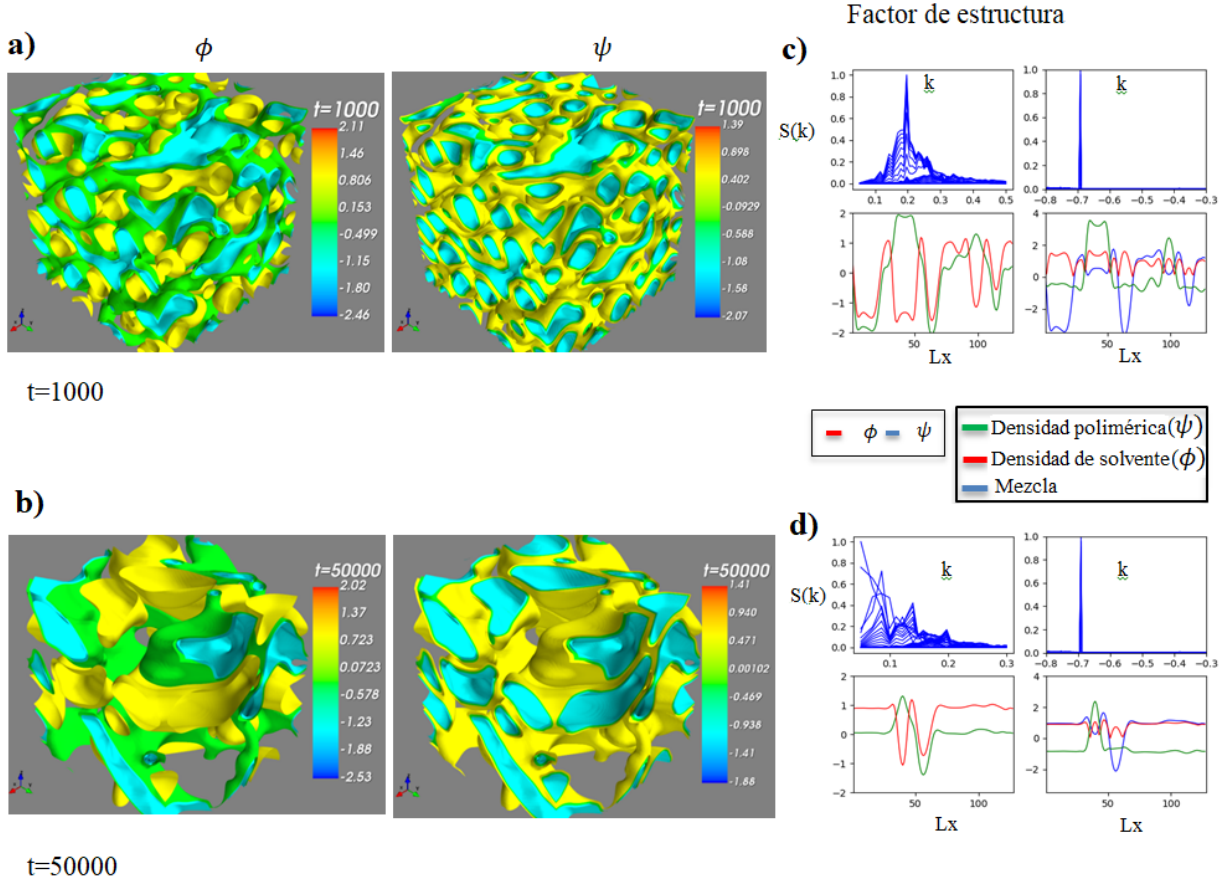


Figura 3.17: Fase nodular de patrones isotrópicos 3D en a) $t=1000$ unidades de tiempo adimensionales para los campos ϕ y ψ , b) $t=50000$ unidades de tiempo adimensionales los para campos ϕ y ψ . La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

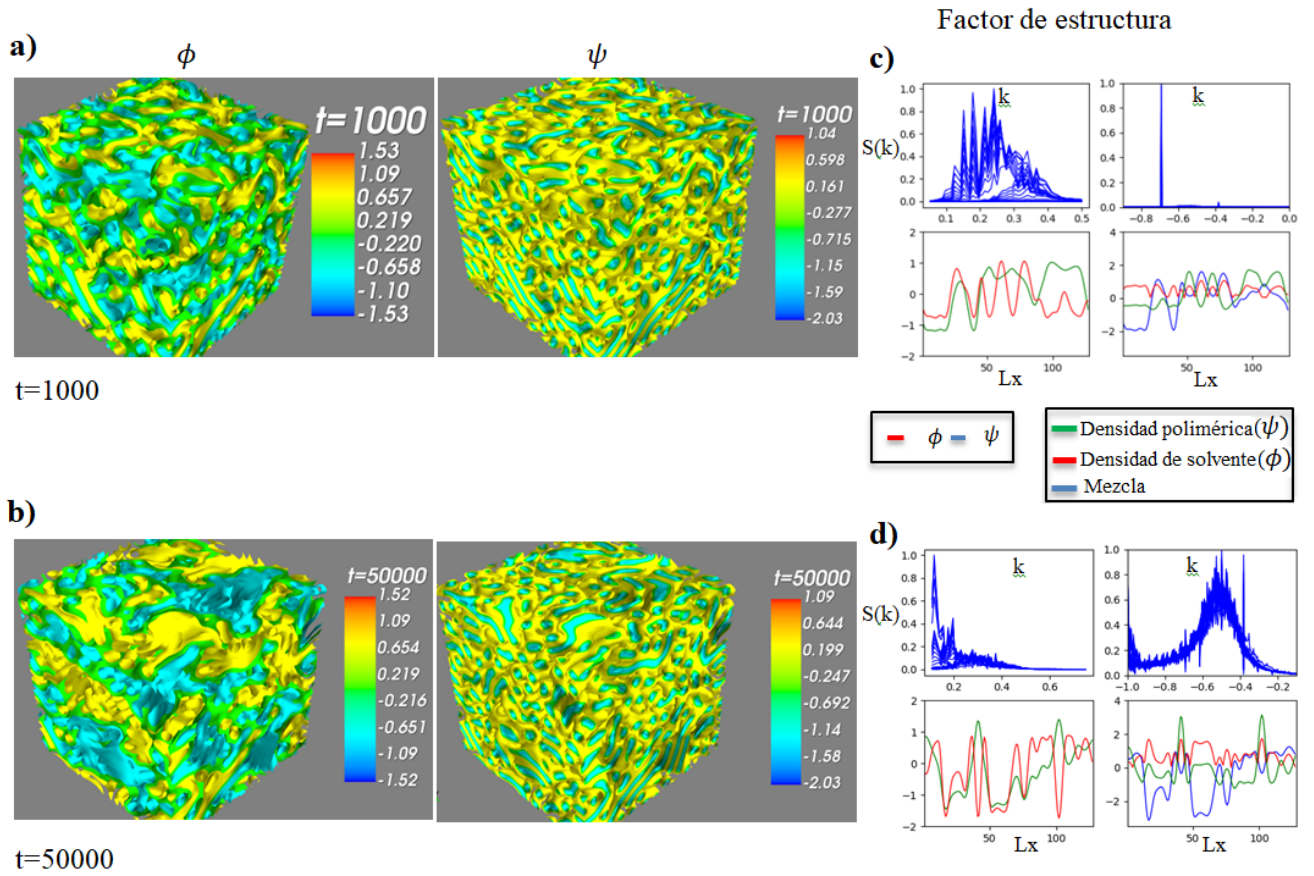


Figura 3.18: Fase de núcleos y laberintos de los patrones isotrópicos 3D a tiempo adimensional a) $t=1000$ para los campos ϕ y ψ , b) $t=50000$ para los campos ϕ y ψ . La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, del campo ϕ (lado izquierdo) y del campo ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$, y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

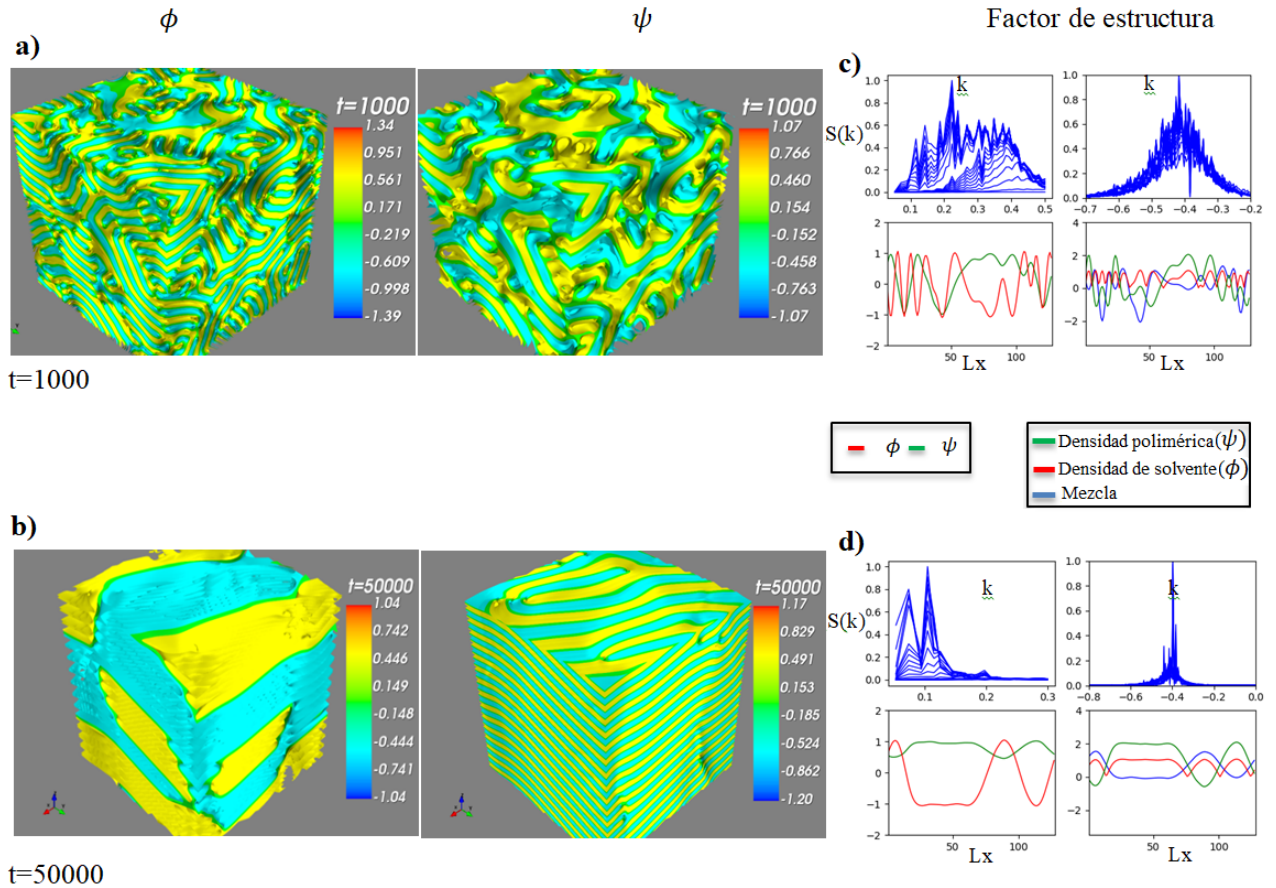


Figura 3.19: a) Fase de laberintos de patrón isotrópico 3D para los campos ϕ y ψ a $t=1000$ unidades de tiempo adimensionales, b) segregación de fase laminada para campo ϕ y fase lamelar de patrón isotrópico 3D para el campo ψ a $t=50000$ unidades de tiempo adimensionales. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

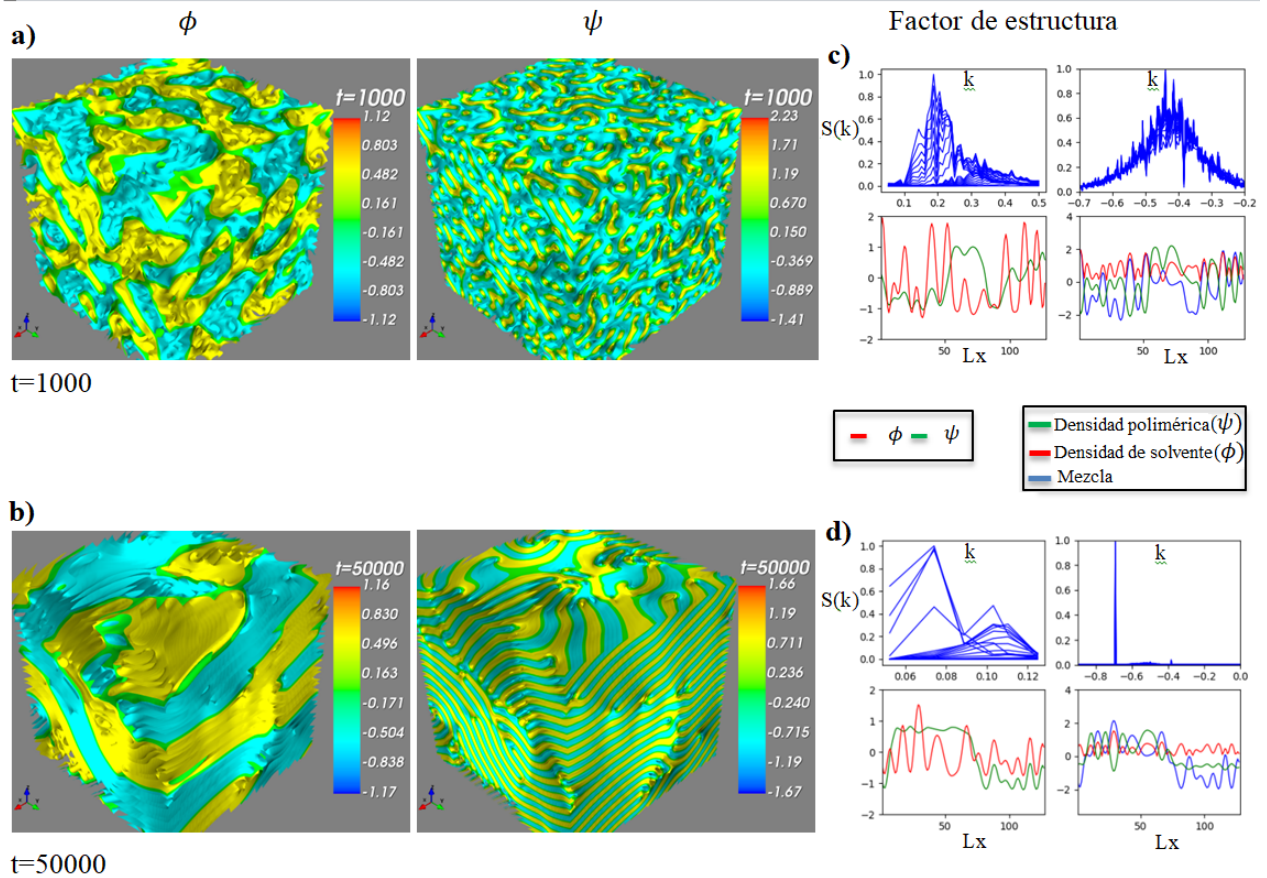


Figura 3.20: Patrón isotrópico 3D: a) segregación de fases para el campo ϕ y fase de puntos y rayas para el campo ψ a tiempo adimensional $t=1000$, b) segregación de fases laminadas para el campo ϕ y fase lamelar del patrón isotrópico 3D para el campo ψ a tiempo adimensional $t=50000$. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

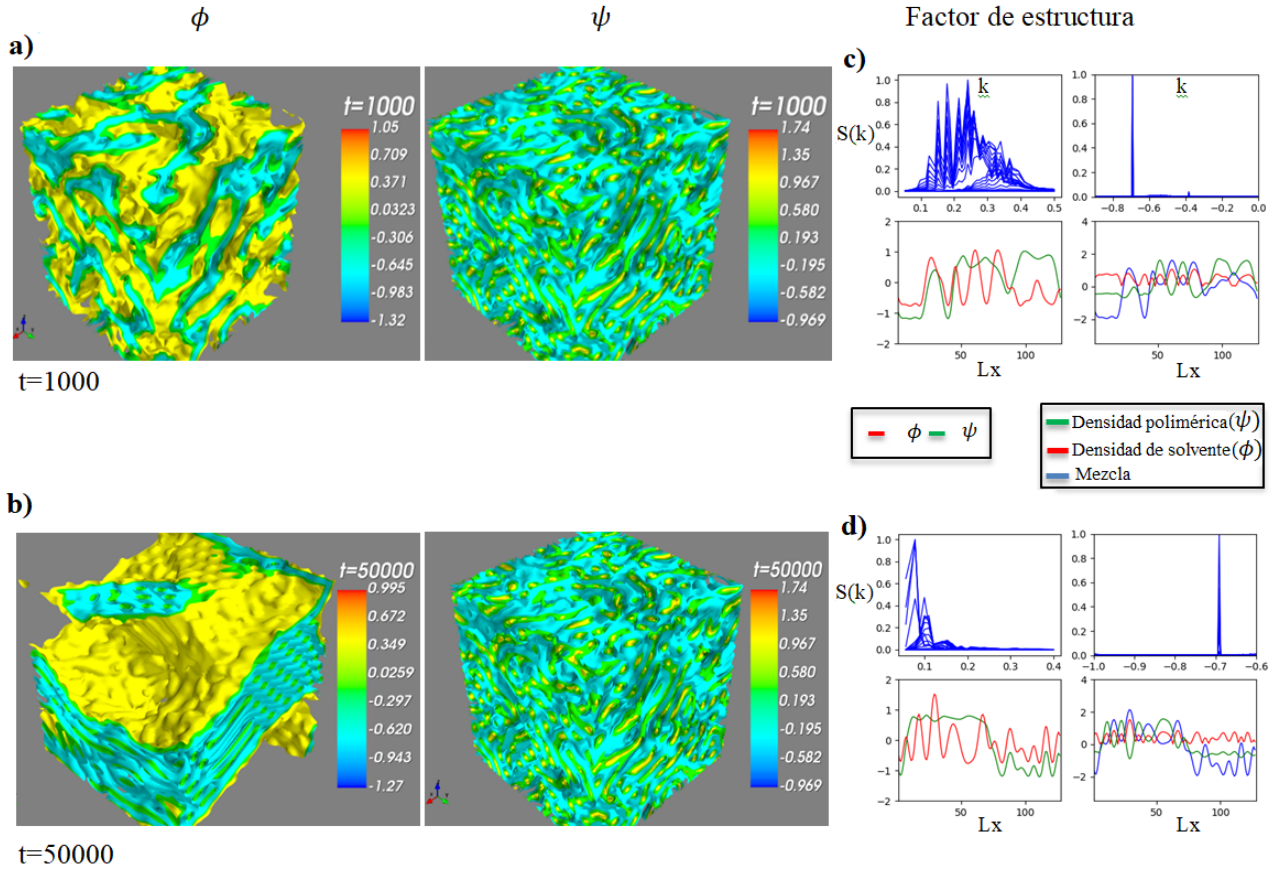


Figura 3.21: Segregación de fase para el campo ϕ y fase de núcleos y franjas para el campo ψ a tiempo adimensional a) $t=1000$, b) $t=50000$. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

3.2.2. Patrones anisotrópicos 3D

Los patrones anisotrópicos se muestran en las figs. 3.22 a 3.26. La fig. 3.22a) muestra una segregación de fases laminadas en el campo ϕ , y el campo ψ tiene una morfología de fase lamelar con una dinámica lenta “dinámica congelada” ya que no tiene cambio significativo entre tiempos cortos y largos, mientras que en el campo ϕ hay un cambio a la fase de la hoja en la fig. 3.22b), se puede apreciar cómo los estados de densidad se mantienen muy estables mientras el patrón evoluciona.

En la fig. 3.23 es un caso muy interesante en estos estados de transición y la formación del patrón se debe a su fase cuadrada que se muestra interconectada como se ve en la fig. 3.23a) denominada fase pseudo-cúbica para ambos campos, en la fig. 3.23b) donde la estructura toma el control en todo el patrón convirtiéndose en una morfología denominada segregación de fases laminadas para el campo ϕ y fase lamelar para el campo ψ , tiene factor de estructura estable en tiempos de iteración largos, fig. 3.23d).

En la fig. 3.24a) la fase tubular-hexagonal muestra formas de tubos retorcidos a lo largo del eje y en tiempos de iteración cortos, se acomoda a tubos rectos en tiempos de iteración largos en la fig. 3.24b), este comportamiento se observa en ambos campos.

En la fig. 3.25a) se observa una fase de puntos y tripas dispuestas en una forma de hojas, que toma una forma más definida en la fig. 3.25b) para ambos campos, su factor de estructura se torna de muy inestable con muchos picos a más estable con menos picos en el campo ϕ , y con un solo pico permanece el factor de estructura del campo ψ ya que no presenta variación en su morfología a lo largo del tiempo.

La fig. 3.26a) muestra la fase rómbica mezclada con una fase tubular, ambas desordenadas, nombrada segregación de fases tubulares en el campo ϕ , este desorden se refleja en su factor de estructura en la fig. 3.26c) mostrando varios picos alrededor de uno sobresaliente que corresponde a la morfología predominante; en la fig. 3.26b) se aprecia la fase laminar-tubular en ambos campos, donde están intercalados tubos ordenados y laminas, su factor de estructura muestra un solo pico debido a la estructura ordenada del patrón.

Como se expuso en la sección de “Antecedentes”, existen modelos como el presentado por Li-Tang Yan (2006), el modelo de separación de fases desarrollado por Borukhov (1998), el modelo de separación de mezclas poliméricas de Henderson y Clarke (2004) y el modelo de Emmerson (2003), que muestran la obtención de morfologías al predecir diagramas de fases de mezclas poliméricas en dos dimensiones, exceptuando el modelo de Li-Tang Yan, el cual presenta las morfologías en dos y tres dimensiones. Todas las morfologías obtenidas en los modelos antes mencionados son generadas en los resultados de este trabajo, además de presentar morfologías complejas.

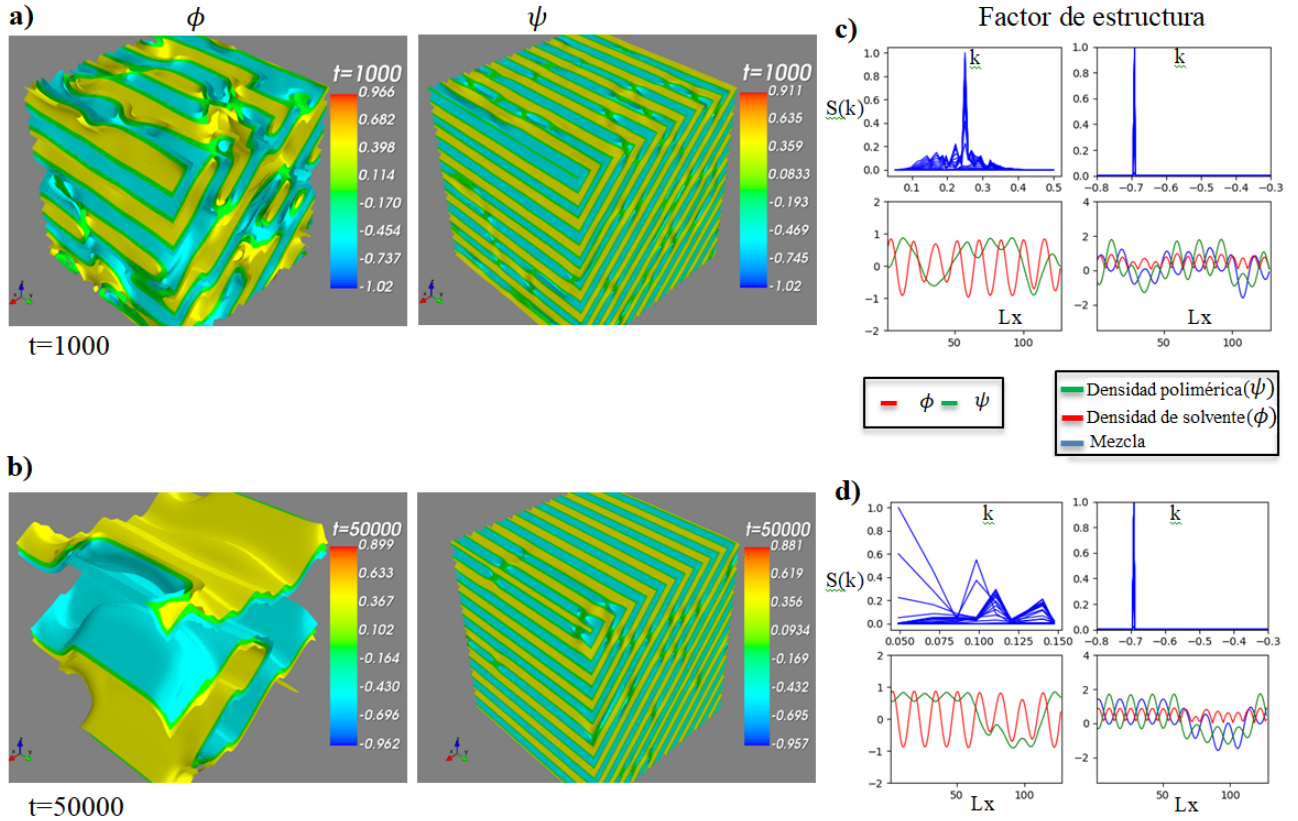


Figura 3.22: Patrones anisotrópicos 3D: a) segregación de fase laminada para el campo ϕ y fase lamelar para el campo ψ a tiempo adimensional $t=1000$, b) fase lamelar en ambos campos a tiempo adimensional $t=50000$. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

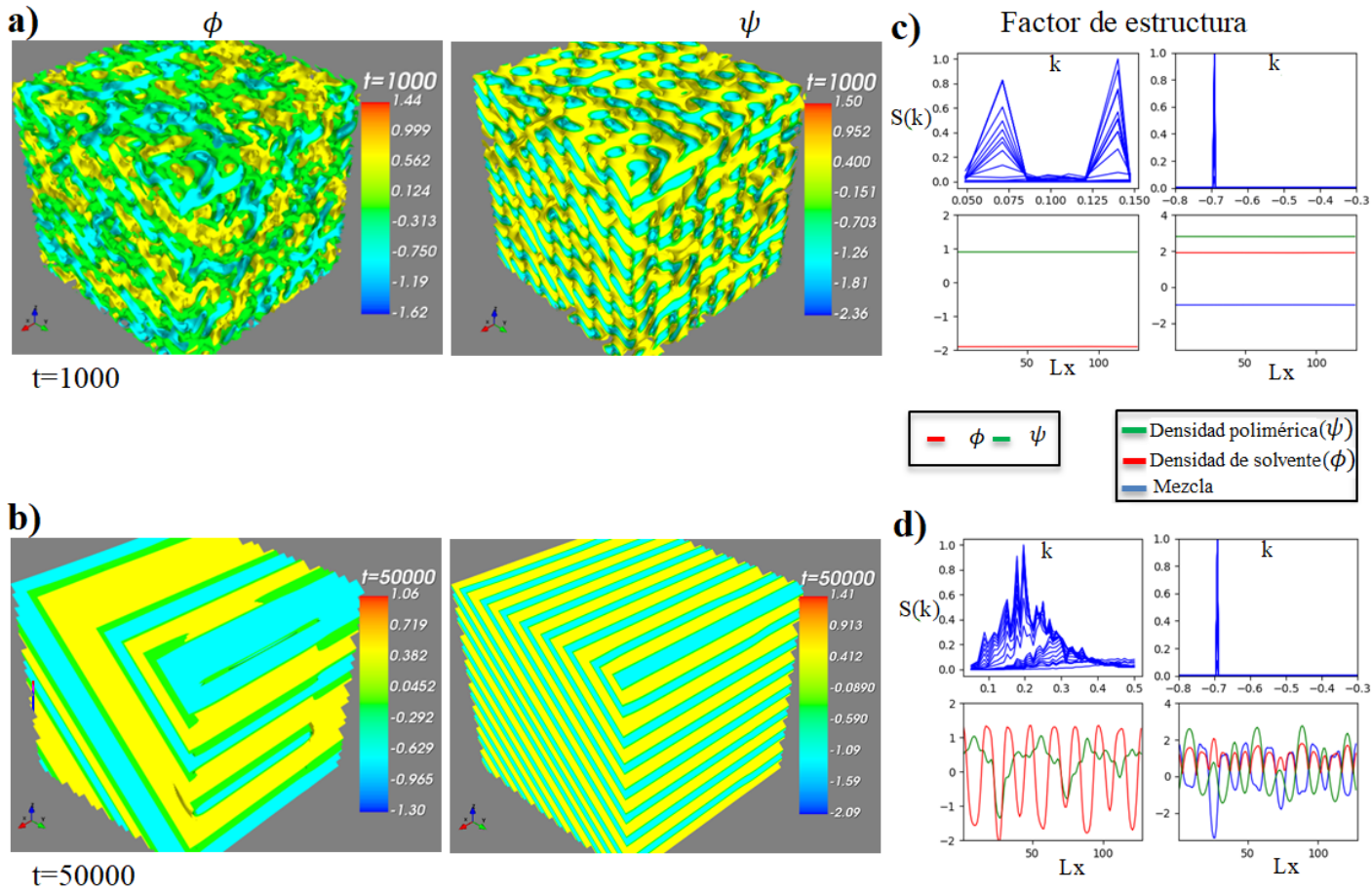


Figura 3.23: Patrón anisotrópico 3D: a) fase pseudocúbica para los campos ϕ y ψ a tiempo adimensional $t=1000$, b) segregación de fases laminadas para el campo ϕ y fase lamelar para el campo ψ a tiempo adimensional $t=50000$. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

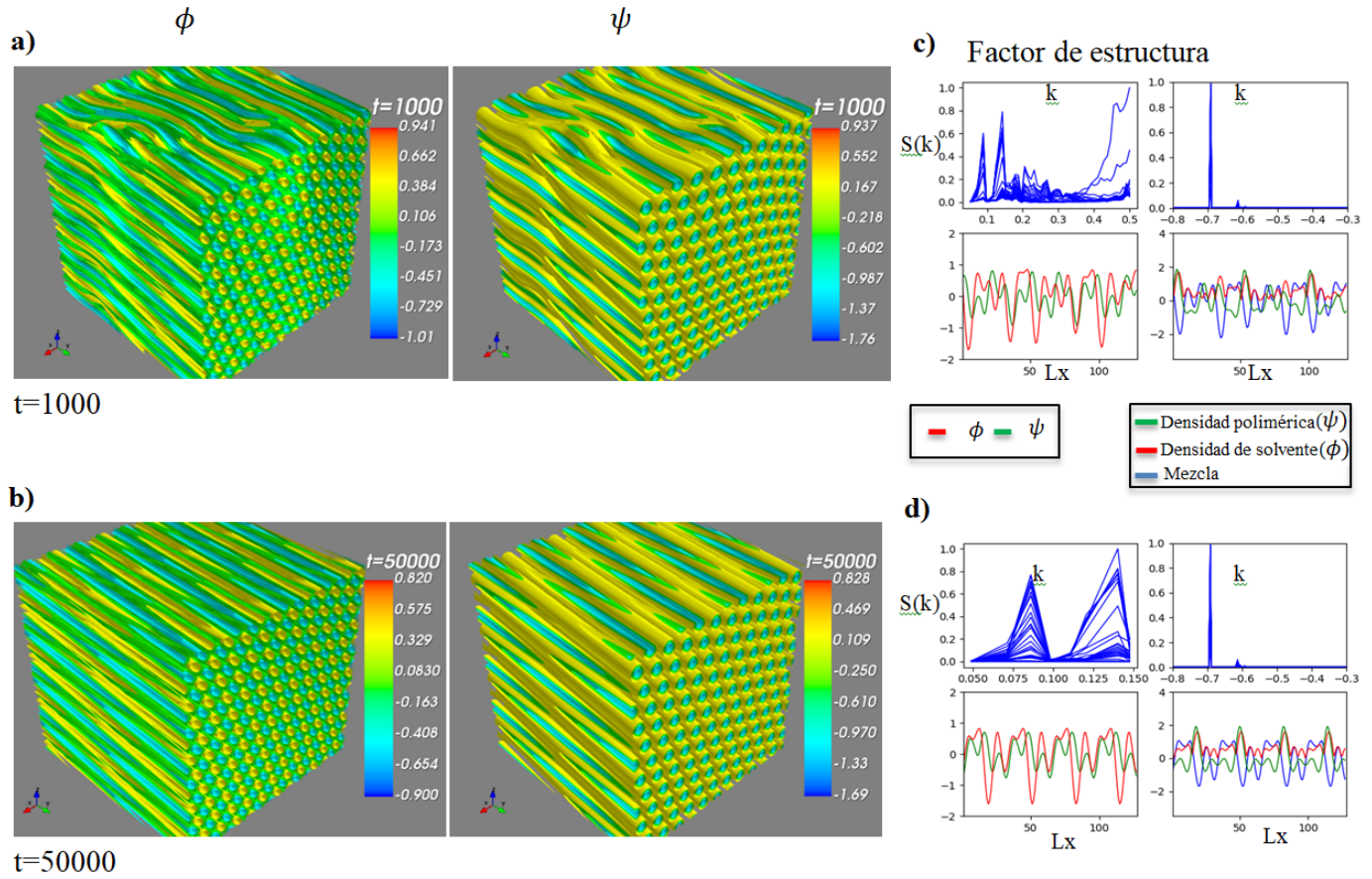


Figura 3.24: Fase tubular-hexagonal de patrones anisotrópicos 3D para los campos ϕ y ψ a tiempo adimensional a) $t=1000$ y b) $t=50000$. La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

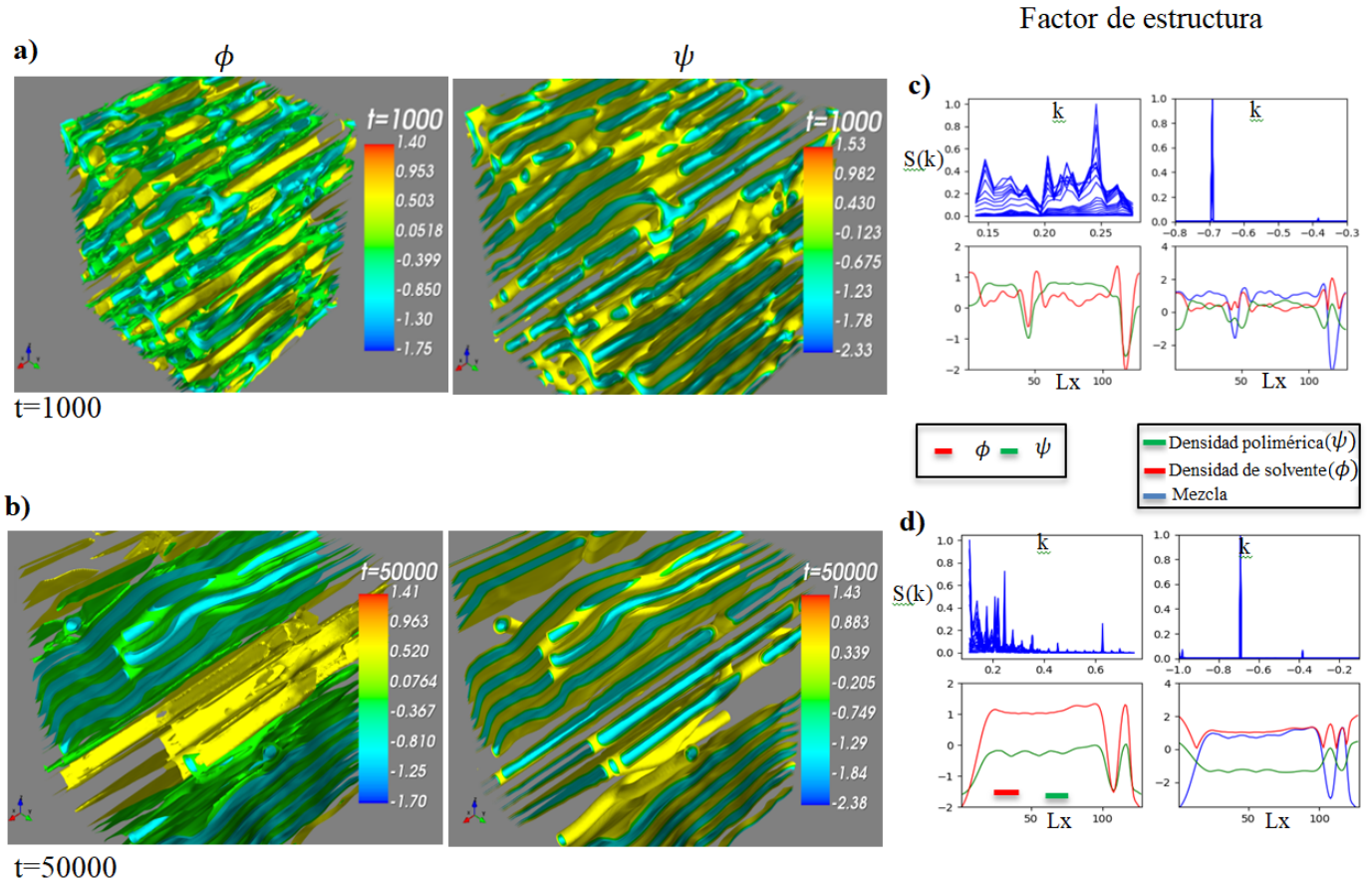


Figura 3.25: La fase de tripas lamelares de patrones anisotrópicos 3D a tiempo adimensional a) $t=1000$ y b) $t=50000$, en los campos ϕ y ψ . La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

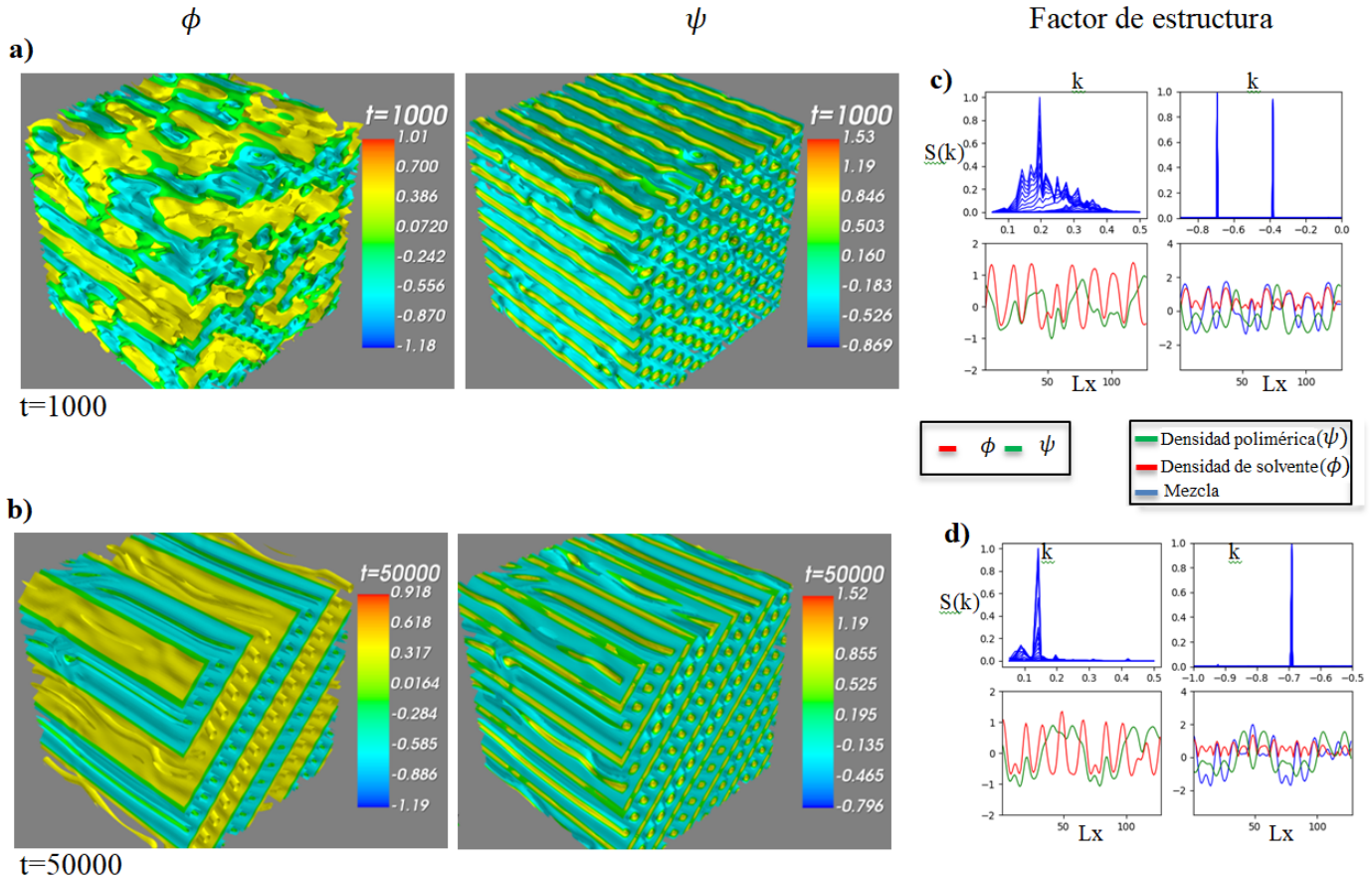


Figura 3.26: Patrones anisotrópicos 3D: a) segregación de fases tubulares para el campo ϕ y fase tubular-rombo para el campo ψ a $t=1000$ unidades de tiempo adimensionales, b) fase lamelar-tubular a $t=50000$ unidades de tiempo adimensionales para los campos ϕ y ψ . La columna de la derecha muestra el factor de estructura de cada patrón (gráficas azules) a c) $t=1000$, d) $t=50000$, para ϕ (lado izquierdo) y ψ (lado derecho). Se indican los perfiles ϕ (línea roja) y ψ (línea verde) donde $L_y = 80$ y los gráficos de la derecha: $\sqrt{\phi^2}$ (línea roja), $\sqrt{\psi^2}$ (línea verde) y ρ (línea azul) (Martínez et al., 2022).

3.3. Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos se emplearon en este trabajo como una forma objetiva de conocer las características de los medios porosos en su desarrollo, siendo una alternativa a la forma experimental. A continuación se presentan estos análisis.

3.3.1. Ley de crecimiento

Es una propiedad importante con la cual se puede apreciar como es la evolución en la formación de los patrones, en el caso de la fig. 3.27 se observa el desarrollo de las morfologías a) isotrópicas y b) anisotrópicas del campo ϕ ; la fig. 3.28 pertenece a las morfologías a) isotrópicas y b) anisotrópicas del campo ψ .

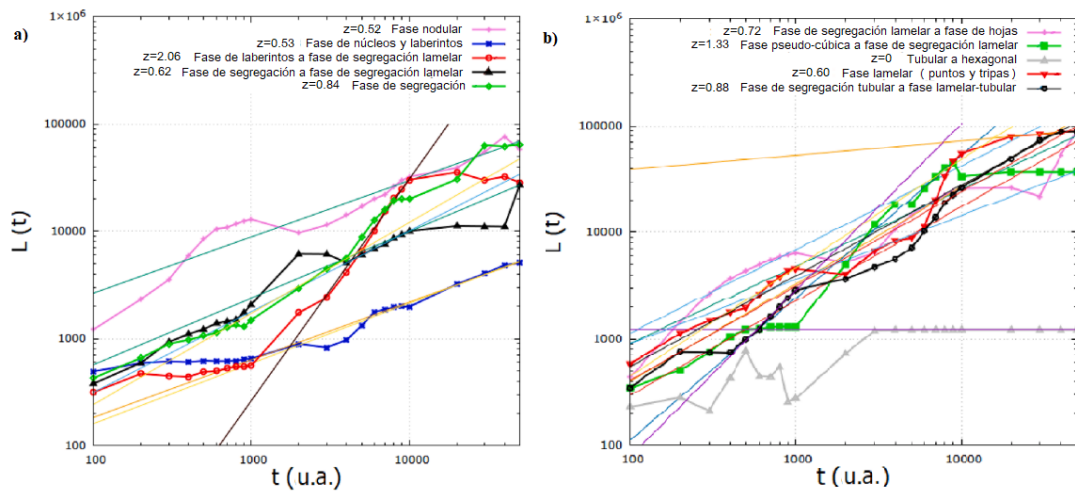


Figura 3.27: Muestra la longitud de escala característica $L(t)$ de cada estructura que forma el patrón indicado para el campo ϕ , a) isotrópico y b) anisotrópico (Martínez et al., 2022).

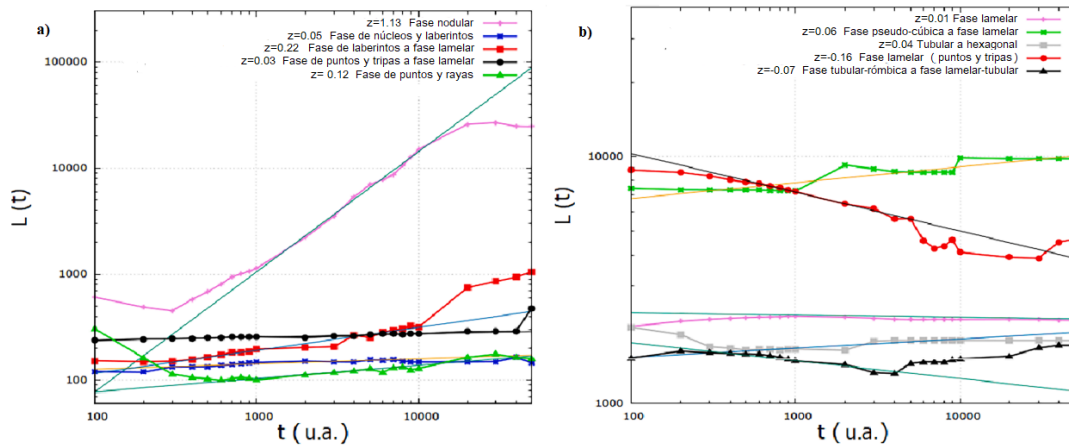


Figura 3.28: Muestra la longitud de escala característica $L(t)$ de cada estructura que forma el patrón indicado para el campo ψ , a) isotrópico y b) anisotrópico (Martínez et al., 2022).

El significado e interpretación de las leyes de crecimiento varían de un sistema a otro, sin embargo cuando se encuentra una ley de crecimiento en un sistema hay dos posibles

Morfologías isotrópicas (campo ϕ)						
Morfología	Ajuste	Error	Ajuste	Error	Ajuste	Error
campo ψ	$t = 100 - 10^3$	%	$t = 10^3 - 10^4$	%	$t = 10^4 - 5 \times 10^4$	%
Fase nodular			0.52 ± 0.03	7.21		
Núcleos y laberintos			0.53 ± 0.02	3.73	0.56 ± 0.04	8.59
Fase de laberintos-segregación lamelar			2.06 ± 0.07	3.74		
Fase de segregación-segregación lamelar	0.75 ± 0.01	2.3	0.62 ± 0.05	8.79		
Fase de segregación			0.82 ± 0.03	4.02		

Tabla 3.3: Valores de ajuste para morfologías de patrones isotrópicos en campo ϕ y su tasa de error.

Morfologías anisotrópicas (campo ϕ)						
Morfología	Ajuste	Error	Ajuste	Error	Ajuste	Error
campo ϕ	$t = 100 - 10^3$	%	$t = 10^3 - 10^4$	%	$t = 10^4 - 5 \times 10^4$	%
Segregación-laminas	0.78 ± 0.07	9.92	0.72 ± 0.06	8.86	0.91 ± 0.08	9.13
Fase laminada-segregación	0.88 ± 0.07	8.66	1.33 ± 0.05	4.06		
Tubular-hexagonal			0	14.9		
Fase lamelar-rayas-puntos	1.01 ± 0.06	6.2	0.6 ± 0.04	7.28	0.13 ± 0.01	7.94
Segregación-lamelar-fase tubular	1.5 ± 0.04	2.64	0.88 ± 0.04	5.45	0.85 ± 0.06	7.39

Tabla 3.4: Valores de ajuste para morfologías de patrones anisotrópicos en campo ϕ y su tasa de error.

interpretaciones no necesariamente excluyentes. La primera es que algún aspecto de éste sistema se repite a muy diferentes escalas, lo que trae como consecuencia que cada parte del sistema sea similar al sistema completo. Y la segunda consiste en que eventos que se consideran “raros” pueden ocurrir con más probabilidad de lo que se esperaría.

Para analizar la medida característica de cada estructura que forma un patrón, se grafica la ley de crecimiento, las figs. 3.27a) y 3.28a) muestran el comportamiento de morfologías isotrópicas para los campos ϕ y ψ respectivamente, y en las figs. 3.27b) y 3.28b) se muestran las morfologías anisotrópicas para los campos ϕ y ψ respectivamente. Se observa a lo largo del tiempo adimensional que cada patrón tiene un desarrollo ascendente, teniendo una ley de potencia $L(t) \propto t^Z$ para tiempos cortos y/o largos, donde $L(t)$ es la longitud de escala característica. Las tablas 3.3 a 3.7 muestran el valor del exponente de escala Z para las morfologías isotrópicas y anisotrópicas con el ajuste de mínimos cuadrados para cada una y el valor del error.

La fig. 3.27a) muestra una ley de crecimiento de la longitud de escala característica $L(t)$ para los patrones isotrópicos que corresponden al campo ϕ . La longitud de escala característica $L(t)$ de la fase nodular en tiempos largos ($t = 2000$ a 50000) es más rápida que el comportamiento de un campo conservado en 2D y 3D: $L(t) \propto t^{0.52}$ debido a la

Morfologías isotrópicas (campo ψ)		
Morfología	Ajuste	Error
campo ϕ	$t = 100 - 5 \times 10^4$	%
Fase nodular	1.13 ± 0.04	3.65
Núcleos y laberintos	0.05 ± 0.004	9.75
Fase de laberintos- fase lamelar	0.22 ± 0.01	5.39
Fase puntos y líneas- fase lamelar	0.03 ± 0.003	7.6
Núcleos y rayas	0.12 ± 0.01	8.43

Tabla 3.5: Valores de ajuste para morfologías de patrones isotrópicos en campo ψ y su tasa de error.

Morfologías anisotrópicas (campo ψ)		
Morfología	Ajuste	Error
campo ψ	$t = 100 - 5 \times 10^4$	%
Fase lamelar	1.13 ± 0.04	3.65
Fase pseudocúbica- fase lamelar	0.05 ± 0.004	9.75
Tubular-hexagonal	0.03 ± 0.003	7.6
Fase lamelar- puntos y rayas	0.22 ± 0.01	5.39
Rombos-tubular- lamelar-tubular	0.12 ± 0.01	8.43

Tabla 3.6: Valores de ajuste para morfologías de patrones anisotrópicos en campo ψ y su tasa de error.

orientación del crecimiento por efecto sustrato. Similar comportamiento se obtiene en la fase de núcleos y laberintos en su ley de crecimiento de $L(t) \propto t^{0.53}$. Mientras tanto, en el caso de los laberintos 3D, un comportamiento adicional de esta fase es una transición temporal de la fase de laberintos 3D a la fase laminar para el patrón 3D del campo ψ , la ley de crecimiento para esta transición de fase es muy rápida con un exponente $Z = 2.06$ ya que cambia de fase de laberintos a segregación de fase lamelar, el cambio se debe a reordenamiento en la estructura. Otra transición de fase tiene lugar en el patrón 3D con la fase de segregación a la fase de segregación lamelar, que tiene una ley de crecimiento más rápida que en un campo conservado o no conservado: $L(t) \propto t^{0.62}$. En el caso de la fase de segregación, el comportamiento de la ley de crecimiento es más rápido debido al pronunciado ordenamiento en tiempos largos con $L(t) \propto t^{0.84}$. La segregación de las fases laminadas tiene una alta ley de crecimiento $L(t) \propto t^{0.72}$ debido a la transición que existe a una fase de hojas laminadas que evoluciona en el tiempo ($t = 100$ a 1000) y ($t = 2000$ a $10,000$). La ley de crecimiento de la fase pseudocúbica es $L(t) \propto t^{1.33}$ que es muy rápida debido a la marcada transición a la segregación de las fases laminadas. En el patrón tubular-hexagonal se observa una ley de crecimiento congelado ($t = 3000$ a 50000) de $L(t) \propto t^0$. En tiempos breves se produce una red denominación en su estructura a medida

que se despliegan las formas tubulares, comportamiento que oscila en la gráfica de la ley de crecimiento. La fase laminar (tripas y puntos) tiene una ley de rápido crecimiento de $L(t) \propto t^{0.60}$ ya que se aprecia acomodación morfológica ($t = 100$ a 1000) y ($t = 6000$ a 50000). La ley de crecimiento de la segregación de la fase tubular con $L(t) \propto t^{0.88}$ que es rápida debido a la transición a la fase lamelar-tubular. La Fig. 28, parte (a) muestra la ley de crecimiento de los patrones isotópicos del campo ψ . La fase nodular muestra una transición en la morfología de los poros. Se vuelven más grandes considerando el tiempo de 300 – 20000 con $L(t) \propto t^{1.13}$. La fase de núcleos y laberintos con $L(t) \propto t^{0.05}$ muestra una ley de crecimiento lento ya que hay un mínimo cambio en algunos poros al aumentar su tamaño. La ley de crecimiento que se muestra en el laberinto fase $L(t) \propto t^{0.22}$ es lenta, hay una transición ordenada a la fase lamelar, lo cual es consistente con lo encontrado para el campo ψ en la referencia de Morales, M.A. (2012). En la morfología de la fase de puntas y tiras, existe una transición a la fase lamelar, la cual es muy lenta, mostrando una ley de crecimiento de $L(t) \propto t^{0.03}$. La ley de crecimiento en la fase de núcleos y rayas de $L(t) \propto t^{0.12}$ es lenta porque se mantiene la misma morfología. La ley de crecimiento de la fase lamelar es muy lenta $L(t) \propto t^{0.01}$ ya que la tensión superficial disminuye de manera similar a la reportada en la referencia de Li-Tang Yan y Xu Ming Xie (2006). En la fase pseudocúbica, hay una transición a la fase lamelar, que muestra la ley de crecimiento $L(t) \propto t^{0.06}$ que es muy lenta cuando la estructura se reorganiza. La fase tubular-hexagonal tiene una transición de fase lenta que muestra una ley de crecimiento de $L(t) \propto t^{0.03}$. En la fase lamelar, la ley de crecimiento $L(t) \propto t^{0.15}$ es lenta y permanece similar. La fase de rombo tubular muestra una transición a una fase lamelar-tubular con una ley de crecimiento lento de $L(t) \propto t^{0.07}$.

Las ecuaciones del modelo revelan la ley de crecimiento y reflejan las condiciones de desarrollo de cada patrón, con lo que se aprecia el cambio de fase. En comparación con las morfologías observadas en el trabajo de Sax, J. y Ottino, J.M. (1983) donde existe la formación de patrones isotrópicos con transición a nemática como resultado del patrón de grano grueso, debido a la interacción de la rigidez de las cadenas poliméricas, el peso molecular y el acoplamiento orientacional; y en el caso del trabajo de Rosin, O. y Harting J. (2020) donde se produce la formación de fases amorfas debido a la interacción del fenómeno de descomposición espinodal y crecimiento cristalino. En este trabajo existe un gran alcance, ya que en las transiciones de fase se observa una variedad de morfologías al considerar la mezcla de polímeros y solvente.

Se observa que en los gráficos de ley de crecimiento de las morfologías que se forman en el campo ϕ , tienen cambios de fase, los cuales se observan en la misma dinámica pero sin cambiar los parámetros, es decir sin necesidad de “quenched” (cambio de parámetro). Un ejemplo de transición de fases se encuentra en la formación de morfologías lamelares, en el trabajo de Li-Tang Yan (2008), donde son observados dos “quenched”, y el estudio se realiza mediante la ley de crecimiento y su dinámica de evolución, a diferencia de este trabajo donde se da este cambio de fases sin requerir un “quenched”.

3.3.2. Cálculo de densidad numérica de patrones

Para el cálculo de la porosidad de los patrones 3D se puede realizar numéricamente utilizando un programa matemático donde se calcula la densidad promedio en porcentaje unitario, utilizando la ecuación (3.1), al considerar que la porosidad es inversamente proporcional a su densidad, es decir la morfología más compacta de los patrones presenta

menos volumen en los poros y un aumento en su densidad.

El porcentaje de la densidad se calcula con la siguiente fórmula: el tamaño de la celda es l^3 donde $l = 128$ bits, i, j, k representa la posición de un nodo en la malla, el nodo tiene una densidad numérica ϱ . En la fórmula se obtiene la densidad numérica normalizada $\langle \rho \rangle$; por lo tanto, se realiza la suma del valor de la densidad en cada uno de los nodos de la malla y se divide por el volumen total de la malla multiplicado por el valor máximo de algún nodo, el valor de $\rho_\phi = \sqrt{\phi^2}$ ó $\rho_\psi = \sqrt{\psi^2}$ (Martínez et al., 2022). Según el campo utilizado para cada fase y si se utiliza la parte positiva o negativa del campo. A continuación se muestran las gráficas de la densidad numérica para cada fase, observando el desarrollo en cada morfología a través del tiempo adimensional (ver figs. 3.29-3.31). Para el cálculo de la densidad en cada nodo se tomó la suma de los campos ϕ y ψ .

$$\langle \rho \rangle = \frac{\sum_{i,j,k} \varrho_{i,j,k}}{\max(\varrho) l^3} \quad (3.1)$$

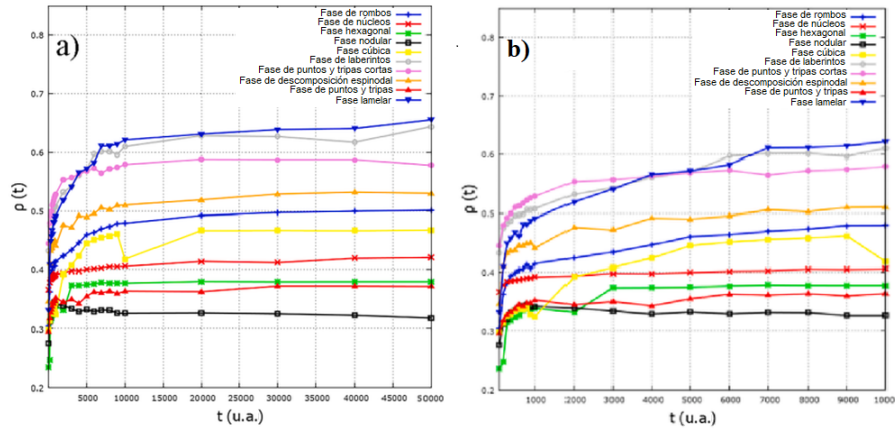


Figura 3.29: Gráfica de densidades en función del tiempo de los distintos patrones en el campo ϕ , a) a tiempo adimensional de $t=100$ a $t=50000$, b) ampliación de la gráfica (a) a tiempo adimensional $t=100$ a $t=10000$ (Martínez et al., 2022).

En la fig. 3.29 se puede observar el porcentaje de densidad de cada patrón en el campo ϕ , el inciso a) muestra los porcentajes de los patrones desde tiempo adimensional de $t=100$ a $t=50000$, y para observar más cerca se grafica de $t=100$ a $t=10000$ en el inciso b), apreciando que en el desarrollo de las morfologías la densidad va aumentando para permanecer constante posterior a $t=10000$, sobresale que el patrón de fase cúbica presenta una disminución en la porosidad a $t=10000$ y después se normaliza, ésto se debe a su dinámica.

En la fig. 3.30 se puede observar el porcentaje de densidad de cada patrón en el campo ψ , el inciso a) muestra los porcentajes de los patrones desde tiempo adimensional de $t=100$ hasta $t=50000$, en el inciso b) se muestra un acercamiento en el rango de $t=100$ a $t=10000$, se observa que al irse desarrollando cada morfología al paso del tiempo la densidad va aumentando para permanecer constante posterior a $t=10000$, en ésta figura la morfología que presentó aumento considerado de densidad es la fase de puntos y tripas cortas a tiempo adimensional $t=40000$, ya que presenta formas lamelares compactas.

La fig. 3.31 presenta los porcentajes de densidad de cada patrón correspondientes a la suma de los campos $\phi + \psi$, el inciso a) muestra los porcentajes a tiempo adimensional

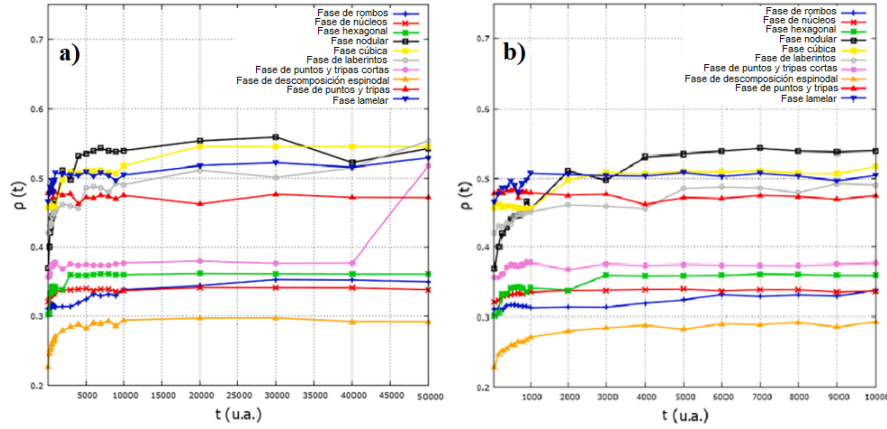


Figura 3.30: Gráfica de densidad en el campo ψ , a) en $t=100$ a $t=50000$, b) en $t=100$ a $t=10000$ para observar más cerca cada caso (Martínez et al., 2022).

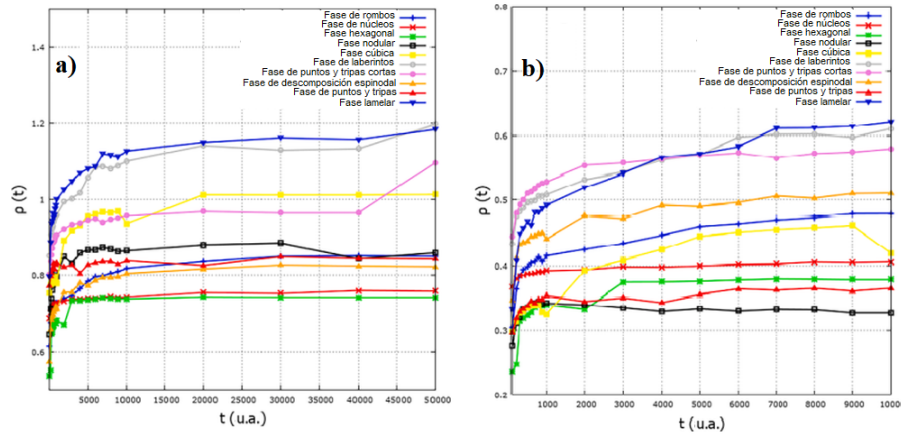


Figura 3.31: Gráfica de densidad en la suma de los campos $\phi + \psi$, a) en $t=100$ a $t=50000$, b) en $t=100$ a $t=10000$ para observar más cerca cada caso (Martínez et al., 2022).

de $t=100$ a $t= 50000$ y b) presenta los porcentajes de $t=100$ a $t=10000$ para observar un acercamiento en esa zona.

La técnica de fabricación de materiales poliméricos porosos es novedosa y de bajo costo, particularmente la técnica por estereolitografía que utiliza UV para fotopolimerizar, en conjunto con el método numérico, generan una mejor definición de patrones en comparación con la obtenida en el trabajo de Nicolaidis (2001), donde se observan patrones con un tamaño de poro mayor a 1 mm, en esta referencia se utilizó un sistema de fabricación aditiva y el modelo de difusión de reacción resuelto con el método de elementos finitos, apreciándose así que el método de procesamiento desarrollado en el presente trabajo ofrece un gran control sobre el tamaño de los poros. A partir del cálculo de densidad numérica y porosidad, y las curvas que se observan en los diagramas anteriores, se observa que existe la potencial aplicación en filtración, ya que se comprueba que los patrones obtenidos son porosos y como se mencionó, con la resolución del equipo de impresión se puede llegar a poros micrométricos.

3.4. Caracterización de materiales de impresión

Como se mencionó anteriormente, los métodos de caracterización se realizan para conocer las características de la materia prima que se introduce en el proceso, así como saber las condiciones iniciales de experimentación para obtener los materiales poliméricos porosos y garantizar que sea reproducible.

3.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de filamento de ácido poliláctico (PLA)

Se muestra en la fig. 3.32 el espectro FTIR del filamento de ácido poliláctico por sus siglas en inglés PLA, donde se observa las bandas de los principales modos vibracionales. Las bandas observadas en 2995, 2882, 1452 y 1381 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión del enlace del grupo metilo (C-H); las bandas observadas en 2945 y 2851 cm^{-1} corresponden a los movimientos vibracionales de tensión del enlace del metileno (CH_2) y las bandas en 1128 y 1082 cm^{-1} son vibraciones de tensión del enlace C-O del grupo funcional éster; la banda 1747 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace C=O del grupo funcional éster, las bandas observadas en 1360 y 1180 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión del enlace OH y tensión del enlace C-O del grupo funcional ácido carboxílico; las bandas en 1266 y 1043 cm^{-1} son vibraciones de flexión del enlace OH y de tensión del enlace C-O pertenecientes a grupos funcionales de los alcoholes y las bandas de la región 1000 a 550 cm^{-1} son la huella dactilar del PLA.

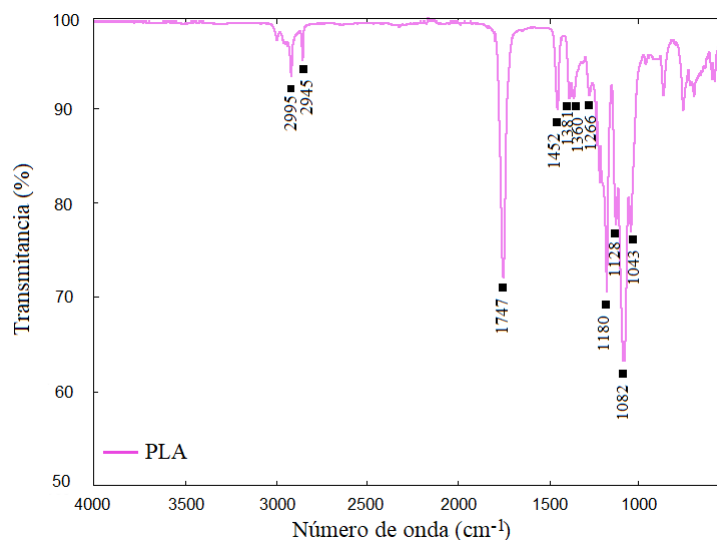


Figura 3.32: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de PLA.

3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del filamento PLA

En la fig. 3.33 se muestra la curva azul que representa la calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés (DSC) de PLA, la temperatura de transición vítrea (T_g) con un valor de 68 $^{\circ}\text{C}$ es la temperatura en la que el polímero disminuye su densidad,

dureza y rigidez. El pico endotérmico de 170 °C pertenece a la temperatura de fusión, es la temperatura a la cual el polímero pasa de estado sólido a líquido, la temperatura de degradación inicia a 276 °C y termina a 370 °C

3.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA) del ácido poliláctico (PLA)

La caracterización por termogravimetría evalúa la estabilidad térmica del ácido poliláctico (PLA), en la fig. 3.33 se observa la curva roja que muestra la degradación del PLA a diferentes temperaturas, se observa su estabilidad térmica en un intervalo de 25 °C hasta los 276 °C. Se puede determinar la temperatura óptima de impresión de 230 °C donde el polímero se encuentra en estado líquido de menor viscosidad sin indicios de degradación.

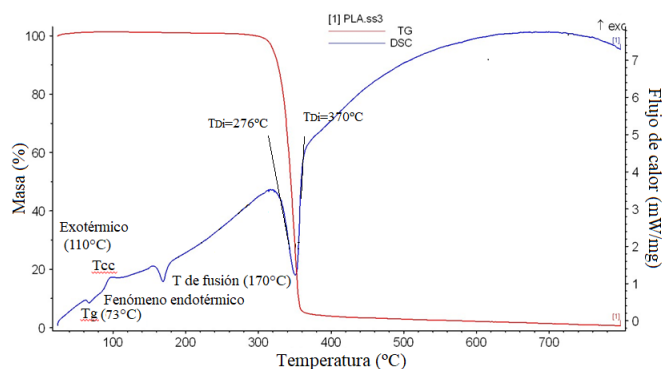


Figura 3.33: Análisis por calorimetría diferencial de barrido (curva azul) y análisis termogravimétrico (curva roja) del PLA.

3.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier del filamento de poliuretano termoplástico (TPU)

Se muestra en la fig. 3.34 el espectro FTIR del filamento de poliuretano termoplástico por sus siglas en inglés TPU, donde se aprecian las bandas de los principales modos vibracionales. Las bandas en la región de 3333 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de tensión de los enlaces O-H; las bandas en 2955 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión del enlace C-H del anillo aromático; las bandas en 1706 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión del doble enlace C=O del bloque rígido de la estructura del TPU; las bandas en 1082 cm^{-1} y 1064 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión del enlace C-O de la estructura del TPU.

3.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del filamento TPU

En la fig. 3.35 se muestra la curva azul que representa la calorimetría diferencial de barrido de TPU, donde se aprecia la temperatura de transición vítrea (T_g) de 24 °C. La temperatura de fusión observada es de 220 °C.

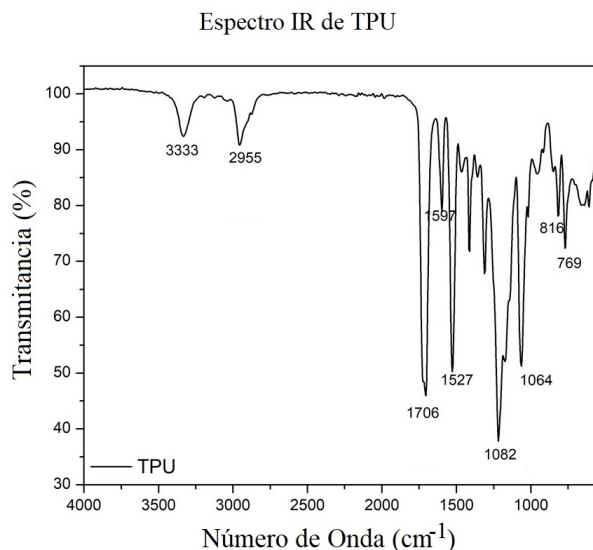


Figura 3.34: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de TPU.

3.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) del TPU

La caracterización por termogravimetría evalúa la estabilidad térmica de TPU. En la fig. 3.35 se observa la curva roja que muestra la degradación del TPU a diferentes temperaturas, se observa su estabilidad térmica en un intervalo de 20 °C hasta los 370 °C. La temperatura óptima de impresión se establece de 220 °C a 230 °C donde el polímero se encuentra en estado líquido de menor viscosidad sin indicios de degradación.

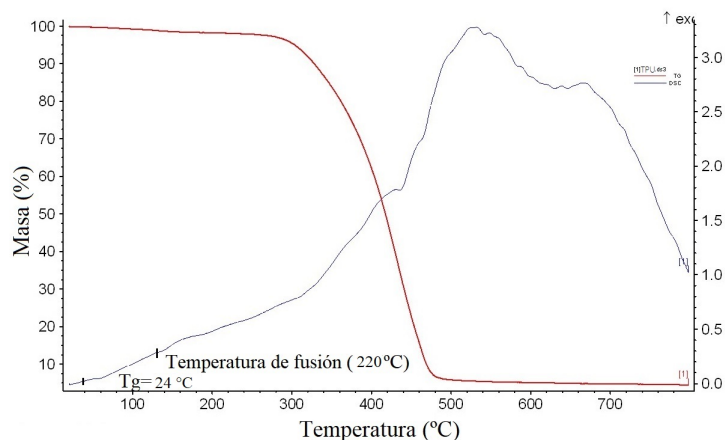


Figura 3.35: Análisis por calorimetría diferencial de barrido (curva azul) y análisis termogravimétrico (curva roja) de TPU.

3.4.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de resinas estándar

Se muestra en la fig. 3.36 el espectro FTIR de las resinas estándar que se ocuparon para impresión 3D, donde se observa formación de picos en el intervalo de número de onda de $2969\text{-}1872\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las vibraciones de tensión del enlace del grupo funcional O-H; en el número de onda 1722 cm^{-1} se observa vibraciones de tensión del doble enlace C=O correspondiente al éster; también se observa en número de onda 1379 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de flexión del enlace C-H aromático y las bandas en 1182 y 1246 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión del enlace simple C-O-C del grupo funcional éster; la banda 1042 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión del doble enlace C=C y las bandas observadas en 696 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión de los enlaces aromáticos C-H.

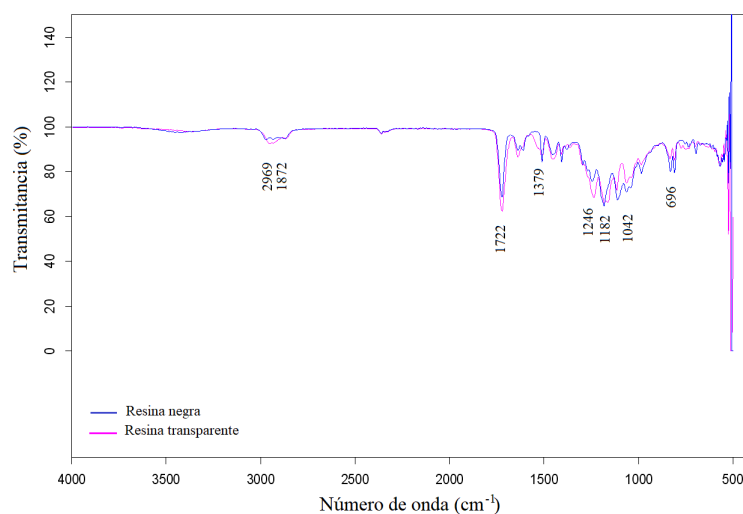


Figura 3.36: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de resinas estándar.

3.4.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de resina estándar fotopolimerizada

En la fig. 3.37 se muestra la curva azul que representa la calorimetría diferencial de barrido de la resina. La resina arde antes de fundirse y no sufre cambios químicos significativos hasta alcanzar 250 °C , su temperatura de transición vítrea es 100 °C .

3.4.9. Análisis termogravimétrico (TGA) de resina estándar fotopolimerizada

La caracterización por termogravimetría evalúa la estabilidad térmica la resina, en la fig. 3.37 se observa la curva roja que muestra la degradación del PLA a diferentes temperaturas, su degradación inicia a 375 °C y termina a 430 °C .

La importancia de conocer los movimientos vibracionales de los enlaces de los grupos funcionales que conforman los materiales radica en la relación que tiene con sus propiedades

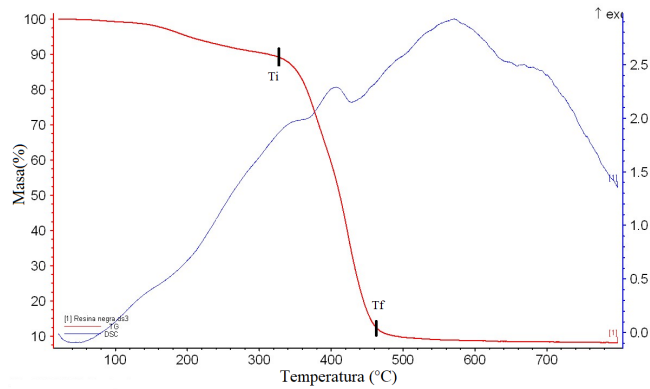


Figura 3.37: Análisis por calorimetría diferencial de barrido (curva azul) y análisis termogravimétrico (curva roja) de resina estándar.

físicas, ya que los enlaces explican las propiedades que se observan en los materiales como: módulo de elasticidad, temperatura de fusión, dureza. En el caso del módulo de elasticidad, la cual es una propiedad intrínseca de los materiales, entre mayor fuerza tenga un enlace más rígido es el material.

3.5. Impresión 3D de materiales poliméricos porosos

Se obtienen las primeras impresiones de las morfologías lamelar con PLA y de tripas con ABS, con la impresora “Tevo Little Monster” por extrusión por FDM, se muestran en la figura 3.38, la morfología lamelar tienen los siguientes parámetros $\gamma=-1.4$, $\epsilon=1.8$, $\lambda=0.8$, $\sigma=1.8$ y $g=0$, la morfología de tripas tiene los siguientes parámetros $\gamma=-1.0$, $\epsilon=1.8$, $\lambda=0.8$, $\sigma=0.8$ y $g=0$.

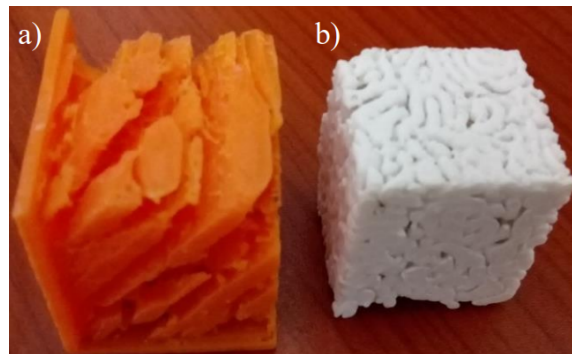


Figura 3.38: a) impresión de patrón con morfología lamelar, b) impresión de patrón con morfología de tripas.

Se puede observar la forma de la fase de tripas en la micrografía de la fig. 3.39, donde se aprecia la morfología que presenta alargamiento y los poros están interconectados. Fue uno de los primeros resultados de impresión, comprobando que es posible la impresión de las morfologías obtenidas.



Figura 3.39: Imágen del microscópio óptico.

3.5.1. Impresiones a difentes escalas

Se imprimió por estereolitografía, utilizando impresora “Nobel 1.0 XYZprinting” con resina comercial de la misma marca, un patrón isotrópico con morfología de tripas, impreso anteriormente con PLA y ABS, se muestra en la fig. 3.40 a cuatro escalas diferentes, 6.25 %, 7.8 %, 9.3 % y 12.5 % del tamaño original del patrón (125.6 mm), para definir el menor tamaño posible de impresión para obtener poros, encontrando la escala 9.3 % como el menor de los tamaños de poro, los de menor escala se observan con los poros cerrados debido a la resolución de la impresora que es de 50 μm en el eje z , es decir las capas tendrán una altura mínima de 50 μm .



Figura 3.40: Impresiones de patrón isotrópico de morfología de tripas a escalas de a) 6.25 %, b) 7.8 %, c) 9.3 % y d) 12.5 % del tamaño original del patrón.

3.5.2. Mediciones de poros superficiales

En la fig. 3.41 se realiza la comparación entre dos patrones impresos con diferente resolución a) resolución de 100 μm y b) resolución de 50 μm , para la comparación entre ellas. A estas impresiones se les realiza caracterización por microscopía óptica para así obtener el promedio del tamaño de poro de 487.8 μm para la resolución a), y de 460.3 μm para la resolución b), lo que indica que con la mayor resolución se obtienen poros más pequeños.

Estos cálculos se realizaron al comparar las medias de las mediciones superficiales de los poros.

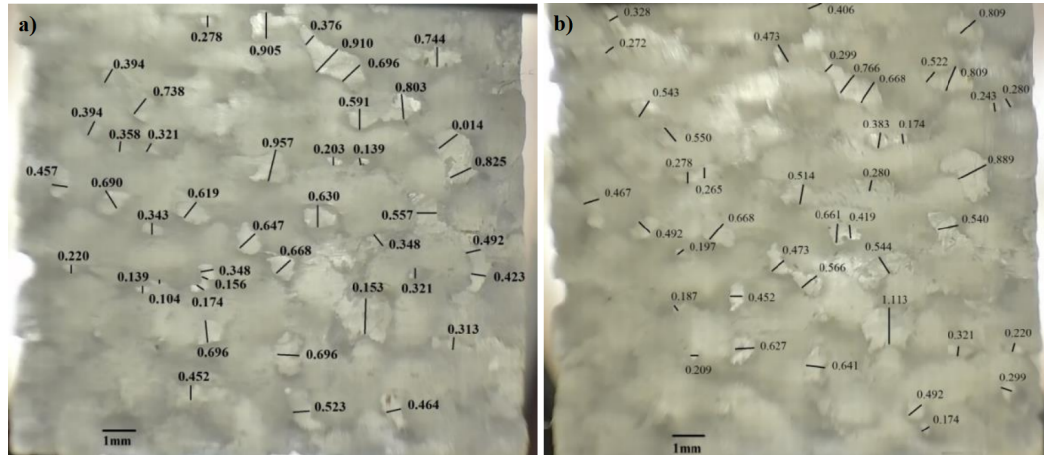


Figura 3.41: Impresiones por estereolitografía del patrón con morfología de tripas a) con resolución de $100 \mu\text{m}$ por capa y b) con resolución de $50 \mu\text{m}$ por capa.

En la fig. 3.42 se muestran las mediciones de los poros de la impresión de los patrones isotrópicos con morfología de tripas a dos escalas a) 9.37 % del patrón original y b) 12.5 % del patrón original para realizar la comparación entre el tamaño de poro del mismo patrón a escalas diferentes, se obtiene el tamaño promedio de los poros de $184.3 \mu\text{m}$ para el patrón escalado del inciso a) y de $328.3 \mu\text{m}$ para el patrón escalado del inciso b), mostrando una reducción del 50 % el tamaño del poro.

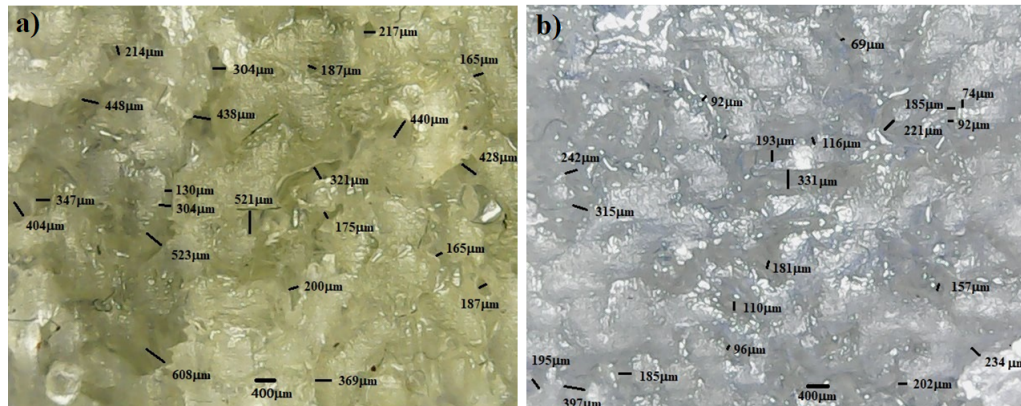


Figura 3.42: Impresiones de morfología isotrópica a) un décimo del patrón original, b) un octavo del patrón, impresos por estereolitografía con resina comercial.

Las siguientes impresiones se realizaron por inyección aditiva del patrón de núcleos, en la fig. 3.43a) se presenta el patrón resultado de la simulación a tiempo adimensional $t=100$, en la fig. 3.43b) se encuentra el mismo patrón pero con la simulación a tiempo adimensional $t=5000$ y el patrón c) resultado de la simulación a tiempo adimensional $t=50000$. Por lo que, en estas impresiones se refleja como cambia la estructura de una misma morfología a través del tiempo, el modelo maneja el tiempo adimensional porque es importante tomarlo como magnitud y así notar como influye en los patrones resultantes.

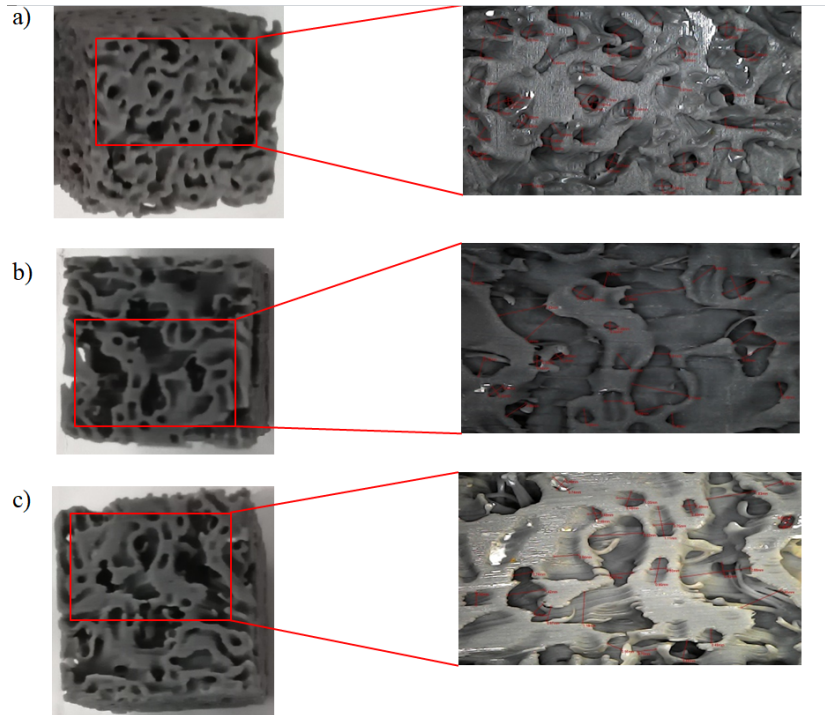


Figura 3.43: Patrones isotrópicos con morfología de núcleos y su caracterización por microscopía a) a tiempo adimensional $t=100$ b) a tiempo adimensional $t=5000$ y c) a tiempo adimensional $t=50000$.

En el apéndice B se muestra la caracterización del tamaño de poro para realizar un filtrado con el dispositivo mostrado en esa sección, donde se filtró la solución monodispersa de partículas control, observando que los materiales porosos funcionan para este fin, por lo tanto define una potencial aplicación. La aplicación futura es el filtrado de agua de lluvia, por lo que se caracterizaron solamente las partículas obtenidas de agua de lluvia recolectada, se muestran las caracterizaciones del agua de lluvia en el capítulo de resultados en la sección 3.10, para observar su tamaño y comprobar que la filtración micrométrica a la que se llega con los materiales poliméricos porosos servirán para el filtrado de agua de lluvia.

3.6. Caracterización de los materiales porosos impresos con PLA

Los materiales porosos son utilizados como materiales estructurales, por sus características de bajo peso y elevada capacidad para absorber y disipar energía. Algunos ejemplos de estos materiales son los aislantes térmicos, catalizadores, filtros de agua, prótesis, entre otros. Los materiales porosos desarrollados en este trabajo poseen diversidad en las morfologías y se seleccionó el patrón con núcleos para hacer la prueba debido al porcentaje de porosidad calculado mediante su densidad numérica, se observa una porosidad uniforme cuya resistencia se desea analizar para el diseño de su aplicación, una forma de describir el comportamiento mecánico de estos materiales es a partir de los mecanismos de deformación de espumas poliméricas. El comportamiento mecánico de las espumas po-

liméricas, está determinado principalmente por: 1) propiedades intrínsecas del polímero y 2) microestructura de la espuma, como el tamaño de la celda, anisotropía y la orientación de las celdas y 3) la densidad relativa, ρ/ρ_S , donde ρ es la densidad de la espuma y ρ_S es la densidad del polímero sólido. Las propiedades mecánicas de las espumas dependen, sobre todo, de la densidad relativa y esta puede variar de 1 a 0.01.

Se analizan las propiedades mecánicas del patrón de núcleos, en la fig. 3.44 se muestra el patrón obtenido del software Blender con el cual se puede visualizar en tercera dimensión y sus características de impresión antes de ser impreso, es decir al renderizar un objeto se tiene el tiempo de impresión, si llevará algún soporte y la altura de la capa, estos patrones fueron impresos por adición utilizando ácido poliláctico (PLA) como material de impresión y fueron utilizados para realizar las pruebas de compresión. En la fig. 3.45 se presentan las gráficas esfuerzo deformación de las tres diferentes muestras. En el inciso a) se muestra la gráfica del material de PLA del patrón a tiempo adimensional de 100, en el inciso b) se muestra la gráfica del material impreso con PLA del patrón a tiempo adimensional de 5000 y en el inciso c) se muestra la gráfica del material impreso con PLA del patrón a tiempo adimensional de 50000. En la tabla 3.7 se observan los valores del módulo de Young, de resistencia máxima a compresión y resistencia máxima a tensión de los materiales porosos de PLA con morfología de núcleos. Donde la resistencia y el módulo elástico disminuye en el material de los patrones simulados a mayor tiempo adimensional en comparación de los materiales con menor tiempo adimensional debido a que va aumentando la porosidad con el tiempo. Se especula que el aumento en la resistencia a la compresión y a la tensión de estos materiales se debe a que tiene menor porosidad el material del patrón a tiempo adimensional de 100, teniendo una estructura más reforzada.

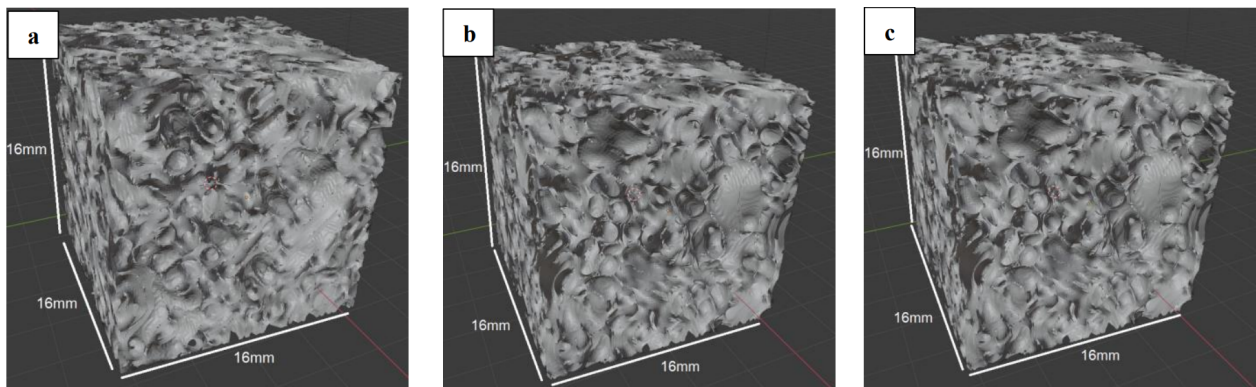


Figura 3.44: Imágenes renderizadas de los patrones de morfología de núcleos considerando la suma de los campos a un tiempo adimensional de a) 100, b) 5000 y c) 50000.

3.7. Caracterización de los materiales porosos impresos con resina a diferentes escalas

Con la finalidad de hacer una comparación entre la resistencia mecánica de los diferentes tamaños de poro de una misma morfología y obtener el menor tamaño de poro se imprime una parte del patrón original escalando el poro al 50 %, 25 % y 6 %, el CAD para cada impresión se muestra a la izquierda y a la derecha la impresión con medidas de

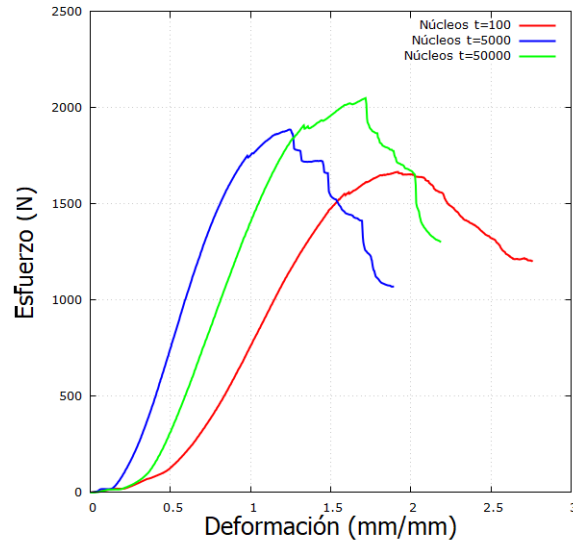


Figura 3.45: Diagrama de esfuerzo deformación de los materiales de PLA con morfología de núcleos de los patrones simulados a tiempo adimensional a) 100, b) 5000 y c) 50000.

Resistencia a la compresión		
Patrones	Carga máxima soportada(kN)	Módulo de Young (MPa)
Núcleos t=100	17.85	5.50
Núcleos t=5000	14.12	4.82
Núcleos t=50000	14.44	4.78

Tabla 3.7: Resultados de las pruebas de resistencia a la compresión impresos con PLA, patrón de morfología de núcleos a tiempo adimensional $t=100$, $t=5000$ y $t=50000$.

16 mm por lado de las figs. 3.46 a 3.49, donde cambia el tamaño del poro a las escalas mencionadas. Al patrón a escala del 6 % se le realizó análisis por microscopía al ser la menor escala, donde se obtuvo el tamaño de poro promedio de $240 \mu\text{m}$, este análisis se obtuvo al obtener la media de las mediciones del ancho de los poros en la superficie del material, se muestra la micrografía de la muestra en la fig. 3.50 y los datos obtenidos de las mediciones se muestran en la tabla 3.8, donde cada columna contine los valores del ancho de los poros.

3.7.1. Pruebas de compresión mecánica de los materiales porosos a diferentes escalas

Se realizó la impresión de probetas de 16 mm por lado y se les realizó pruebas de compresión, las morfologías a las que se les aplicó la prueba son: el patrón de núcleos y laberintos considerando el campo ϕ y también el patrón que considera el campo ψ a los tiempos adimensionales $t=1000$ y $t=50000$ para cada campo, obteniendo como resultado los siguientes diagramas esfuerzo deformación fig. 3.51 a 3.55. Es importante señalar que el patrón del campo ψ a tiempo adimensional $t=1000$, cuyo diagrama es mostrado en la fig. 3.53, tuvo una prueba fallida al no registrar mediciones por la ruptura anticipada del

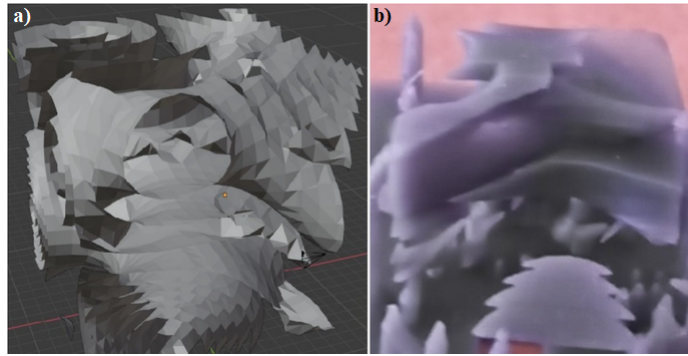


Figura 3.46: a) CAD del patrón a escala de 100 % y b) su impresión por estereolitografía.

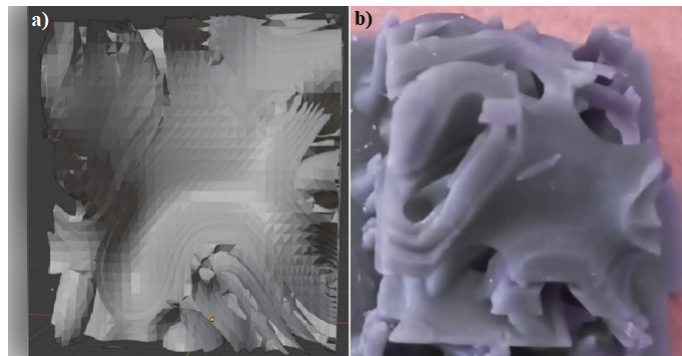


Figura 3.47: a) CAD del patrón a escala de 50 % y b) su impresión por estereolitografía.

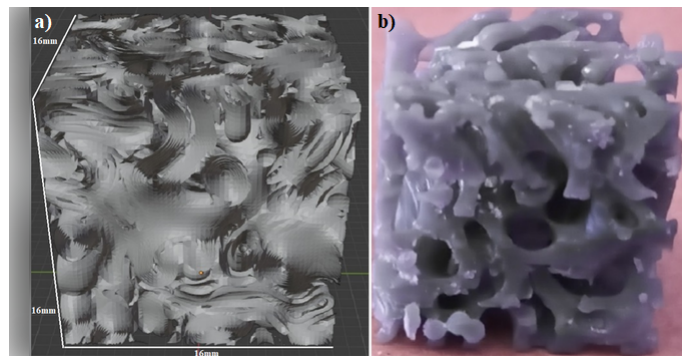


Figura 3.48: a) CAD del patrón a escala de 25 % y b) su impresión por estereolitografía.

patrón. El patrón de la fig. 3.55 mostró mayor resistencia a la compresión, por lo que es potencialmente utilizable para la aplicación en el dispositivo de filtración. Se resume en la tabla 3.9 los resultados de las pruebas de compresión. Analizando el medio poroso de la fig. 3.55, se obtienen los resultados de la caracterización por microscopía óptica donde se observa el tamaño de poro promedio de $238 \mu\text{m}$ y la carga máxima soportada fue de 1380 N siendo mayor que las demás morfologías analizadas.

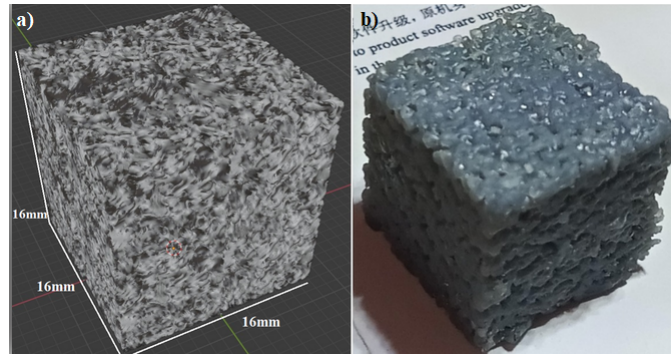


Figura 3.49: a) CAD del patrón a escala de 6 % y b) su impresión por estereolitografía.

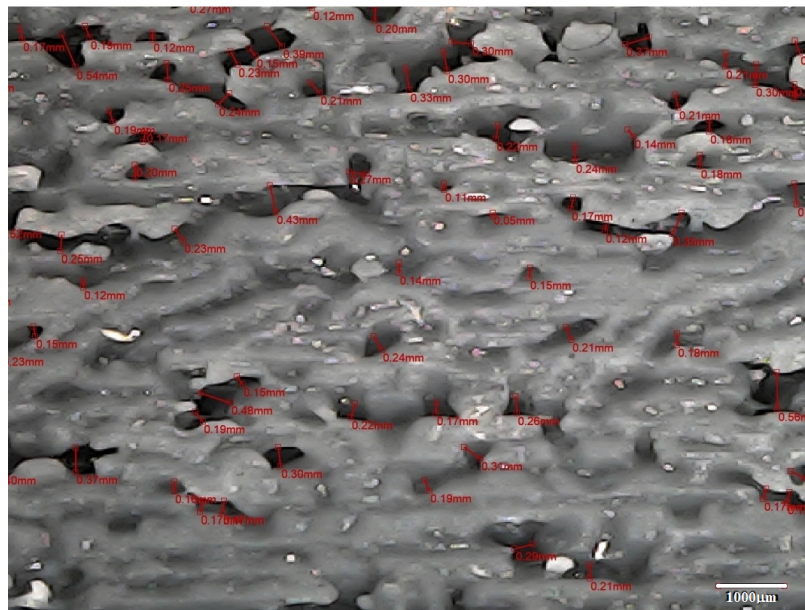


Figura 3.50: Imágen del microscopio óptico de la impresión del patrón a escala del 6 % del tamaño original.

Tamaño de poro (μm) de fase de núcleos y laberintos									
460	230	300	130	180	220	180	150	280	310
170	150	370	140	410	110	210	480	380	190
190	390	210	320	330	50	150	560	320	220
540	120	300	250	210	170	140	180	250	300
120	200	220	220	180	120	240	120	170	160
250	210	200	160	180	350	270	130	170	170
270	330	350	260	140	210	430	100	260	170
240	300	190	230	240	160	230	300	170	400

Tabla 3.8: Tamaño de poros de fase de núcleos y laberintos a $t=1000$.

Resistencia a la compresión	
Identificación	Carga máxima soportada(N)
Campo ϕ t=1000	520
Campo ϕ t=50000	460
Campo ψ t=1000	-
Campo ψ t=50000	525
Campo $\phi + \psi$ t=1000	1380

Tabla 3.9: Resultados de las pruebas de resistencia a la compresión de los medios porosos impresos por estereolitografía.

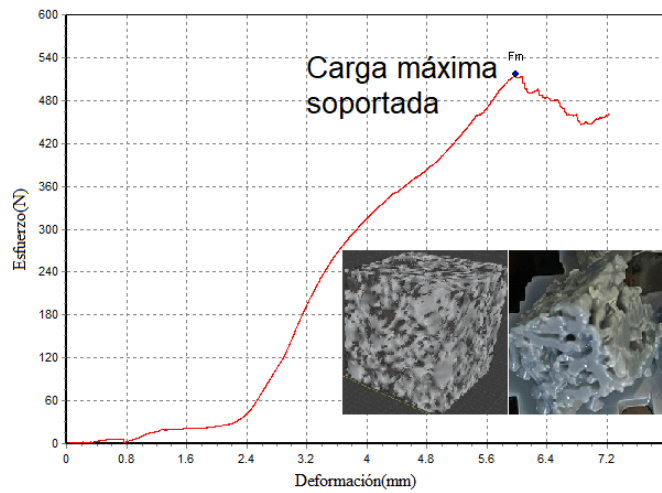


Figura 3.51: Diagrama esfuerzo deformación del patrón impreso con resina de la morfología de núcleos y laberintos considerando campo ϕ a tiempo adimensional $t=1000$.

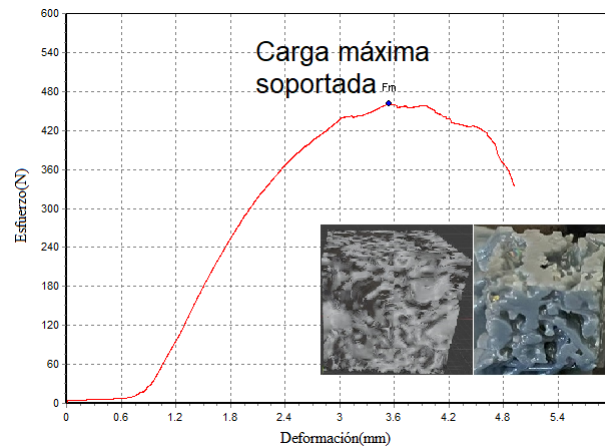


Figura 3.52: Diagrama esfuerzo deformación del patrón impreso con resina de la morfología de núcleos y laberintos considerando campo ϕ a tiempo adimensional $t=50000$.

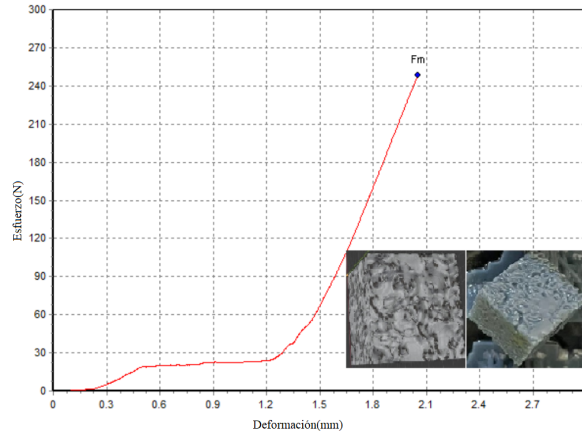


Figura 3.53: Diagrama esfuerzo deformación del patrón impreso con resina de la morfología de núcleos y laberintos considerando campo ψ a tiempo adimensional $t=1000$.

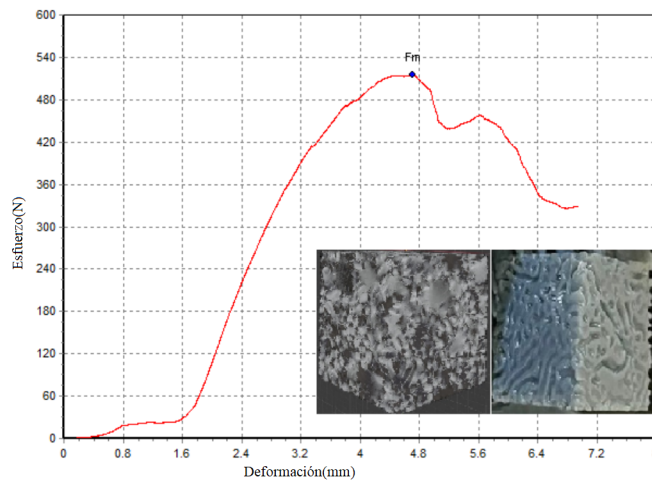


Figura 3.54: Diagrama esfuerzo deformación del patrón impreso con resina de la morfología de núcleos y laberintos considerando campo ψ a tiempo adimensional $t=50000$.

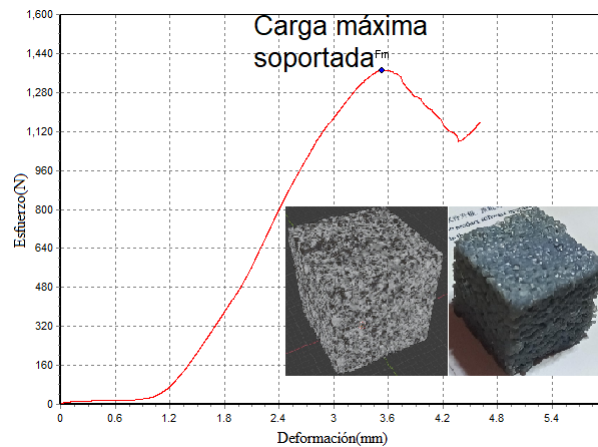


Figura 3.55: Diagrama esfuerzo deformación del patrón impreso con resina de la morfología de núcleos y laberintos considerando la suma de los campos $\phi + \psi$ a tiempo adimensional $t=1000$.

3.8. ANOVA de las pruebas mecánicas

El análisis de varianza (ANOVA) es utilizado para garantizar la reproductibilidad de los resultados, para analizar y comparar medias de diferentes procesos o grupos. Se trata de determinar si existe o no una diferencia significativa entre dos o más medias poblacionales. Se tiene una regla de decisión, la cual indica que si el valor de probabilidad (valor p) es mayor a 0.05 no se rechaza la hipótesis nula, pero si es menor se rechaza la hipótesis nula, por lo que no todas las medias son iguales. Este análisis es el más conveniente para comparar las medias entre más de dos grupos, además es el método más exacto para calcular la variabilidad de un sistema de medición. Para este análisis se imprimieron 10 probetas por cada morfología por estereolitografía con resina comercial y se les realizó la prueba mecánica a cada una de ellas, presentando los resultados en las figs. 3.56 a 3.60.

Las probetas a las que se les realizó las pruebas de compresión fueron de la morfología de huella ejerciendo la fuerza a los patrones en horizontal (etiquetada como “huella”) y otra prueba ejerciendo la fuerza a los patrones en vertical (etiquetada como “huella2”) ya que son anisotrópicos y sus propiedades serán diferentes según su dirección; a las probetas con morfología hexagonal se les aplicó la fuerza a los patrones de tubos hexagonales en vertical (etiquetada como “hexagonal”) y otra prueba aplicando la fuerza a los patrones de tubos hexagonales en horizontal (etiquetada como “hexagonal2”, ya que también son anisotrópicos; la última prueba para el análisis se realizó a las probetas de los patrones con morfología de rombo (etiquetado como “rombo”), aunque es anisotrópico se considera una sola dirección ya que la filtración solamente se puede llevar a cabo en esa dirección. La figura 3.61 presenta las curvas de compresión deformación promedio de las gráficas anteriores de los materiales con las 5 morfologías mencionadas. Las curvas tensión-deformación de los materiales con las morfologías elegidas presentan diferente comportamiento debido a que tienen diferente microestructura.

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestra la variación de los valores promedio de las propiedades mecánicas de las probetas, en función de la morfología. El análisis de varianza de una vía que compara la medida del módulo de Young en función de la morfología se muestra en la tabla 3.12. Este análisis resultó ser estadísticamente significativo, con el valor de Fisher de $F=29.1$ y valor de probabilidad $p < \alpha = 0.05$. El método de Tukey (ver tabla 3.15) indicó además que existen diferencias significativas entre las morfologías hexagonal y las demás. De este análisis se concluye que las morfologías son significativamente diferentes con un 95 % de confianza. El ajuste de los datos al modelo de análisis estadístico es cercano al 80 %, brindando veracidad a estos resultados.

Se tiene una regla de decisión la cual indica que si el valor de probabilidad (valor p) es mayor a 0.05 no se rechaza la hipótesis nula, pero si es menor se rechaza la hipótesis nula, por lo que no todas las medias son iguales. La tabla 3.12 indica la fuente, grados de libertad (GL), el método con el cual calcula suma de cuadrados para cada factor, y contiene valor de Fisher (valor F) también se puede utilizar para saber si se rechaza o no la hipótesis.

La tabla 3.13 de resumen del modelo contiene: R cuadrado que indica el porcentaje de variación de la respuesta, explicado por el modelo, entre mayor sea el valor de R cuadrado mejor se ajustará el modelo a los datos, en este caso es de 72.12 %, el R cuadrado de predicción indica que tan bien el modelo predice la respuesta para nuevas observaciones, entre mayor sea el valor mayor será la capacidad de predicción.

En la tabla 3.14 se muestran las medias, desviación estándar y los intervalos de con-

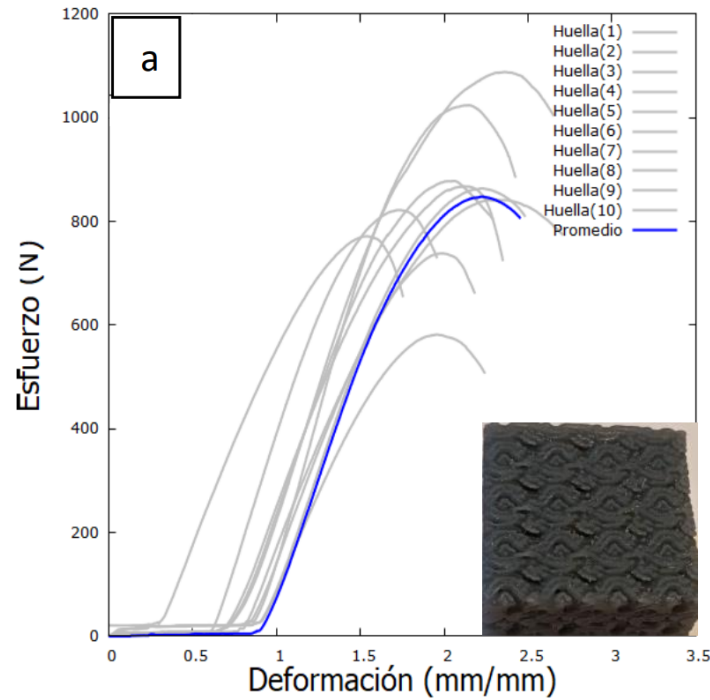


Figura 3.56: Diagrama esfuerzo deformación de la morfología de huella en dirección horizontal.

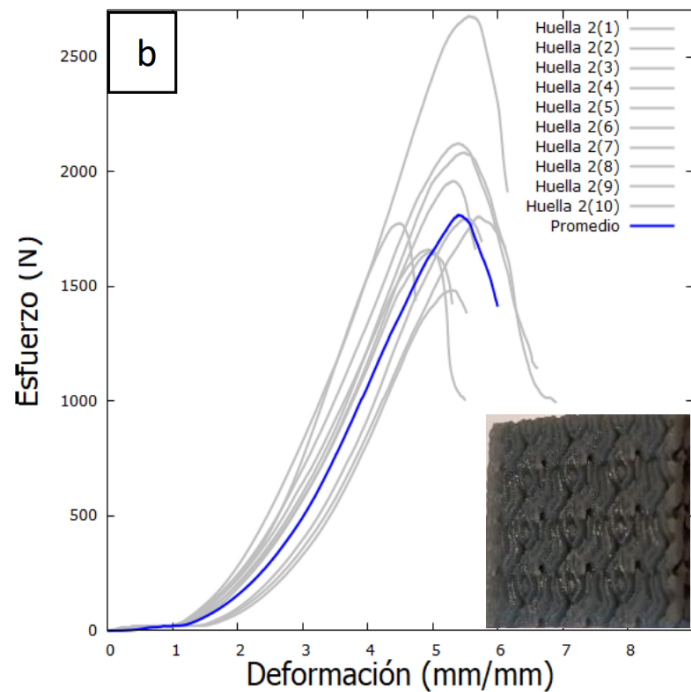


Figura 3.57: Diagrama esfuerzo deformación de la morfología de huella en dirección vertical.

fianza (IC) con 95 % de nivel de confianza para cada media, la media estará oscilando en ese intervalo. Para los 10 datos del caso “rombo” la media de R máx es de 881.2, en

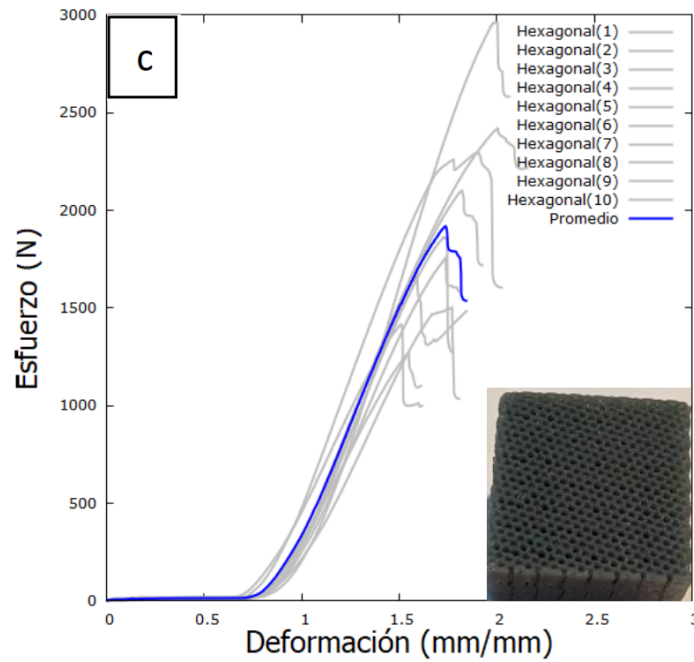


Figura 3.58: Diagrama esfuerzo deformación de la morfología hexagonal en dirección vertical.

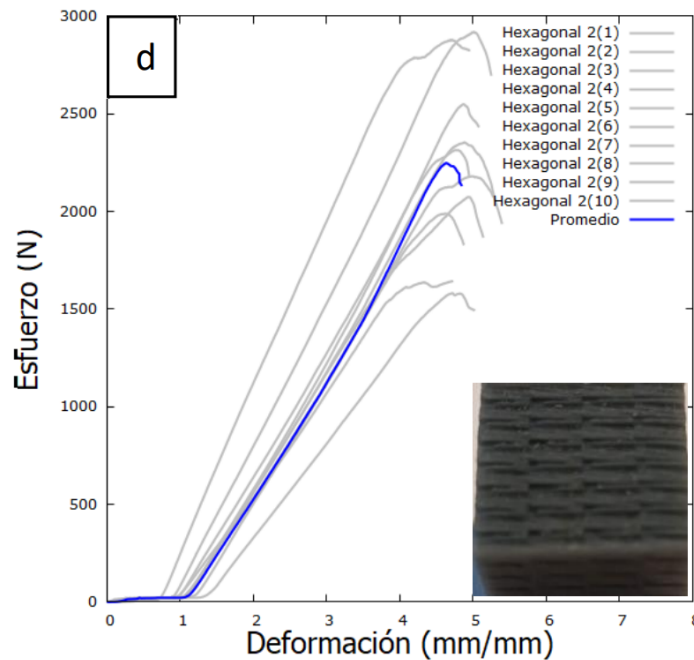


Figura 3.59: Diagrama esfuerzo deformación de la morfología hexagonal en dirección horizontal.

base a la media y la desviación estándar se calcula un IC para la media, indicando que la media puede oscilar en ese IC. Se observa en esta tabla que la media es diferente para cada morfología y la diferencia es significativa, excepto en los casos de las morfologías de rombo y huella.

El método de comparación de Tukey compara la resistencia de las morfologías en-

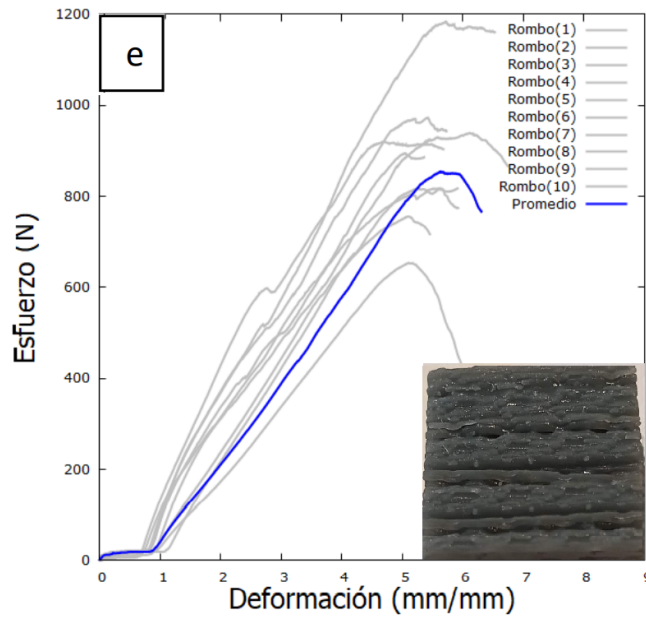


Figura 3.60: Diagrama esfuerzo deformación de la morfología de rombo.

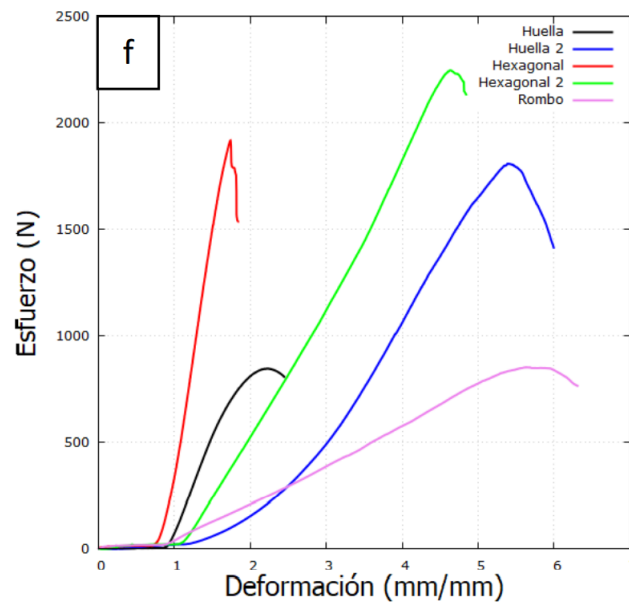


Figura 3.61: Diagrama de promedios de esfuerzo deformación de las morfologías de huella, huella2, hexagonal, hexagonal2 y rombo.

tre ellas. La tabla 3.15 de resumen muestra las medias ordenadas de mayor a menor y son agrupadas en 2, donde las medias que no comparten la letra son significativamente diferentes.

El gráfico de Tukey (fig. 3.62) muestra la comparación entre morfologías, mostrando una barra que indica la diferencia de las medias. Si un intervalo no contiene el valor de 0 las medias correspondientes son significativamente diferentes como en el caso de las comparaciones de hexagonal-rombo, hexagonal2-rombo, huella2- rombo, huella-hexagonal, huella-hexagonal2 y huella2-huella.

ANOVA					
Huella	Huella	Huella2	Huella2	Hexagonal	Hexagonal
E(N)	Rmáx(N)	E(N)	Rmáx(N)	E(N)	Rmáx(N)
680	868	654.7	1803	2564	1667.7
863	822	629	1793	1041.6	1270.8
903	1088.5	625	1482	2222	2297.8
696	878	612	1057.8	1136	1757.4
740	842	600	1648	2564	1417
720	864	750	2676.5	2250	2101
700	582	784	1774	2657	2962
990	1024.5	626.6	1659	2051	1500.8
696	738.7	667	2121	1500	2420.8
804	771.8	694.8	2082	1363	1862.7

Tabla 3.10: Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de diferentes morfologías (Parte 1).

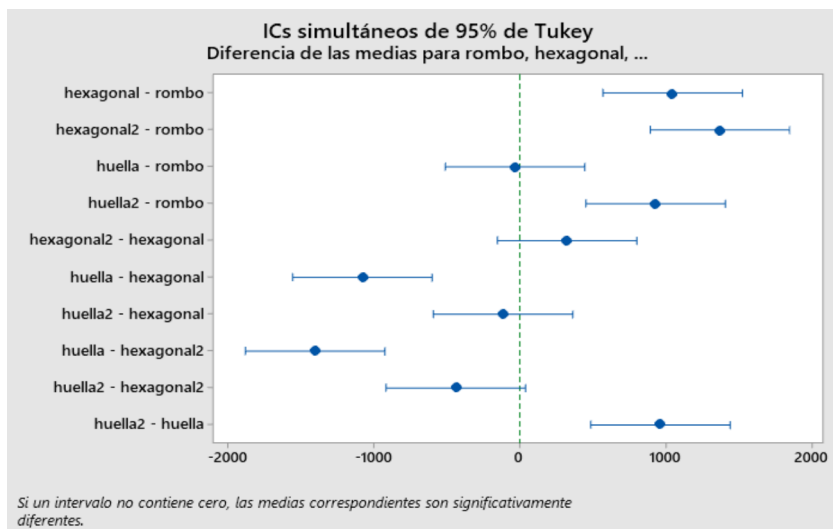


Figura 3.62: Diagrama de análisis de Tukey que compara entre pares.

La grafica con intervalos de confianza para la media es calculada con un 95 % de nivel de confianza fig. 3.63, mostrando la media y una barra que refleja el IC de esa media. Las barras que muestran traslape entre ellas pertenecen a los grupos cuya media no tiene diferencia significativa como en el caso de “hexagonal”, “hexagonal2” y “huella2”; también considera que no hay diferencia significativa entre “rombo” y “huella”.

La gráfica de valores individuales muestra los 10 datos para cada morfología con su respectiva media fig. 3.64a). El diagrama de caja muestra la media y la mediana de cada morfología, observando que la morfología “hexagonal2” tiene una media mayor con respecto a las demás morfologías fig. 3.64b), ya que esta morfología tiene mayor resistencia a la compresión.

Este análisis permite ver la correlación entre las propiedades del material, en este caso la resistencia a la compresión, según su morfología. Se puede concluir que el patrón

ANOVA			
Hexagonal2	Hexagonal2	Rombo	Rombo
E(N)	Rmáx(N)	E(N)	Rmáx(N)
617	2074	571	817
493.8	1582	444	819
555	1644	430	653.6
617	2354.3	488.8	895
403	2919	454.5	939.6
648	2549.5	504.7	920
617	2180	588	1183
802	2878	666.7	972.9
679	1989	533	756
679	1989	533	756

Tabla 3.11: Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de diferentes morfologías (Parte 2).

Tabla de valor F					
Fuente	GL	SC Ajust.	Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	4	16367026	4091756	29.1	0.00
Error	45	6326634	140592	-	-
Total	49	22693660	-	-	-

Tabla 3.12: Resultados de la comparación del análisis ANOVA unidireccional entre las morfologías.

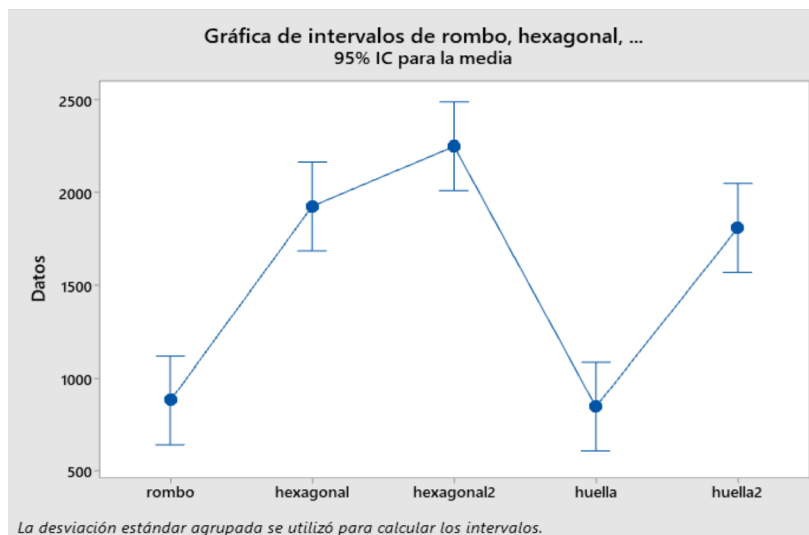


Figura 3.63: Intervalos de confianza para la media.

con morfología “hexagonal2”, en el cual se aplicó la fuerza perpendicular a los tubos hexagonales, muestra la mayor resistencia a la compresión y como se analiza en cada grafico se puede apreciar que las morfologías de “huella2”, donde la fuerza aplicada fue

Tabla de resumen			
S	R-Cuad.	R-cuad. (Ajust.)	R-cuad. (pred)
374.956	72.12 %	69.64 %	65.58 %

Tabla 3.13: Resumen del modelo.

Análisis de Tukey				
Factor	N	Media	Desv.Est.	IC de 95 %
rombo	10	881.2	141.8	(642.3, 1120)
hexagonal	10	1926	522	(1687, 2165)
hexagonal2	10	2249	455	(2010, 2487)
huella	10	848	141.3	(609.2, 1086.9)
huella2	10	1810	428	(1571, 2049)

Tabla 3.14: Resultados de las comparaciones de análisis de Tukey entre las diferentes morfologías.

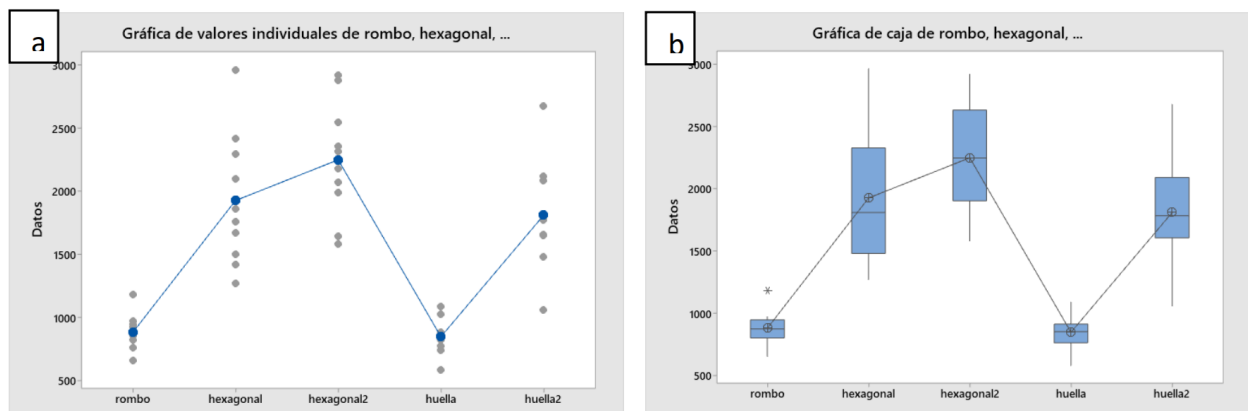


Figura 3.64: a) Análisis estadístico de diagrama de puntos de las propiedades mecánicas, b) análisis estadístico de diagrama de cajas de las propiedades mecánicas.

con la morfología vertical, y “hexagonal”, con la fuerza aplicada en paralelo a los tubos hexagonales, no presentan diferencia significativa en cuanto a esta propiedad mecánica. Los resultados concuerdan con lo esperado debido a que el ordenamiento de los poros interconectados determinará la resistencia que pueda tener su estructura. Es importante señalar que no se cambia el material de impresión utilizado, el cual fue resina estándar, si no la forma en la que se extruye, es decir cómo se construye el material, con la finalidad de observar como afectan las propiedades de resistencia mecánica en un determinado material. Las propiedades mecánicas se pueden optimizar mediante la regulación de los parámetros de impresión, se pueden fabricar y adoptar estructuras con geometría compleja con una cierta resistencia.

Tabla de medias			
Factor	N	Media	Agrupación
hexagonal2	10	2249	A
hexagonal	10	1926	A
huella2	10	1810	A
rombo	10	881.2	B
huella	10	848	B

Tabla 3.15: Agrupa información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95 %.

3.9. Patrones impresos con TPU y sus pruebas mecánicas

Se eligieron 3 morfologías para la impresión con filamento poliuretano termoplástico (TPU), estas morfologías se eligieron por su estructura con porosidad uniforme y se realizaron a 2 escalas al 25 % y al 12.5 % del tamaño real que es 128 mm por lado. Se muestran las escalas en las figs. 3.65 y 3.66. Se caracterizó por microscopía óptica, lo cual se muestra en la fig. 3.67 donde se observa la morfología de huella con poros de $100 \mu\text{m}$, en la fig. 3.68 se muestra la morfología nodular con poros de $170 \mu\text{m}$ y en la fig. 3.69 se muestra la morfología de rombo con tamaño de poro de $290 \mu\text{m}$.

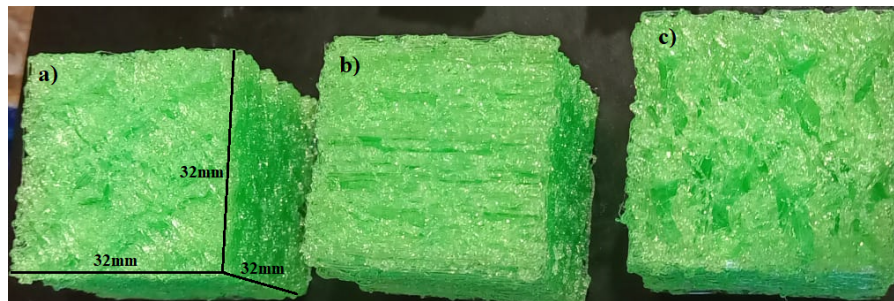


Figura 3.65: Impresiones con TPU a escala del 25 % de las morfologías a) huella, b) rombo y c) nodular.

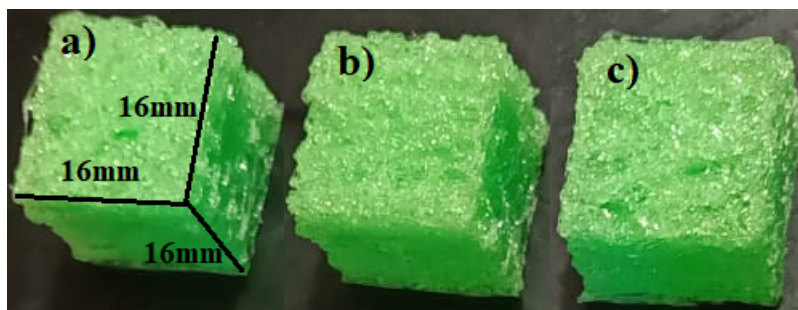


Figura 3.66: Impresiones con TPU a escala del 12.5 % de las morfologías a) huella, b) rombo y c) nodular.

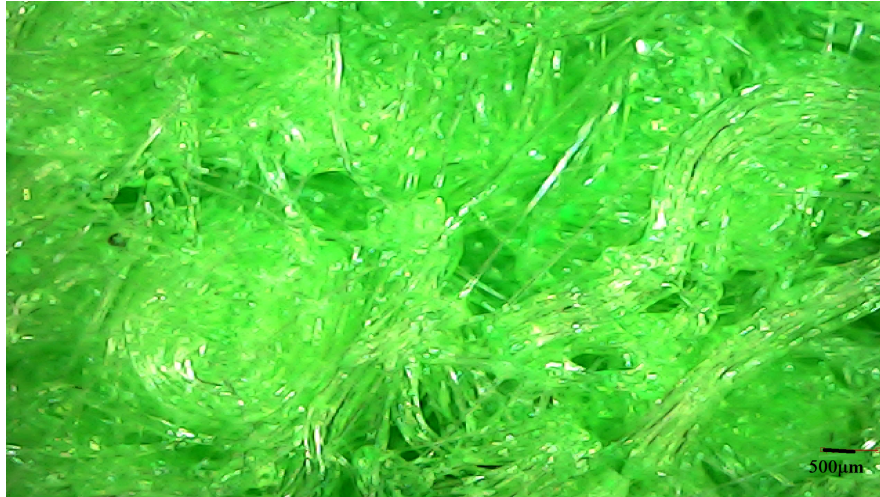


Figura 3.67: Micrografía de la impresión con TPU de la morfología de huella a escala del 25 %.

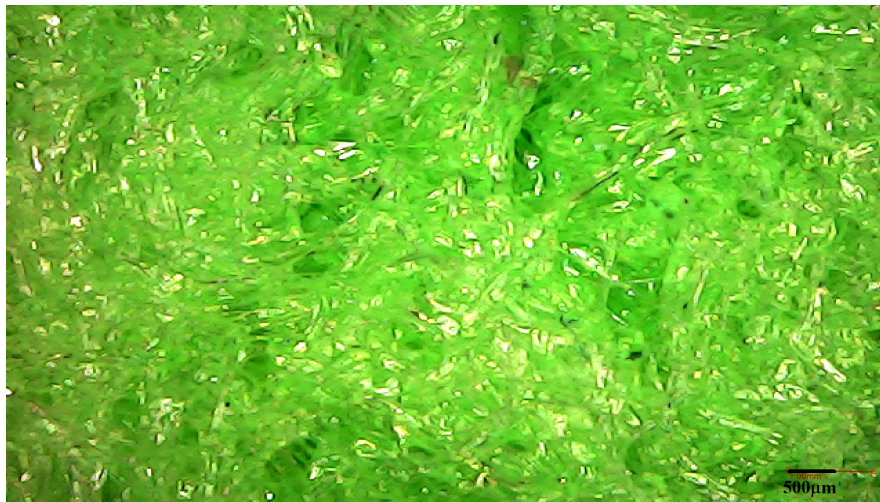


Figura 3.68: Micrografía de la impresión con TPU de la morfología nodular a escala del 25 %.

Se realiza las pruebas de compresión a las probetas impresas con TPU para medir su resistencia a la compresión, obteniendo los resultados observados en la fig. 3.70. Se observa que los materiales no tienen punto de ruptura ya que regresan a su forma debido al material de impresión y a la morfología con la que fue impreso. Las pruebas de compresión realizadas a los materiales impresos con TPU muestran que gracias a las propiedades de este material como: alta resistencia a los impactos y buena resistencia a la rotura por alargamiento, los materiales impresos no presentan un punto de ruptura, si no regresan a su forma original asemejando a una esponja. Lo cual da pie a otro proyecto para diseñar y generar “materiales inteligentes”, con memoria de forma.

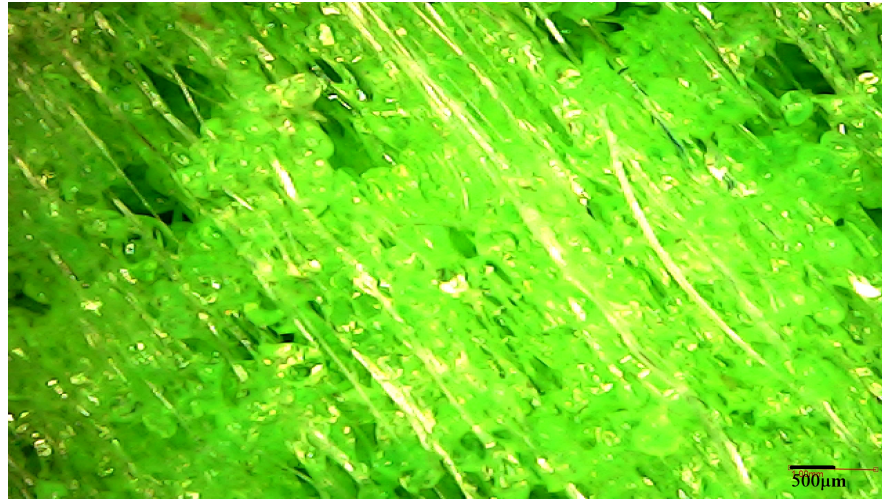


Figura 3.69: Micrografía de la impresión con TPU de la morfología de rombo a escala del 25 %.

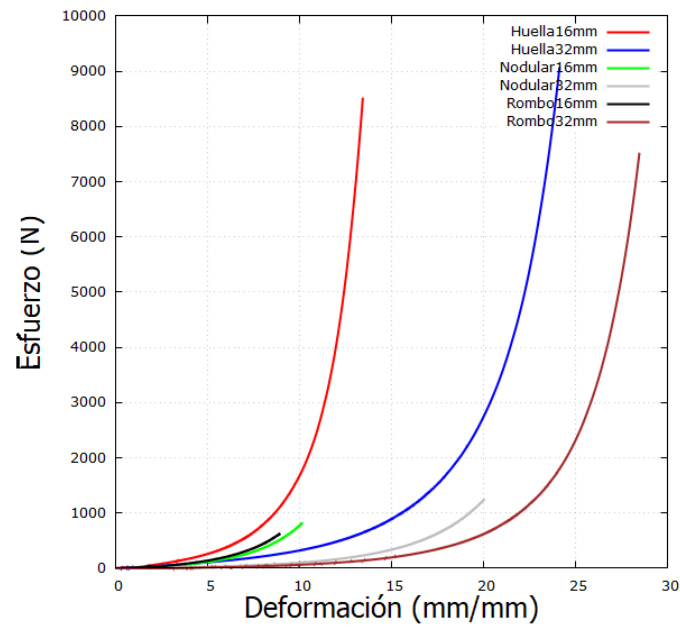


Figura 3.70: Diagrama de esfuerzo deformación de las probetas impresas con TPU.

3.10. Caracterización de agua de lluvia

Se realizaron las caracterizaciones de las partículas de agua de lluvia que se recolectó en diferentes días durante la temporada de lluvia del año 2021, es decir cada muestra observada en las figs. 3.73a) a 3.77a) pertenecen a un día de recolección de agua, esta recolección se lleva a cabo con un dispositivo adaptado para este fin, en la fig. 3.71 se presenta el diagrama que describe el recolector de agua de lluvia.

Esta prueba permite continuar con el análisis de la aplicación de los materiales poliméricos porosos, con la cual encontró el tamaño de poro necesario para aplicarlos en un filtro de agua de lluvia, tamaño de poro micrométrico, la filtración de agua de lluvia se realiza con papel filtro colocado en el dispositivo de filtración (fig. 3.72), posteriormente se caracterizan mediante SEM para abarcar todos los tamaños de partículas encontradas en el agua de lluvia. El tamaño de partículas obtenido en estas pruebas es analizado en los histogramas de frecuencia mostrados en las figs. 3.73b) a 3.77b), el análisis de los datos fueron realizados en excel con lo recopilado en las mediciones de tamaño de partícula de las micrografías, el polígono de frecuencias (línea naranja) mostrado en las figs. 3.73b) a 3.77b) representa la unión de cada punto medio de las barras o rangos continuos de datos, donde se puede observar la variación de los mismos. Esto determina que existen partículas de tamaño micrométrico que pueden ser retenidas con el medio poroso en el orden de 6 a 10 μm .

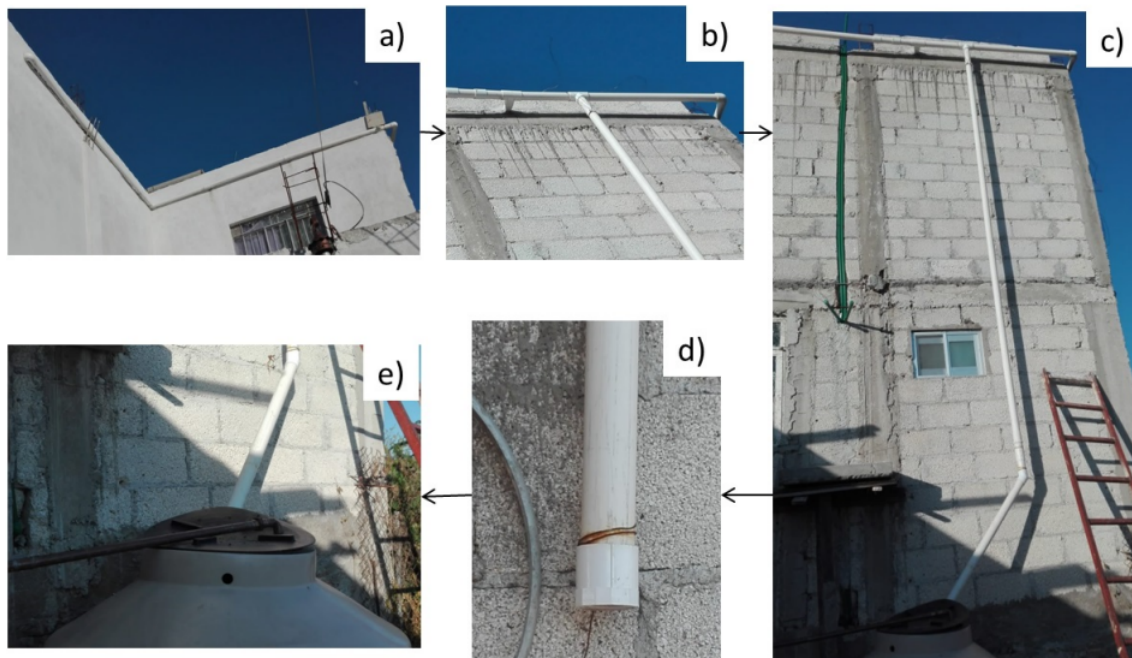


Figura 3.71: Diagrama que describe el recolector de agua de lluvia.

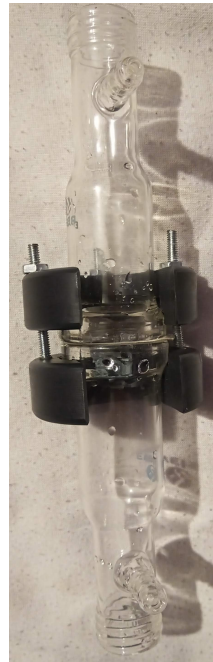


Figura 3.72: Dispositivo de filtración con papel filtro colocado como medio de filtración.

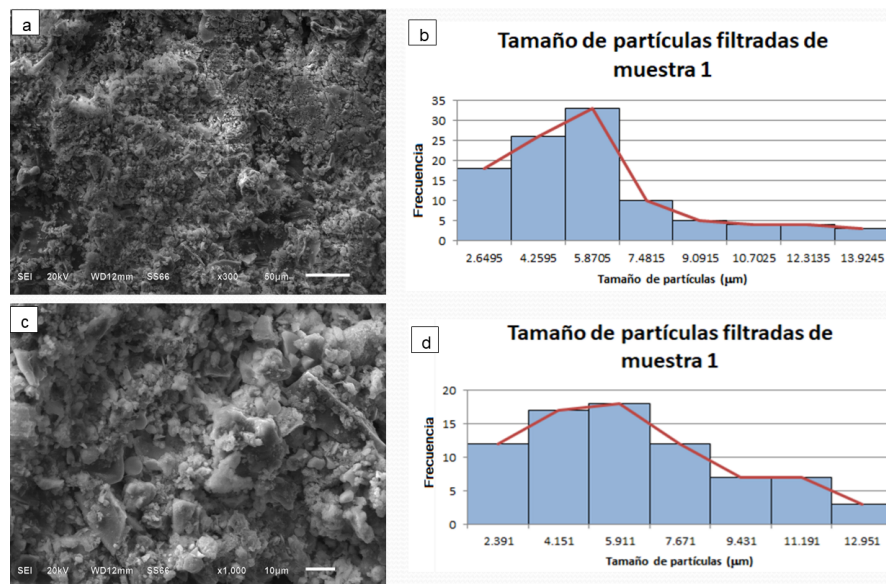


Figura 3.73: Micrografías SEM de muestra 1 con aumento de a) 300X, c) 1000X, b) y d) histograma de cada micrografía.

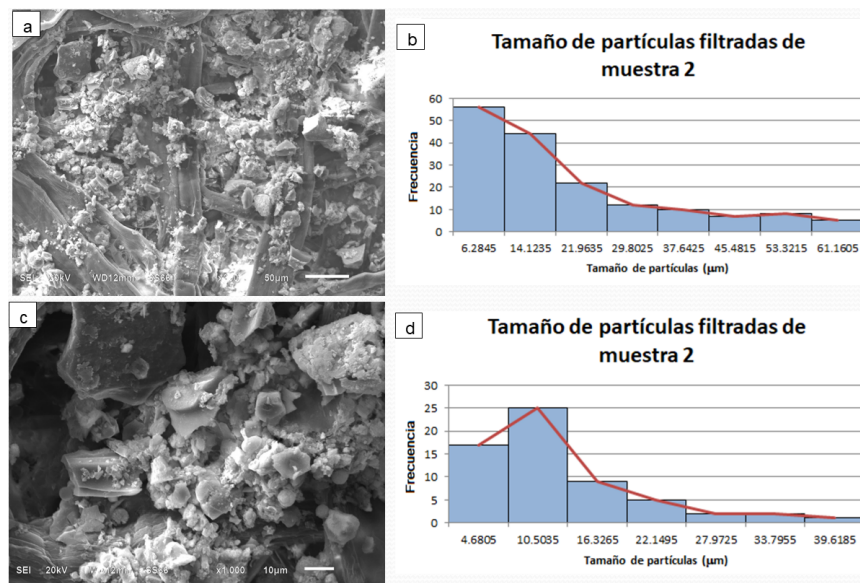


Figura 3.74: Micrografías SEM de muestra 2 con aumento de a) 300X, c) 1000X, b) y d) histograma de cada micrografía.

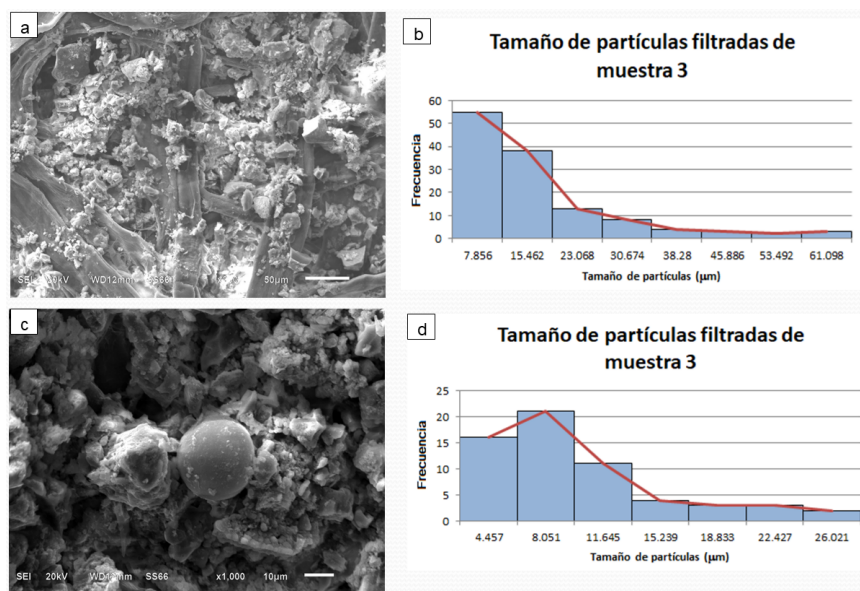


Figura 3.75: Micrografías SEM de muestra 3 con aumento de a) 300X, c) 1000X, b) y d) histograma de cada micrografía.

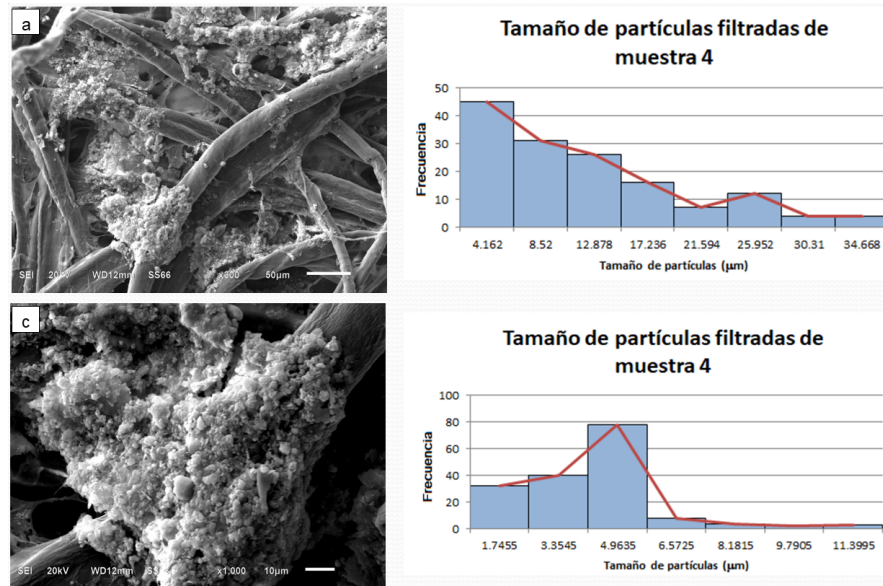


Figura 3.76: Micrografías SEM de muestra 4 con aumento de a) 300X, c) 1000X, b) y d) histograma de cada micrografía.

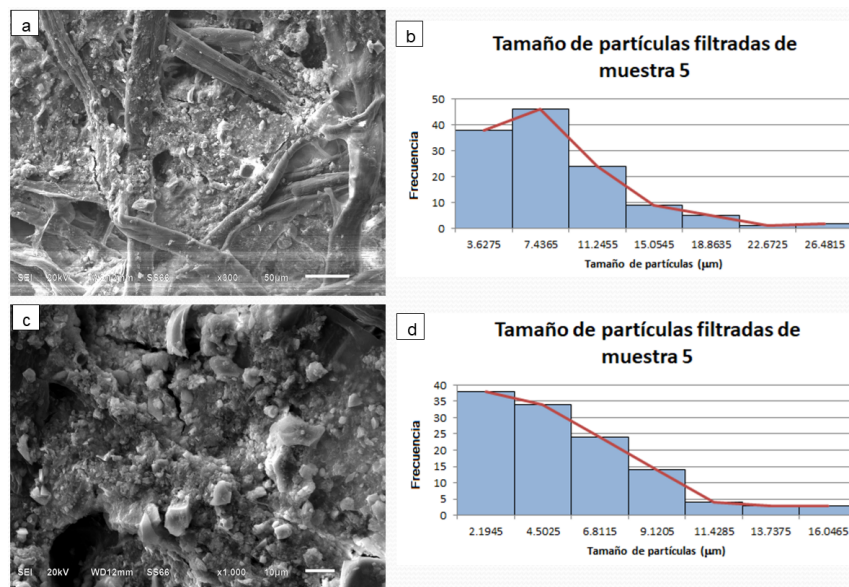


Figura 3.77: Micrografías SEM de muestra 5 con aumento de a) 300X, c) 1000X, b) y d) histograma de cada micrografía.

Capítulo 4

Conclusiones

Después de analizar los resultados obtenidos de la caracterización térmica, morfológica, microscópica y mecánica, se obtienen las siguientes conclusiones:

1. En el modelo de mezclas ternarias de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg, la incorporación del parámetro σ relacionado con la tensión superficial, al agregar una tercera dimensión (3D), tiene gran efecto para generar nuevas morfologías a diferencia de los modelos 2D anteriores, por lo tanto el modelo presentado tiene un impacto mayor debido a las transiciones de fase que se obtienen.
2. El modelo permite obtener una variedad de morfologías clásicas (fases lamerales, hexagonales y esféricas) y complejas (giroide asimétrica, lamelar perforada y cúbica bicontinua) que presentan las mezclas de polímeros y copolímeros de bloque, dibloque y tribloque, por lo que es un modelo más general y completo en comparación con otros modelos mencionados en este trabajo.
3. Se observan diferentes transiciones de fase en los patrones 3D del modelo donde sin necesidad de un cambio de parámetros (“quench”) se observan transiciones de fase de laberintos a fase lamelar, fase de puntos y rayas a fase lamelar, fase pseudocúbica a fase lamelar, segregación de fase tubular a fase lamelar-tubular para el campo ϕ y fase tubular-rombo a fase lamelar-tubular para el campo ψ .
4. Se realiza la generalización del método de procesamiento de materiales poliméricos porosos llamado “proceso de diseño matemático y de manufactura asistida por impresión 3D (MDP-3DPAM)” mediante el modelo de las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau conservada y Swift-Hohenberg, con el cual se obtiene una distribución de poro y microestructura moduladas por los parámetros del software. Este método permite la generación de materiales de forma sencilla, económica y eficiente mediante la impresión 3D.
5. La solución numérica conduce a la formación de patrones 3D cuya dinámica está caracterizada por el factor de estructura, cuyos picos bien definidos reflejan morfologías cristalinas y vítreas. De esta forma, cada pico describe el comportamiento de la dinámica al formar una variedad de estructuras morfológicas, las cuales son analizadas con el factor de estructura, y su ley de crecimiento es una herramienta

útil para analizar el comportamiento de la estructura en el tiempo y confirmar qué parámetro de orden dinámico reproduce la ley típica de crecimiento $L(t)t^Z$ donde $Z = 1/3$ o $Z = 1/2$, pero en otros casos tienen una dinámica lenta o congelada modulada por el parámetro de orden no conservado.

6. Teóricamente se observó que se podían generar estructuras porosas y posteriormente se probó, se rediseño y se obtuvieron, mediante la impresión 3D, los materiales porosos, se prueban como medios de filtración, comprobando que sí sirven para este fin por lo tanto se dijo que son “potencialmente” utilizables con agua de lluvia, ya que no se comprobó.
7. De los materiales obtenidos se determina numéricamente la densidad y con esto se obtiene el porcentaje de porosidad para la visualización de las morfologías y su posterior aplicación. La técnica por impresión 3D permite la reproducción exitosa de las morfologías complejas con diferentes materiales poliméricos como PLA, TPU y resinas comerciales.
8. El poliuretano termoplástico (TPU) es un material con gran potencial para ser explorado más a fondo, ya que presenta gran resistencia a la compresión, lo cual ocasionó que no llegaran a fracturarse los patrones impresos con morfologías de huella, rombo y nodular. Este comportamiento es el comportamiento típico de un material inteligente con memoria de forma.
9. La caracterización de los materiales poliméricos porosos son una herramienta esencial para el análisis de los materiales e identificar las propiedades óptimas para aplicaciones específicas. Estas técnicas son el primer paso para optimizar el diseño de los materiales, mejorando la comprensión de su estructura y composición, por lo que se desarrollaron materiales a base de TPU más resistentes.
10. Las morfologías con mayor resistencia a la compresión son la hexagonal en su forma horizontal y vertical y en la morfología de huella, lo cual se definió en el análisis ANOVA al no haber diferencia significativa entre ellos.
11. Los resultados son prometedores para una potencial aplicación de filtrado de agua pluvial, la obtención del filtro es motivo de estudios futuros.

Capítulo 5

Apéndice A

La transformada de Fourier es una ecuación integral que contiene un Kernel (núcleo de la transformada), puede resolver ecuaciones diferenciales no lineales de orden mayor transformándolas a ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales se pueden resolver numéricamente, su notación es $\mathbf{F}(f)$, ésta toma la función f y la multiplica por su Kernel trasladándolo al espacio de Fourier (espacio complejo) donde la ecuación diferencial parcial (EDP) se transforma en una ecuación diferencial ordinaria (EDO), la transformada inversa toma la función en el espacio de Fourier, la multiplica por el Kernel pero con signo contrario, la integra y la regresa a su espacio inicial. La función que define la transformada de Fourier se muestra en la ecuación (5.1), cuyo dominio está en los números reales y su codominio está en los números complejos (espacio de Fourier), siendo r una señal espacial.

$$\mathbf{F}(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(r, t) e^{2\pi i \xi r} dr \quad (5.1)$$

En este trabajo se aplican las propiedades de la transformada de Fourier para transformar las EDP a EDO, la propiedad principal es que la transformada es lineal por lo que se distribuye para cada término de la suma y la constante sale de la transformada, se expresa en la ecuación (5.2).

$$\mathbf{F}\{a \cdot f + b \cdot g\} = a\tilde{F}\{f\} + b\tilde{F}\{g\} \quad (5.2)$$

Otra propiedad importante para transformar EDP a EDO es que al aplicar la transformada de Fourier a la derivada de una función aparece un escalar que vive en el espacio de Fourier pero desaparece la derivada, resultando la transformada de la función multiplicada por un escalar de Fourier denotado por $(2\pi i \xi)$, considerando como el espacio de Fourier a ξ se muestra en la ecuación (5.3). En el caso del Laplaciano se aplica dos veces y aparecerá dos veces la constante para transformar el Laplaciano.

$$\mathbf{F}\{f'\}(\xi) = 2\pi i \xi \cdot F\{f\}(\xi) \quad (5.3)$$

Las propiedades mencionadas anteriormente se utilizan para resolver las ecuaciones del modelo, mostradas a continuación:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \{-\alpha \phi + \phi^3 - \nabla^2 \phi + \epsilon \phi \psi + \sigma \nabla^2 \psi\}, \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = H - \gamma \psi - \lambda \psi - 2\lambda \nabla^2 \psi - \lambda \nabla^4 \psi - \frac{\epsilon}{2} \phi^2 + g\psi^2 - \psi^3 + \sigma \nabla^2 \phi. \quad (5.5)$$

se trasladan al espacio de Fourier:

$$\frac{d\tilde{\phi}}{dt} = -M_\phi q^2 \left[(\sigma + q^2) \tilde{\phi}(\vec{q}, t) - \sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t) + \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t) \right] + \delta(\vec{q}) \quad (5.6)$$

$$\frac{d\tilde{\psi}}{dt} = M_\psi \left\{ [(-\gamma - \lambda(1 - q^2)^2) \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \sigma q^2 \tilde{\phi} - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t) + g\tilde{\psi}^2 - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t)] \right\} + \delta(\vec{q}) \quad (5.7)$$

se reordenan las ecuaciones y resulta lo siguiente:

$$\frac{d\tilde{\phi}}{dt} + M_\phi q^2 \left[(\sigma + q^2) \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \right] = M_\phi q^2 \left[\sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t) + \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t) \right] + \delta(\vec{q}), \quad (5.8)$$

$$\frac{d\tilde{\psi}}{dt} + M_\psi \left[(\gamma + \lambda(1 - q^2)^2) \tilde{\psi}(\vec{q}, t) \right] = M_\psi \left[\sigma q^2 \tilde{\phi} - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t) + g\tilde{\psi}^2 - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t) \right] + \delta(\vec{q}) \quad (5.9)$$

Las ecuaciones pueden ser aproximadas numéricamente proponiendo un factor integrante adecuado $e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t}$ y $e^{M_\psi\{-\gamma-\lambda(1-q^2)^2\}t}$ respectivamente para cada una de las ecuaciones del modelo. Multiplicando por su factor integral, las ecuaciones reordenadas son expresadas como se muestra a continuación:

$$\int d \left[\tilde{\phi} e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} \right] \approx \int e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} M_\phi q^2 \left[\sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t) + \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t) \right] dt + \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} \delta(\vec{q}) dt, \quad (5.10)$$

$$\int d \left[\tilde{\psi} e^{M_\psi(\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \right] \approx \int e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} M_\psi \left[-\sigma q^2 \tilde{\phi} - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t) + g\tilde{\psi}^2 - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t) \right] dt + \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \delta(\vec{q}) dt. \quad (5.11)$$

simplificando las ecuaciones anteriores se obtienen:

$$\begin{aligned} & \tilde{\phi} e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} \Big|_{t_0}^t \\ & \approx \int_{t_0}^t e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} M_\phi q^2 \left\{ \sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t) + \epsilon \tilde{\phi} \tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t) \right\} dt \\ & \quad + \int_{t_0}^t e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)t} \delta(\vec{q}) dt, \quad (5.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi} e^{M_\psi(-\gamma-\lambda\{1-q^2\}^2)t} \Big|_{t_0}^t &\approx \int_{t_0}^t e^{M_\psi(-\gamma-\lambda\{1-q^2\}^2)t} M_\psi \{ -\sigma q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}, t) - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t) \\ &+ g \tilde{\psi}^2(\vec{q}, t) - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t) \} dt + \int_{t_0}^t e^{M_\psi(-\gamma-\lambda\{1-q^2\}^2)t} \delta(\vec{q}) dt. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Aproximando la derivada por un paso de tiempo $t - t_0 \approx \Delta t \ll 1$ y tomando los términos de primer orden en las series de Taylor:

$$\tilde{\phi}^M(\vec{q}, t) \approx \tilde{\phi}^M(\vec{q}, t_0) + \frac{\tilde{\phi}^M(\vec{q}, t) - \tilde{\phi}^M(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} (t - t_0), \quad M = 1, 2, 3 \quad (5.14)$$

$$\tilde{\psi}^M(\vec{q}, t) \approx \tilde{\psi}^M(\vec{q}, t_0) + \frac{\tilde{\psi}^M(\vec{q}, t) - \tilde{\psi}^M(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} (t - t_0), \quad M = 1, 2, 3 \quad (5.15)$$

$$\tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t) \approx \tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) + \frac{\tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t) - \tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} (t - t_0), \quad (5.16)$$

Sustituyendo las series de Taylor en las ecuaciones (5.12) y (5.13), evaluando los límites de integración resulta lo siguiente:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) e^{M_\phi q^2(\alpha + q^2)(t_0 + \Delta t)} &\approx \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0) e^{M_\phi q^2(\alpha + q^2)t_0} + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} e^{M_\phi q^2(\alpha + q^2)t} M_p \text{hi} q^2 \{ \tilde{N}(\vec{q}, t_0) \\ &+ \delta(\vec{q}) \} dt + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} (t - t_0) e^{M_\phi q^2(\alpha + q^2)t} M_\phi q^2 \frac{\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{N}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} dt, \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)(t_0 + \Delta t)} &\approx \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t_0} \\ - \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} (t - t_0) e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \tilde{M}(\vec{q}, t_0) dt &- \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} (t - t_0) e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} \left[\tilde{M}(\vec{q}, t_0) + \delta(\vec{q}) \right] dt \\ + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} (t - t_0) e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)t} &\frac{\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{M}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t} dt, \end{aligned} \quad (5.18)$$

donde:

$$\tilde{N}(\vec{q}, t_0) = \sigma q^2 \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) + \epsilon \tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t_0), \quad (5.19)$$

$$\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) = \sigma \tilde{\psi}(\vec{q}, t_0) + \epsilon \tilde{\phi}\tilde{\psi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t) \quad (5.20)$$

y

$$\tilde{M}(\vec{q}, t_0) = -\sigma q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0) - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t_0) + g \tilde{\psi}^2(\vec{q}, t_0) - \tilde{\phi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t), \quad (5.21)$$

$$\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) = -\sigma q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \frac{\epsilon}{2} \tilde{\phi}^2(\vec{q}, t_0 + \Delta t) + g \tilde{\psi}^2(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{\psi}^3(\vec{q}, t_0 + \Delta t). \quad (5.22)$$

Resolviendo las integrales y simplificando:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \approx & \tilde{\phi}(\vec{q}, t_0)e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)\Delta t} + C_1(q, \alpha, \sigma, t_0)M_\phi q^2[\tilde{N}(\vec{q}, t_0) + \delta(\vec{q})] \\ & + C_2(q, \alpha, \sigma, t_0)M_\phi q^2 \frac{\tilde{N}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{N}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\tilde{\psi}(\vec{q}, t) \approx D_1(q, \gamma, \lambda, t_0)M_\psi q^2[\tilde{M}(\vec{q}, t_0) + \delta(\vec{q})] + D_2(q, \gamma, \lambda, t_0)M_\psi \frac{\tilde{M}(\vec{q}, t_0 + \Delta t) - \tilde{M}(\vec{q}, t_0)}{\Delta t}, \quad (5.24)$$

donde

$$C_1(q, \alpha, \sigma, t_0) = \frac{1 - e^{M_\phi q^2(\alpha+q^2)\Delta t}}{M_\phi q^2(\alpha + q^2)}, \quad (5.25)$$

$$C_2(q, \alpha, \sigma, t_0) = \frac{[e^{-M_\phi q^2(\alpha+q^2)\Delta t} + (M_\phi q^2(\alpha+q^2)\Delta t - 1)]}{[M_\phi q^2(\alpha + q^2)]^2}, \quad (5.26)$$

$$D_1(q, \gamma, \lambda, t_0) = \frac{1 - e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)\Delta t}}{M_\psi(-\gamma - \lambda[1 - q^2]^2)}, \quad (5.27)$$

$$D_2(q, \gamma, \lambda, t_0) = \frac{[e^{M_\psi(-\gamma-\lambda[1-q^2]^2)\Delta t} + (M_\psi(-\gamma - \lambda[1 - q^2]^2)\Delta t - 1)]}{[M_\psi(-\gamma - \lambda[1 - q^2]^2)]^2}. \quad (5.28)$$

Capítulo 6

Apéndice B

6.1. Filtración con materiales poliméricos porosos

Se realizó una prueba de filtrado para observar el tamaño de partículas que pasan o no por los medios porosos. Para esta determinación se utilizó una solución monodispersa de pequeñas esferas de tamaño similar que miden al rededor de $2.4 \mu\text{m}$, lo cual se hizo pasar por los medios porosos, utilizando un dispositivo de filtración presentado en la fig. 6.9. Del total de la solución de las partículas esféricas se tomaron 10 muestras conteniendo cada muestra 40 mL de solución con 1.88 % de sólidos, se hicieron pasar por el dispositivo de filtración, utilizando cada uno de los medios porosos generados por impresión 3D con las morfologías mostradas en las figs. 6.1 a 6.8.

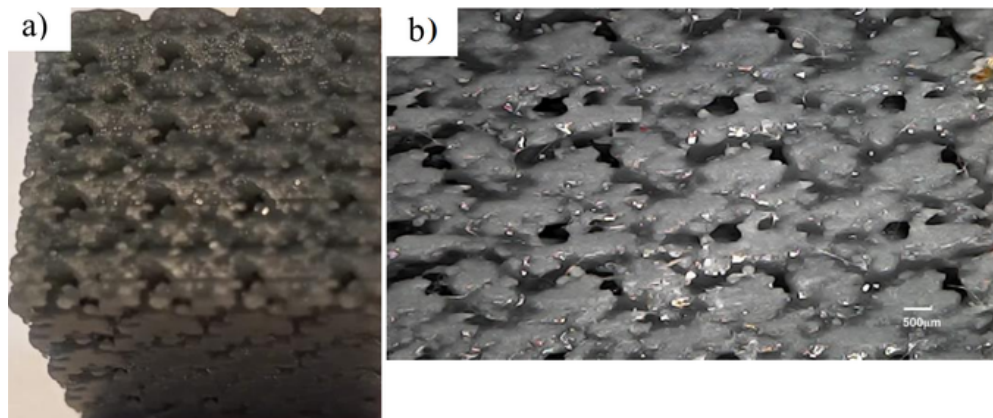


Figura 6.1: a) Medio poroso con fase cúbica del campo ϕ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

En la tabla 6.1 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de las partículas que se filtraron en cada una de las morfologías seleccionadas para la prueba. Se comprueba que hay retención de las partículas monodispersas. Para realizar la limpieza de los materiales poliméricos porosos, puede hacerse pasar agua caliente ($50-60 \text{ }^\circ\text{C}$) por el filtro o remover el material poroso y sumergirlo en agua caliente, lo cual expandirá los poros para que fluyan las partículas retenidas internamente, y al enfriarse regresa a su forma original.

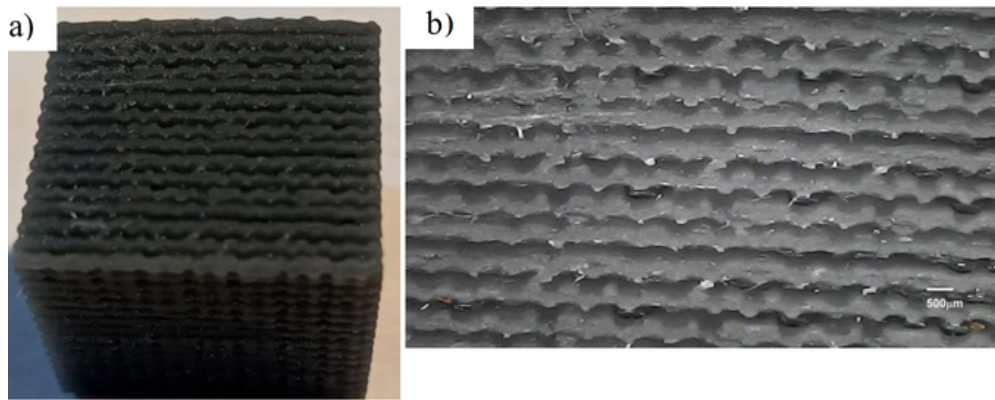


Figura 6.2: a) Medio poroso con fase cúbica del campo ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

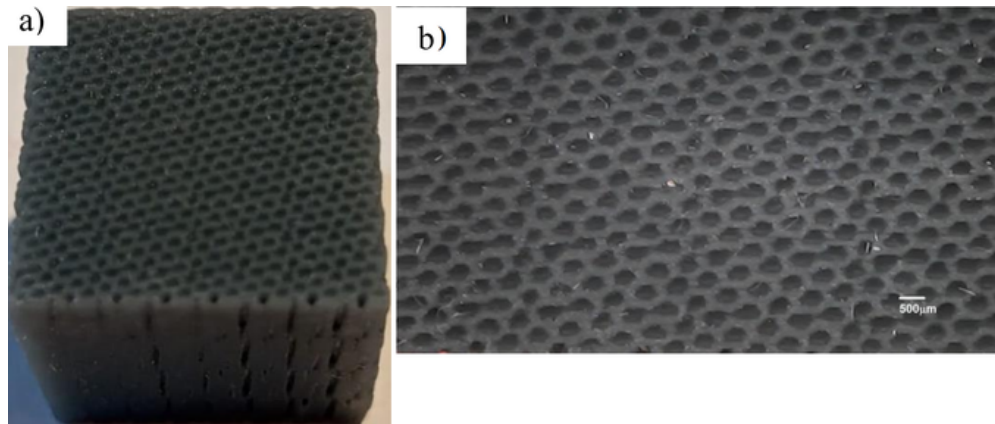


Figura 6.3: a) Medio poroso con fase hexagonal de la suma de los campos ϕ y ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

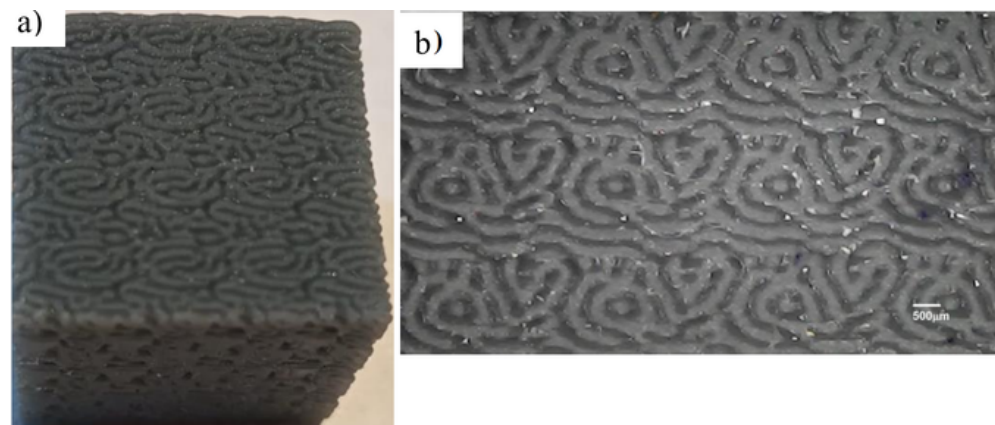


Figura 6.4: a) Medio poroso con fase de laberintos del campo ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

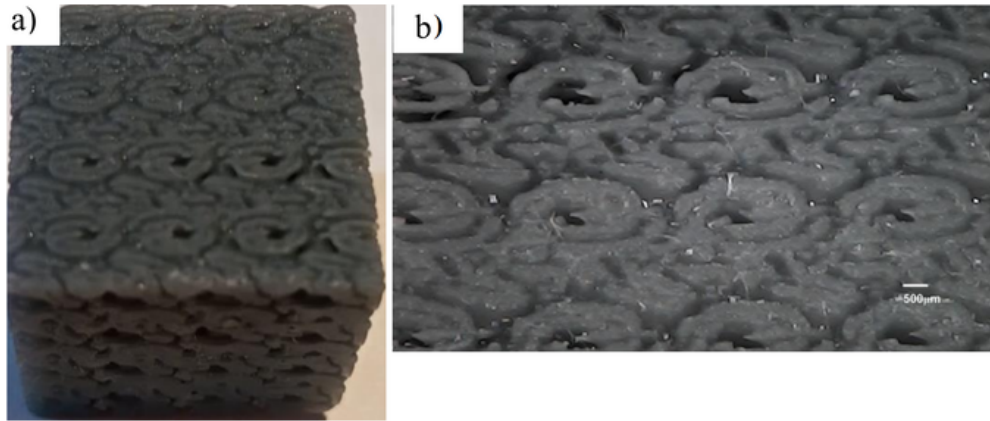


Figura 6.5: a) Medio poroso con fase de laberintos de la suma de los campos ϕ y ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

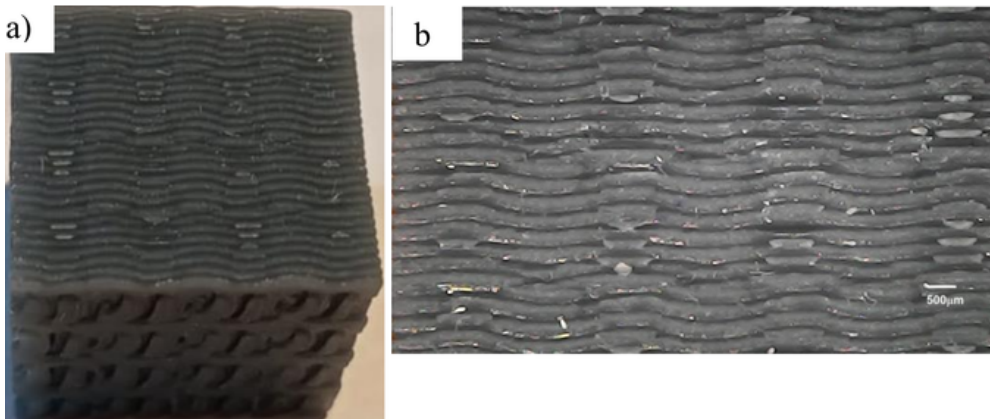


Figura 6.6: a) Medio poroso con fase de laberintos de la suma de los campos ϕ y ψ a un tiempo adimensional $t=50000$, b) micrografía del medio poroso.

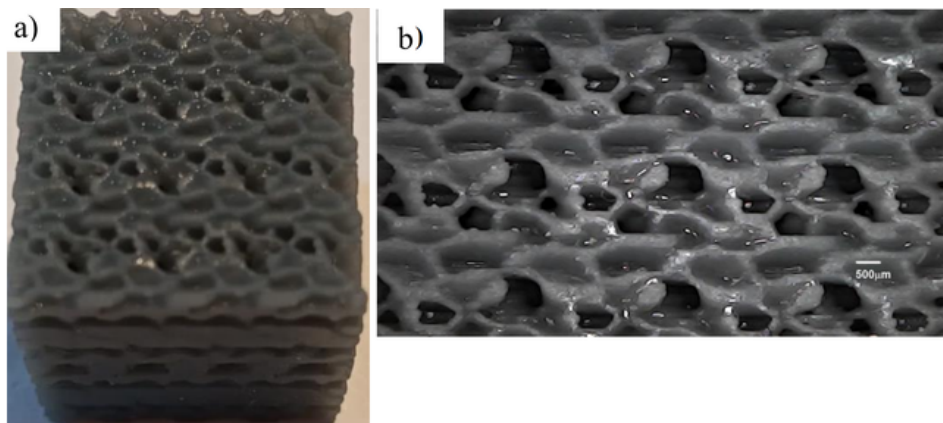


Figura 6.7: a) Medio poroso con fase nodular de la suma de los campos ϕ y ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

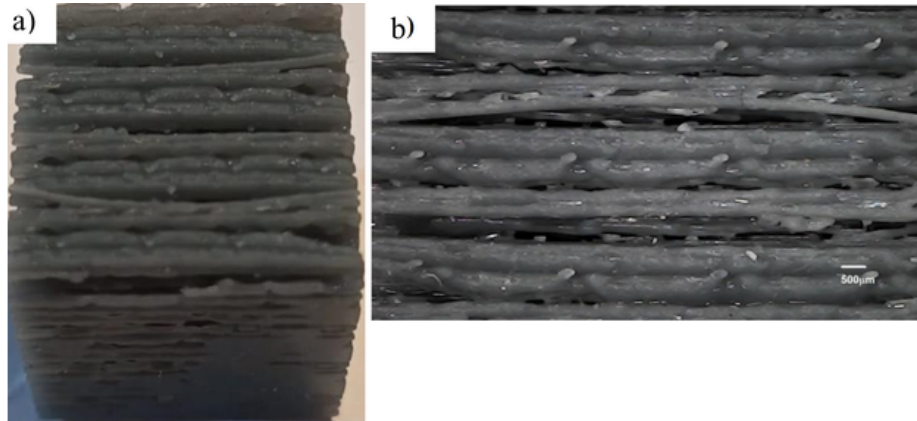


Figura 6.8: a) Medio poroso con fase de rombos de la suma de los campos ϕ y ψ a un tiempo adimensional $t=1000$, b) micrografía del medio poroso.

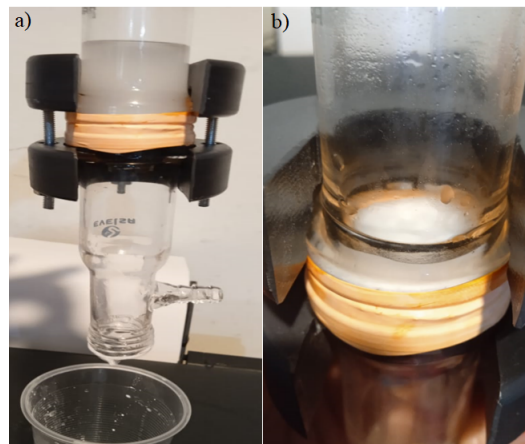


Figura 6.9: a) Dispositivo de filtración, en la parte intermedia se coloca el medio poroso, b) partículas retenidas por el medio poroso dentro del dispositivo.

Cantidad de partículas de solución control filtradas (g)		
Morfología	Partículas en medio poroso	Partículas monodispersas filtradas
Cúbica (ϕ)	0.09	0.9728
Cúbica (ψ)	0.9664	0.0932
Cúbica ($\phi + \psi$)	0.9135	0.1423
Hexagonal ($\phi + \psi$)	0.9915	0.0665
Laberintos (ψ) $t = 1000$	0.9531	0.0978
Laberintos ($\phi + \psi$) $t = 1000$	1.0054	0.0473
Laberintos ($\phi + \psi$) $t = 10,000$	0.9569	0.0971
Laberintos ($\phi + \psi$) $t = 50,000$	0.1299	0.9234
Nodular ($\phi + \psi$)	0.9401	0.1176
Rombos ($\phi + \psi$)	0.9399	0.1198

Tabla 6.1: Mediciones de las partículas monodispersas retenidas por el medio poroso con las diversas morfologías.

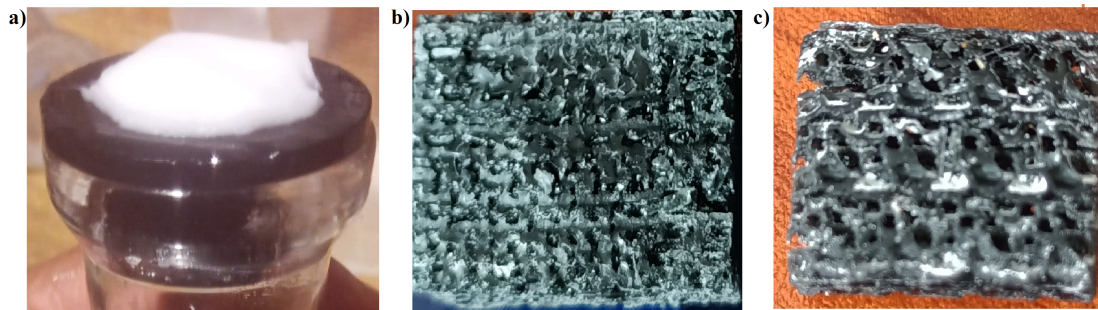


Figura 6.10: a) Material poroso en el dispositivo de filtración con partículas monodispersas retenidas en la superficie, b) material poroso con morfología cúbica partido a la mitad con las partículas monodispersas retenidas en su interior y c) material poroso con morfología nodular partido a la mitad para observar las partículas retenidas internamente.

En la fig. 6.10a) se muestra el patrón utilizado como medio filtrante en el dispositivo de filtración, con las partículas retenidas en la superficie después del filtrado, en la fig. 6.10b) se aprecia el patrón con morfología cúbica, se cortó a la mitad para observar las partículas retenidas internamente, en la fig. 6.10c) se encuentra el patrón con morfología nodular partido a la mitad para observar las partículas retenidas internamente. En este punto es importante la tortuosidad, donde la porosidad es un parámetro adimensional y es la relación entre el volumen de los poros y el volumen total del material. La tortuosidad está descrita por la trayectoria de los poros a través del material y a medida que aumenta la tortuosidad, también lo hace la distancia efectiva sobre la que debe tener lugar la difusión (O’Connell, 2010; Ghanbarian, 2013; Matyka, 2008, Clennell, 1997).

Estas pruebas para la medición de las partículas retenidas por los materiales poliméricos porosos fueron realizadas para comprobar que los materiales son potencialmente aplicables a filtración, y se utilizaron partículas monodispersas para tener mayor control en la prueba. Cabe señalar que se realizó solo una medición en el filtrado de partículas monodispersas, faltando un estudio más detallado de repeticiones en las mediciones y la realización de análisis ANOVA.

Bibliografía

- [1] Fernández-Cervantes I., Morales M. A., Agustín-Serrano, Cardenas-García M., Pérez-Luna P. V., Arroyo Reyes B. L. y Maldonado-García A. (2019). Polylactic acid/sodium alginate/hydroxyapatite composite scaffolds with trabecular tissue morphology designed by a bone remodeling model using 3D printing. *Journal of Materials Science*, 54(13), 9478-9496.
- [2] Johnson A. J. W. y Herschler B. A. (2011). A review of the mechanical behavior of CaP and CaP/polymer composites for applications in bone replacement and repair. *Acta biomaterialia*, 7(1), 16-30.
- [3] Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., Srinivasn K., Mohan D., Rajendran M. (2004) Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive, *European Polymer Journal* 40:2153–2159.
- [4] Jayalakshmi A., Rajesh S., Senthilkumar S., Sankar Hari, Mohan D. (2014) Preparation of poly (isophthalamide-graft-methacrylamide) and its utilization in the modification of cellulose acetate ultrafiltration membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20:133–144.
- [5] Castaños V. M., Estrada R. F., Rodríguez R., (2001) Smart polymeric membranes with adjustable pore size; *Internacional Journal of Polimeric Materials* 52:9, 833-842.
- [6] Emmerson Gordon T. (2003) Phase separation and mechanical properties of epoxy/thermoplastic blends. Durham theses, Durham University.
- [7] Abramson Guillermo (1995) Cinética anómala en sistemas bimoleculares de reacción-difusión.
- [8] Hernández, D. (2014). Difusión anómala: fundamentos y aplicaciones. *Miscelánea Matemática*, 58, 37-51.
- [9] Morales, M. A. (2008). Ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau y Swift-Hohenberg: simulación y modelación biológicas y de medio poroso. Tesis de grado academico (publicada). Puebla, Puebla, México. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [10] Marten Ulrich (1966) Desalination by reverse osmosis; *The M.I.T. press*, 2:16-55.
- [11] Krasowska Monika, Strzelewicz Anna, Dudek G. (2017) Structure-diffusion relationship of polymer membranes with different texture, *Physical Review* 95.

- [12] Cortez Tornello Pablo R., Montini Ballarin Florencia, González Mariela A., Comas Diego S., Cuadrado Teresita R., Abraham Gustavo A. (2018) Obtención y Caracterización de Estructuras Porosas para Aplicaciones Biomédicas.
- [13] Yang, X.Y., Chen, LH, Li, Y., Rooke, JC, Sánchez, C. y Su, BL (2017). Materiales jerárquicamente porosos: estrategias de síntesis y diseño de estructuras. *Reseñas de la Sociedad Química* , 46 (2), 481-558.
- [14] Estrada Guerrero, Rubio Rosas Efraín, Ventura Rodriguez Lugo (2010) Nonlinear changes in pore size induced by temperature in the design of smart membranes, *Polymer Journal* 42, 947-951.
- [15] Chunze Yan, Liang Hao, Ahmed Hussein, Simon Lawrence Bubb, Philippe Young, David Raymont, (2014) Evaluation of light-weight AlSi10Mg periodic cellular lattice structures fabricated via direct metal laser sintering, *Journal of Materials Processing Technology* 214 :856– 864.
- [16] Jiho Seo, Douglas I. Kushner, Michael A. Hickner (2016) 3D Printing of Micropatterned Anion Exchange Membranes, AC Publications.
- [17] Xin Wang, Man Jiang, Zuowan Zhou, Jihua Gou, David Hui (2016) 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Composites Part B*.
- [18] Cross M. C. y Hohenberg P. C. (1993) Pattern formation outside of equilibrium, *Rev. Mod. Phys.* , Vol. 65, No. 3.
- [19] Henderson, I. C. and Clarke, N. (2004). Two-step phase separation in polymer blends. *Macromolecules*, 37(5), 1952-1959.
- [20] Li-Tang Yan, Xu Ming Xie (2006) Numerical simulation of substrate effects on spinodal decomposition in polymer binary mixture: Effects of the surface potential. *Polymer* 47:6472-6480.
- [21] Sax, J., Ottino J.M., (1983). Modeling of transport of small molecules in polymer blends: application of effective medium Theory, *Polym. Eng. Sci.* 23 (3) 165–176.
- [22] Rosin, O. and Harting J.(2020). Role of the interplay between spinodal decomposition and crystal growth in the morphological evolution of crystalline bulk heterojunctions. *Energy Technology*, 8(12), 1901468.
- [23] Li-Tang Yan, J. Li, X.-M. Xie, (2008). Three-dimensional numerical simulations of the lamellar structure via two-step surface-directed phase separation in polymer blend films, *J. Chem. Phys.* 128 (22), 224906.
- [24] D. Nicolaides, (2001). Mesoscale modeling, *Mol. Simul.* 26 (1) 51–72.
- [25] Velasco, M. A., Lancheros, Y. and Garzón-Alvarado, D. A. (2016). Geometric and mechanical properties evaluation of scaffolds for bone tissue applications designing by a reaction-diffusion models and manufactured with a material jetting system. *Journal of computational design and engineering*, 3(4), 385-397.

- [26] Laguado Luis Alberto, (2018) El proceso de Diseño apoyado con estrategias para selección de Materiales y Procesos, revista de Investigaciones.
- [27] López Pasarón, A., García Rodríguez, E., Martínez, J., Molina, S. I., Illana Martos, A. and Sales Lérica, D. (2018). Estudio de fractura de estructuras reticulares de termoplásticos fabricadas mediante modelado por deposición fundida.
- [28] Ashby M. F. y Medalist R. M. (1983) The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical Transactions A*, 14(9), 1755-1769.
- [29] Jie Wang, Hai Wang, Xiuhua Chen, Yin Yu , (2010) Experimental and numerical study of the elastic properties of PMI Foams, *J Mater Sci* 45:2688–2695.
- [30] Lee, H. G. (2017). A semi-analytical Fourier spectral method for the Swift–Hohenberg equation. *Computers and Mathematics with Applications* , 74 (8), 1885-1896.
- [31] Morales Marco A., Fernández-Cervantes, Serrano Ricardo Agustín, Anzo Andrés, Sampedro Mercedes (2016) Patterns formation in ferrofluids and solid dissolutions using stochastic models with dissipative dynamics, *The European Physical Journal B* 98:182.
- [32] Borukhov I., Andelman D. y Orland H. (1998) Random polyelectrolytes and polyampholytes in solution. *Eur. Phys. J. B* 5, 869–880.
- [33] Henderson I. C. and Clarke N. Two-Step Phase Separation in Polymer Blends. *Macromolecules*, Vol. 37, No. 5 (2004).
- [34] Femmer, T., Kuehne, A. J., Torres-Rendon, J., Walther, A. and Wessling, M. (2015). Print your membrane: Rapid prototyping of complex 3D-PDMS membranes via a sacrificial resist. *Journal of membrane science*, 478, 12-18.
- [35] Varea C. Spinodal decomposition, power laws, and wetting at a triple point, *Phys. Rev. E* 67 (2003), 011508.
- [36] Matsen, M. W. (2001). The standard Gaussian model for block copolymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(2), R21.
- [37] Leppanen T., Karttunen M., Barrio R.A., Kaski K., Turing systems as models of complex pattern formation, *Braz. J. Phys.* 34 (2a) (2004) 368–372.
- [38] Luyten, J., Mullens, S. y Thijs, I. (2010). Diseñar con síntesis de poros y aplicaciones. *Diario de polvo y partículas KONA* , 28 , 131-142.
- [39] Low, Z. X., Chua, Y. T., Ray, B. M., Mattia, D., Metcalfe, I. S. and Patterson, D. A. (2017). Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *Journal of Membrane Science*, 523, 596-613.
- [40] Seo, J., Kushner, D. I. and Hickner, M. A. (2016). 3D printing of micropatterned anion exchange membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(26), 16656-16663.

- [41] Rodríguez, F. (1984). Principios de sistemas de polímeros. El Manual Moderno. McGraw-Hill.
- [42] Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M. and Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1504-1542.
- [43] Ultimaker (2017). Ficha de datos técnicos TPU.
- [44] Tabuani, D., Bellucci, F., Terenzi, A. and Camino, G. (2012). Flame retarded Thermoplastic Polyurethane (TPU) for cable jacketing application. *Polymer degradation and stability*, 97(12), 2594-2601.
- [45] Ascher David, Dubois Paul F., Hinsien Konrad, Hugunin Jim, Oliphant Travis (2001) Numerical python, University of California (USA).
- [46] Ramachandran Prabhu y Varoquaux Gael (2009) Mayavi User Guide.
- [47] Pagac, M., Hajnys, J., Ma, Q. P., Jancar, L., Jansa, J., Stefek, P. and Mesicek, J. (2021). A review of vat photopolymerization technology: materials, applications, challenges, and future trends of 3D printing. *Polymers*, 13(4), 598.
- [48] Luo, Y., Le Fer, G., Dean, D. and Becker, M. L. (2019). 3D printing of poly (propylene fumarate) oligomers: Evaluation of resin viscosity, printing characteristics and mechanical properties. *Biomacromolecules*, 20(4), 1699-1708.
- [49] Mu, X., Bertron, T., Dunn, C., Qiao, H., Wu, J., Zhao, Z. and Qi, H. J. (2017). Porous polymeric materials by 3D printing of photocurable resin. *Materials Horizons*, 4(3), 442-449.
- [50] Logar, N. Z., and Kaucic, V. (2006). Nanoporous materials: from catalysis and hydrogen storage to wastewater treatment. *Acta chimica slovenica*, 53(2), 117.
- [51] Nanoroad, S. M. E. (2006). Overview on promising nanomaterial for industrial applications. EU Sixth.
- [52] Bhargava, R., Wang, S. Q. and Koenig, J. L. (2003). FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Liquid chromatography/FTIR microspectroscopy/microwave assisted synthesis*, 137-191.
- [53] Callejas, F. R. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. Departamento de Física y Química, UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México): Mexico City, Mexico.
- [54] Riaz, U. and Ashraf, S. M. (2014). Characterization of polymer blends with FTIR spectroscopy. *Characterization of polymer blends*, 625-678.
- [55] Schick, C. (2009). Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímeros semicristalinos. *Química analítica y bioanalítica* , 395 (6), 1589.
- [56] Barrera, J. E., Rodríguez, J. A., Perilla, J. E. and Algecira, N. A. (2007). Estudio de la degradación térmica de poli (alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial. *Ingeniería e investigación*, 27(2), 100-105.

- [57] Reynoso, Sara L. (2018) Los polímeros plásticos. 2a Edición.
- [58] Cordova, R.H. (2016). Prototipo de andamio a base de Poliuretano urea para Ingeniería de tejido cardíaco.
- [59] Chen, L. (2013). Polymer nanocomposite foams. *Journal of Material Chemistry A*, 1, pp. 3837- 3850.
- [60] Martínez-Agustín, F., Ruiz-Salgado, S., Zenteno-Mateo, B., Rubio, E. and Morales, M. A. (2022). 3D pattern formation from coupled Cahn-Hilliard and Swift-Hohenberg equations: Morphological phases transitions of polymers, block and diblock copolymers. *Computational Materials Science*, 210, 111431.
- [61] Morales, M. A., Rojas, J. F., Torres, I. and Rubio, E. (2012). Modeling ternary mixtures by mean-field theory of polyelectrolytes: Coupled Ginzburg-Landau and Swift-Hohenberg equations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 391(3), 779-791.
- [62] Bray, A. J. (2002). Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*, 51(2), 481-587.
- [63] Cui, M. (2009). Método compacto de diferencias finitas para la ecuación de difusión fraccionada. *Revista de física computacional*, 228 (20), 7792-7804.
- [64] Hildebrand Francis B. (1968) *Finite-Difference Equations and Simulations*, Section 2.2. Prentice-Hall.
- [65] Huebner, KH, Dewhurst, DL, Smith, DE y Byrom, TG (2001). *El método de los elementos finitos para ingenieros*. John Wiley and Sons.
- [66] Bathe K. J. (1995): *Finite Element Procedures*, Prentice Hall, 2^a Edición
- [67] Lee, C., Jeong, D., Yoon, S. and Kim, J. (2020). Porous three-dimensional scaffold generation for 3D printing. *Mathematics*, 8(6), 946.
- [68] Morales, M. A., Ruiz-Salgado, S., Agustín-Serrano, R., Zenteno-Mateo, B. and Rodríguez-Mora, J. I. (2023). Design and mathematical modeling of polymeric phases to obtain controlled microporosity materials by 3D printing. *Progress in Additive Manufacturing*, 1-10.
- [69] Elder, K. R., Viñals, J. and Grant, M. (1992). Ordering dynamics in the two-dimensional stochastic Swift-Hohenberg equation. *Physical review letters*, 68(20), 3024.
- [70] Choksi, N. and Desai, H. (2017). Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer. *Int. J. Appl. Chem*, 13(2), 377-384.
- [71] O'Connell, B. M., McGloughlin, T. M. and Walsh, M. T. (2010). Factors that affect mass transport from drug eluting stents into the artery wall. *Biomedical engineering online*, 9(1), 1-16.

- [72] Ghanbarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P. and Sahimi, M. (2013). Tortuosity in porous media: a critical review. Soil science society of America journal, 77(5), 1461-1477.
- [73] Matyka, M., Khalili, A. y Koza, Z. (2008). Relación tortuosidad-porosidad en el flujo de medios porosos. Revisión física E , 78 (2), 026306.
- [74] Clennell, MB (1997). Tortuosidad: una guía a través del laberinto. Sociedad Geológica, Londres. Publicaciones especiales , 122 (1), 299-344.