

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
FACULTAD DE CIENCIAS MÉDICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA BIOMÉDICA



Obtención y caracterización de una pieza maciza de Ti mediante impresión 3D de materiales no convencionales

Carolina Herrera
Tamara Yael Klincovitzky

Asesor: Dr. Carlos Oldani

Córdoba, Octubre de 2019

Resumen

Este proyecto da continuación a un proyecto integrador en el cual se definió a la impresión a jeringa como la mejor técnica alternativa al sinterizado laser para la fabricación de implantes metálicos y donde se seleccionó un material que permite ser utilizado en estos equipos: TiH_2 y carboximetilcelulosa. Con el objeto de continuar esta línea de investigación y como en el mismo sólo se obtuvieron y se trabajó con filamentos de dicho material mediante extrusión manual, en el presente trabajo se busca la obtención de una pieza maciza de titanio a través de impresión 3D de materiales no convencionales y la caracterización de la misma.

El trabajo puede ser dividido en tres etapas. Una primera donde se determinan las relaciones de concentración de los elementos componentes que permiten el uso del material en una impresora a jeringa. Luego, una segunda etapa donde se determina si el material permite realizar piezas de múltiples capas en altura mediante la adición de capas sucesivas y una última, donde se lleva a cabo la caracterización de las piezas obtenidas. Como el titanio es un material ampliamente estudiado en sus características para ser utilizado en implantes, los ensayos realizados se enfocaron en las propiedades relativas al método de fabricación, tales como fidelidad de impresión, unión entre capas y variaciones dimensionales tras el sinterizado. Además, se evaluó la porosidad intrínseca resultante debido al método de fabricación y al material empleados, se determinó el módulo elástico de las piezas de estudio y se analizaron los residuos existentes en las mismas tras el sinterizado. A partir de los resultados se concluye sobre la viabilidad del material y el método de fabricación en estudio como variante de las técnicas tradicionales de manufactura de implantes metálicos.

Contenido

Resumen	3
Índice de Ilustraciones	6
Índice de Tablas	7
Índice de Gráficos	8
Introducción	9
Objetivos	10
Objetivos Generales	10
Objetivos Específicos	10
1. Marco Teórico	11
2. Materiales y Métodos	19
2.1. Materiales	19
2.1.1. Hidruro de Titanio (TiH ₂)	19
2.1.2. Carboximetilcelulosa (CMC)	19
2.1.3. Polvo de vidrio	20
2.1.4. Impresora 3D de materiales no convencionales	21
2.2. Procedimiento Experimental	22
2.2.1. Determinación de las relaciones de concentración	22
2.2.2. Impresión de muestras de polvo de vidrio	24
2.2.3. Impresión comercial de muestras de polvo de vidrio	24
2.2.4. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de polvo de vidrio	24
2.2.5. Impresión comercial de muestras de TiH ₂	25
2.2.6. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de TiH ₂	25
2.2.7. Sinterizado	26
2.2.8. Variación dimensional tras sinterizado	27
2.2.9. Variación de masa tras sinterizado	27
2.2.10. Análisis de porosidad	27
2.2.11. Estimación del módulo de Young (E)	30
2.2.12. Análisis de Residuos	30
2.2.13. Evaluación de la presencia de defecto	32
3. Resultados y Discusión	33
3.1. Determinación de las relaciones de concentración	33
3.2. Impresión de muestras de polvo de vidrio	36
3.3. Impresión comercial de muestras de polvo de vidrio	39
3.4. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de polvo de vidrio	39
3.5. Impresión comercial de muestras de TiH ₂	42

3.6. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de TiH ₂	42
3.7. Variación dimensional tras sinterizado	45
3.8. Variación de masa tras sinterizado	46
3.9. Análisis de porosidad	47
3.10. Estimación del módulo de Young (E).....	52
3.11. Análisis de residuos.....	53
3.12. Evaluación de la presencia de defecto	64
4. Conclusiones.....	65
5. Trabajos Futuros	66
Referencias	67
Anexos.....	71
Anexo 1: Rediseño de impresora de materiales no convencionales	71
Anexo 2: Informe de evaluación de imprimibilidad de muestras de vidrio	73
Anexo 3: Informe de impresión de muestras de hidruro de titanio	74

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Tejido óseo compacto y esponjoso. [8].....	11
Ilustración 2. Prótesis metálica personalizada impresa en 3D. [17].....	14
Ilustración 3. Bioimpresión. [21].....	16
Ilustración 4. Impresión de extrusión de pasta. [22].....	16
Ilustración 5. Estructura de la celulosa y de la carboximetilcelulosa [34].	20
Ilustración 6. Impresora a jeringa del Laboratorio de Materiales.	21
Ilustración 7. Líneas para medición de altura.	25
Ilustración 8. Horno en atmósfera de vacío Sentro Tech.	26
Ilustración 9. Imagen muestra porosa tras reducción en escala de grises.	29
Ilustración 10. Imagen muestra porosa tras segmentación.....	29
Ilustración 11. Factor de forma de algunas geometrías [7].	29
Ilustración 12. Espectrofotómetro fotoelectrónico K-alpha+. [39].....	31
Ilustración 13. Muestra lijada y sin lijar, de izquierda a derecha.	32
Ilustración 14 . Micrografía de TiH ₂ sinterizado.	35
Ilustración 15. Impresión cilindro de 8mm de diámetro y 10mm de altura.....	36
Ilustración 16. Impresión cilindro con dimensiones aumentadas 1,5 veces.	37
Ilustración 17. Pieza impresa con jeringa 3ml.	37
Ilustración 18. Pieza impresa con jeringa 3ml, vista inferior.	37
Ilustración 19. Pieza impresa con capuchón de aguja 21G.	38
Ilustración 20. Pieza impresa con capuchón de aguja 21G lijada, vista inferior.....	38
Ilustración 21. Cilindros impresos de polvo de vidrio.	39
Ilustración 22. Cilindros de polvo de vidrio, vista lateral.	40
Ilustración 23. Cilindros de polvo de vidrio, vista superior.	40
Ilustración 24. Cilindros impresos de TiH ₂	42
Ilustración 25. Cilindros de TiH ₂ , vista superior.....	43
Ilustración 26. Cilindros de TiH ₂ , vista inferior.	44
Ilustración 27. Piezas de polvo de vidrio impresas manualmente, vista inferior.....	64
Ilustración 28: Piezas con 2 ml de agua desbastadas.	64
Ilustración 29: Piezas con 1,8ml de agua desbastadas.	64
Ilustración 30: Piezas con 1,6ml de agua desbastadas.	64
Ilustración 31. Sistema de extrusión.	71
Ilustración 32. CAD del rediseño de la estructura de la impresora 3D.	72
Ilustración 33. CAD del rediseño del sistema de extrusión.	72

Índice de Tablas

Tabla 1. Porcentaje de pérdida de masa de mezclas con diferente contenido de agua.....	33
Tabla 2. Porcentajes de pérdida de masa de mezclas con diferente contenido de CMC.....	33
Tabla 3. Porcentaje de pérdida de masa de mezclas con diferente preparación.....	34
Tabla 4. Longitud de segmentos medidos.....	35
Tabla 5. Parámetros de impresión seleccionados.....	36
Tabla 6. Variación porcentual del diámetro de muestras de polvo de vidrio.....	39
Tabla 7. Variación porcentual de la altura de muestras de polvo de vidrio.....	40
Tabla 8. Estadística descriptiva diámetro, muestras polvo de vidrio.....	41
Tabla 9. Estadística descriptiva altura, muestras polvo de vidrio.....	41
Tabla 10. Variación porcentual del diámetro de muestras de TiH ₂	42
Tabla 11. Variación porcentual de la altura de muestras de TiH ₂	43
Tabla 12. Estadística descriptiva diámetro, muestras TiH ₂	43
Tabla 13. Estadística descriptiva altura, muestras TiH ₂	43
Tabla 14. Variación de la masa tras sinterizado.....	46
Tabla 15. Porosidad de muestras por métodos de Arquímedes y análisis de imágenes.....	47
Tabla 16. Clasificación de poros en función de su diámetro equivalente.....	50
Tabla 17. Módulos de Young estimados.....	52

Índice de Gráficos

Gráfico 1. Ciclo Térmico.....	26
Gráfico 2. Variación dimensional tras sinterizado.	45
Gráfico 3. Variación dimensional respecto archivo CAD.....	46
Gráfico 4. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra A.	48
Gráfico 5. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra D.	48
Gráfico 6. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra E.	48
Gráfico 7. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra A.	49
Gráfico 8. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra D.	49
Gráfico 9. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra E.	50
Gráfico 10. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra A.	51
Gráfico 11. Gráfico 9. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra D.	51
Gráfico 12. Gráfico 9. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra E.	51
Gráfico 13. Área vs. Factor de forma de poros.....	52
Gráfico 14. Zoom entre 300-500eV de Survey de pieza lijada sin decapar.....	54
Gráfico 15. Survey pieza lijada sin decapar.	54
Gráfico 16. Survey pieza lijada decapada.	55
Gráfico 17. Survey pieza sin lijar decapada.	56
Gráfico 18. Survey pieza sin lijar sin decapar.....	56
Gráfico 19. Ti2p - Pieza lijada.	57
Gráfico 20. Ti2p- Pieza lijada decapada.	58
Gráfico 21. Ti2p- Pieza sin lijar.	58
Gráfico 22. Ti2p- Pieza sin lijar decapada.	59
Gráfico 23. C1s - Pieza lijada.....	60
Gráfico 24. C1s - Pieza lijada decapada.....	60
Gráfico 25. C1s - Pieza sin lijar.....	61
Gráfico 26. C1s - Pieza sin lijar decapada.....	61
Gráfico 27. O1s - Pieza lijada.....	62
Gráfico 28. O1s - Pieza lijada decapada.....	62
Gráfico 29. O1s - Pieza sin lijar.....	63
Gráfico 30. O1s - Pieza sin lijar decapada.....	63

Introducción

Gracias al desarrollo de la tecnología en general y en el campo de la salud en particular, en los últimos años se ha incrementado la esperanza de vida de las personas. Ello, sumado a un aumento de la población mundial ha resultado en un incremento de la existencia de problemas óseos debidos a malformaciones esqueléticas, traumatismos graves y, principalmente, a patologías asociadas al envejecimiento poblacional; produciendo un incremento del uso de prótesis [1].

Las terapias actuales para las sustituciones protésicas presentan una serie de limitaciones en cuanto a estabilidad, funcionalidad, durabilidad, costes, tiempo y osteointegración, que se hacen especialmente graves en situaciones de mala calidad ósea, por lo que se ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas soluciones que se adapten mejor al paciente y que permitan integrar en un mismo sistema la función de soporte mecánico junto con la capacidad regenerativa de la ingeniería de tejidos [2], [3].

Hoy en día, debido a un desarrollo significativo de las tecnologías de manufactura aditiva y un aumento de la variedad de materiales con los que pueden trabajar las mismas; se plantean distintos métodos de impresión 3D de metales como alternativa de fabricación a los métodos tradicionales de implantes metálicos. Estos permitirían no solo la obtención de productos estándar sino además de prótesis con diseños personalizados y con estructuras de porosidad controlada; dando solución a gran parte de las limitaciones planteadas [4].

Dentro de los tipos de manufactura aditiva, son la Sinterización Directa de Metal por Láser (DMLS) y la Fusión Selectiva por Láser (SLM) las elegidas para la fabricación de prótesis metálicas. Sin embargo, estas tecnologías son costosas, requieren de instalaciones especiales por sus grandes dimensiones y precisan de operadores con un alto nivel de capacitación. Por ello, se han comenzado a desarrollar investigaciones que presentan como foco la búsqueda de técnicas de impresión 3D alternativas a las ya utilizadas y que resulten más accesibles [1], [5].

En este contexto surge un proyecto de investigación en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales con el objeto de encontrar un método de impresión alternativo enfocado en el estudio y desarrollo de prótesis con mejores características. La línea de investigación comenzó con un proyecto integrador que tuvo el objetivo de seleccionar un método de manufactura aditiva alternativo al sinterizado láser y un material posible de ser utilizado en el mismo. La impresión a jeringa fue el método elegido y la carboximetilcelulosa, aglutinante de eliminación total tras el sinterizado, el compuesto que al ser mezclado con polvo de hidruro de titanio resultó en un material que puede ser utilizado en una impresora 3D [6]. Como en el mismo se estudiaron filamentos de extrusión manual de manera exitosa, en el presente proyecto integrador se plantea continuar con dicha investigación evaluando la posibilidad de obtener piezas macizas en altura de titanio y llevar a cabo su caracterización.

Este proyecto final, constó de una primera etapa en la cual se estudió el material elegido con el fin de replicar los resultados obtenidos en el trabajo previo y en determinar

relaciones de concentración que permitiesen el uso del material en una impresora a jeringa. A continuación, se evaluó si el material permitía realizar piezas en altura mediante la adición de capas sucesivas en diferentes impresoras con diferentes resoluciones; y finalmente, se llevó a cabo la caracterización de las muestras obtenidas en cuanto a las variaciones dimensionales a lo largo del proceso, a la porosidad intrínseca debido al método y material de fabricación, al módulo elástico y a la presencia de residuos; con el fin de evaluar la posibilidad de utilizar este material para el desarrollo de implantes metálicos en el futuro.

Objetivos

Objetivos Generales

En este proyecto se pretende obtener y caracterizar una pieza maciza de titanio mediante impresión 3D de materiales no convencionales: hidruro de titanio (TiH_2) y (CMC).

Objetivos Específicos

- Determinar relaciones de concentración que permitan el uso del material en una bioimpresora y un correcto sinterizado.
- Determinar si el material en estudio permite la obtención de piezas macizas en altura.
- Caracterizar las piezas obtenidas.
- Determinar los residuos presentes en las piezas tras el sinterizado.

1. Marco Teórico

En los últimos años, dado un aumento del envejecimiento de las poblaciones y su deseo de mantener el mismo nivel de actividad y de calidad de vida, se ha producido un crecimiento sustancial del uso de prótesis. Como resultado de ello, la demanda de biomateriales diversos y funcionales, así como también sus métodos de procesamiento y ensamblaje han experimentado un importante desarrollo [1].

La selección del material a utilizar para un tratamiento específico está basada en los requerimientos establecidos por la naturaleza del tejido que se desea reemplazar y su entorno funcional. En el caso particular de biomateriales para reemplazo óseo, a la hora de considerar un material se debe tener en cuenta el comportamiento mecánico particular del tejido debido a la complejidad de la estructura del mismo; y la presencia de un ambiente fisiológico circundante altamente agresivo. La complejidad de la estructura del hueso está dada principalmente por su macroestructura, donde es posible distinguir dos tipos de tejido óseo: cortical o compacto y esponjoso o trabecular. La parte cortical es densa y forma la estructura externa o corteza del hueso, mientras la porción interna del hueso es el tejido reticular, que está constituido por placas delgadas o trabéculas en un entramado suelto y poroso (*Ilustración 1*). Los distintos huesos poseen diferentes requisitos funcionales, y por tanto tienen distintas proporciones de tejido reticular y cortical, lo cual afecta sus propiedades; ya que las propiedades mecánicas del hueso cortical y del trabecular son muy distintas [7].

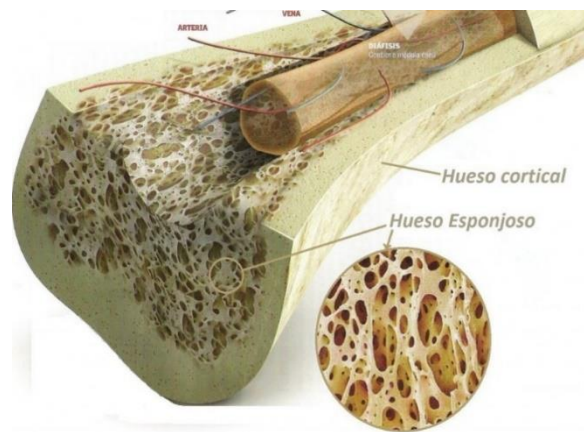


Ilustración 1. Tejido óseo compacto y esponjoso. [8]

Por otro lado, la biocompatibilidad, condición fundamental que debe cumplir el material, no debe ser considerada una propiedad intrínseca del mismo, sino el resultado de la interacción de las propiedades de éste con el tejido receptor y su entorno biológico. Por lo tanto, el material candidato para el reemplazo de hueso debe ser resistente a la corrosión en el ambiente fisiológico, biocompatible y biofuncional, es decir, poseer propiedades mecánicas adecuadas, similares a las de este tejido [7].

De los materiales disponibles en el mercado, debido a una superior resistencia a la fractura y a la fatiga, son los metales y sus aleaciones los que se han convertido en los elegidos para reemplazo óseo. Entre los biomateriales metálicos más utilizados para dicha aplicación se encuentran el acero inoxidable (316L), las aleaciones cromo-cobalto

(CoCrMo) y el titanio y sus aleaciones, debido principalmente a su estabilidad a largo plazo en condiciones *in vivo* altamente reactivas y excelentes propiedades mecánicas [1], [9]. De estos, el titanio es a menudo el predilecto por su alta resistencia, baja densidad, buena resistencia a la corrosión (debido a la formación de una capa adhesiva de TiO₂ en la superficie), alta biocompatibilidad y módulo elástico más cercano al del hueso [10].

A pesar de las excelentes características mecánicas que presentan los biomateriales metálicos en general y el titanio en particular, es importante tener en cuenta las limitaciones de éstos a la hora de ser utilizados en prótesis.

Uno de los principales desafíos relacionado al uso de prótesis metálicas, es la diferencia existente entre el módulo elástico del hueso y el de los biomateriales metálicos con los cuales las prótesis son fabricadas. Debido a la diferencia existente entre ambos módulos elásticos, el hueso puede estar sometido a *stress shielding*. Este fenómeno ocurre cuando debido a la presencia de una prótesis más rígida, el hueso sufre una disminución drástica de las cargas experimentadas, pudiendo conducir a una pérdida de densidad y un consecuente debilitamiento del mismo. En algunos casos puede producirse un aflojamiento o falla de la prótesis dando lugar a la necesidad de llevar a cabo una cirugía de revisión o reemplazo. En cuanto al titanio, si bien su módulo elástico es uno de los más próximos al hueso (aproximadamente 110 GPa), este puede llegar a ser unas diez veces mayor que el de este tejido, que varía en un rango de 4 a 30 GPa dependiendo del tipo de hueso y de la dirección de medición; y en algunos casos, esa diferencia puede provocar *stress shielding* [1], [10], [11]. Otro reto existente en el uso de biomateriales metálicos en aplicaciones de reemplazo óseo es la capacidad del implante para unirse con el hueso y otros tejidos, es decir, la capacidad de osteointegración. La incapacidad de la superficie de una prótesis para unirse con el hueso adyacente y otros tejidos debido a micromovimientos, da como resultado la formación de un tejido fibroso alrededor de la misma y promueve su aflojamiento, pudiendo dar lugar a la necesidad de llevar a cabo una cirugía de revisión al igual que en situaciones de *stress shielding*. Por lo tanto, una buena osteointegración, es esencial para garantizar la seguridad y eficacia de la prótesis durante su vida útil [12]. En el caso particular del titanio, a pesar de que existen informes de unión directa al hueso, este no forma un enlace químico con el tejido óseo [13].

Así como es importante identificar las limitaciones de estos materiales, de igual manera lo es conocer las diferentes estrategias existentes para superarlas. En lo referido a osteointegración, se ha demostrado que la mejora de la respuesta ósea a las superficies de las prótesis se puede lograr aumentando la aspereza de las mismas o mediante la realización de otros tratamientos superficiales. Aunque los mecanismos moleculares precisos no se comprenden bien, está claro que las propiedades químicas y físicas de la superficie desempeñan un papel importante en las interacciones implante-superficie [10], [13]. Respecto a *stress shielding*, se ha propuesto trabajar en el diseño de las prótesis, su geometría y forma, y utilizar otros materiales con los que se reduzca la resorción ósea o aleaciones de titanio con menor módulo elástico [11], [13]. Sin embargo, para resolver ambos problemas y proveer a las prótesis de un anclaje biológico, en la última década investigadores han trabajado en la introducción de porosidades controladas en las estructuras de las mismas [1], [12].

En la actualidad, es posible la fabricación de sustitutos óseos porosos; sin embargo, que los mismos sean óptimos desde un punto de vista bioquímico, estructural y mecánico resulta muy complejo. Esto se debe a que la mejora de las propiedades biológicas de un implante mediante una estructura porosa puede comprometer sus propiedades mecánicas y viceversa, siendo necesario encontrar un balance apropiado entre ambos. Por ejemplo, para aumentar la propiedad de carga de un material, se necesita un material más denso, lo que entra en conflicto con el requisito de tener una matriz altamente porosa para fomentar el crecimiento óseo y la permeabilidad a los fluidos. Tanto las propiedades mecánicas como biológicas resultantes dependen de la porosidad y del tamaño, forma y distribución de los poros seleccionados [7], [14].

Como se ha mencionado anteriormente, la introducción de porosidades en un material permite la reducción de su rigidez y, por ende, de su módulo elástico, disminuyendo los efectos de *stress shielding* que puede sufrir el hueso huésped. Sin embargo, también lo hace la resistencia del material. Los materiales implantados deben ser lo suficientemente fuertes y duraderos para soportar las cargas fisiológicas a través de los años. Por lo tanto, debe buscarse el equilibrio entre resistencia y rigidez para lograr una mayor semejanza con el comportamiento del hueso. Por esto, los factores de mayor importancia a la hora de determinar las propiedades mecánicas de una estructura porosa son la geometría y la distribución de los poros. Mientras que la presencia de poros irregulares da lugar a la aparición de sitios débiles dada su capacidad de actuar como concentradores de esfuerzos, pudiendo tener en ocasiones un efecto entalla que disminuye la resistencia del material, la presencia de poros regulares da lugar a una microestructura más resistente a la iniciación y propagación de grietas. De igual manera, a diferencia de distribuciones homogéneas, aquellas que no lo son reducen la resistencia y causan falla prematura por fatiga [7].

En lo que respecta a la respuesta biológica, los factores críticos a controlar para el crecimiento del hueso son la porosidad y el tamaño de los poros interconectados, no así su geometría ya que, en general, no se ha reportado una diferencia significativa en la respuesta biológica en función de ésta [7]. El porcentaje de porosidad que presenta el implante se considera el factor crucial que promueve la integración ósea exitosa con la estructura porosa y múltiples autores concuerdan en que es necesaria una porosidad mínima superior a la del hueso cortical (5-30%) y similar a la del hueso esponjoso (30-90%), de entre 55% y 65% para obtener poros interconectados y así estimular el crecimiento óseo [14], [15]. En cuanto al tamaño de poro necesario, si bien esto ha sido muy estudiado y se conoce que debe ser tal que permita una buena migración celular (necesaria para el acceso de sangre, oxígeno, minerales, iones, hormonas, factores de crecimiento y nutrientes para la mineralización ósea) y al mismo tiempo una buena adhesión celular requerida para la proliferación, migración y diferenciación del tejido óseo dentro del sustrato poroso, aún no hay consenso en la literatura sobre el tamaño de poro óptimo [16] Esto se debe al escaso conocimiento entre dicho factor y la relación de la actividad celular y se ha determinado que lo ideal es mantener un equilibrio entre el tamaño de poro óptimo para permitir la migración celular (300 μm a 800 μm) y para facilitar la adhesión celular (100 μm a 150 μm) [15].

Múltiples métodos de fabricación han sido utilizados para introducir porosidad en los materiales con el fin de obtener estructuras porosas, siendo los principales, el uso de espaciadores (space-holder), el método de replicación, de generación de burbujas y

la metalurgia de polvos. En los últimos años, se ha sumado a éstos la impresión 3D como tecnología disruptiva, con una gran aplicación en la fabricación de prótesis [7].

La impresión 3D es una tecnología que consiste en la obtención de piezas de manera aditiva, en contraposición con las tecnologías de fabricación tradicionales que lo hacen mediante métodos sustractivos. Gracias a las múltiples ventajas que presenta, ha experimentado un desarrollo significativo y rápidamente ha comenzado a ser utilizada en diversos campos, donde la industria médica no fue la excepción; dando como resultados importantes aportes para el sector, desde el cultivo de órganos para trasplantes, hasta reducciones de tiempo en el quirófano o inclusive la mejora de la precisión de las herramientas auxiliares utilizadas por los cirujanos ortopedistas [1], [2]. Sin embargo, la adopción de la impresión 3D está relacionada principalmente a la posibilidad de personalizar los tratamientos para cada paciente, y de esta manera disminuir las complicaciones derivadas de utilizar procedimientos estándar, siendo las prótesis una de sus principales aplicaciones (*Ilustración 2*).



Ilustración 2. Prótesis metálica personalizada impresa en 3D. [17]

El principal beneficio que presentan las prótesis personalizadas se encuentra en la posibilidad de fabricar estructuras complejas que se corresponden con las necesidades individuales del paciente, obteniendo un implante que coincide perfectamente con el tamaño macroscópico y la forma anatómica del tejido perdido. De esta manera, los tiempos de cirugía se reducen al igual que los rechazos post-quirúrgicos, disminuyendo los períodos de internación, los costos totales del procedimiento y logrando una recuperación más rápida. No solo la posibilidad de la personalización de estructuras macroscópicas del dispositivo es una ventaja, sino que más importante aún es la posibilidad de replicar características a micro y nano escala dentro del implante. En consecuencia, como se mencionó anteriormente, la impresión 3D posibilita la introducción de porosidad donde la forma, tamaño, orientación y conectividad pueden ser controladas permitiendo no solo crear una estructura que se asemeje mejor a la matriz extracelular de tejidos sanos y que por lo tanto, sea más susceptible a la osteointegración, sino también reducir notablemente el módulo elástico de los biomateriales metálicos y, por lo tanto, minimizar el *stress shielding* [1].

El concepto de impresión 3D abarca un gran número de tecnologías al igual que una gran variedad de materiales que pueden ser utilizados en las mismas. Dentro de las

diferentes técnicas utilizadas para la fabricación de prótesis metálicas, la Sinterización Directa de Metal por Láser (DMLS) y la Fusión Selectiva por Láser (SLM) son las predilectas. El funcionamiento de ambas es prácticamente idéntico, se deposita una fina capa del material en polvo sobre una cama y un láser impacta en la misma, derritiendo el material y dibujando cada capa para producir implantes de alta fidelidad con una resolución de $\pm 50 \mu\text{m}$ [18]. La diferencia radica en que mientras la DMSL emplea aleaciones de metales que se sinterizan a altas temperaturas, la SLM utiliza polvo de metales puros, donde se funde el material a una temperatura de fusión específica [19].

Hoy en día existen numerosas empresas que realizan modelos digitales personalizados del cuerpo humano en base a información adquirida a través imágenes médicas como Tomografía Axial Computada o Resonancia Magnética Nuclear; a partir de los cuales, luego, fabrican prótesis metálicas con estas tecnologías. Sin embargo, debido a que las impresoras de DMLS y SLM son costosas, de grandes dimensiones, requieren de múltiples procesos de post-impresión y un nivel de capacitación mayor que otros métodos, son pocas las empresas que poseen un equipo propio, tercerizando el servicio [1], [6]. Por estos motivos, se han comenzado a investigar tipos de impresión 3D alternativos a dichas técnicas, entre ellos, la impresión a jeringa o de tinta [5].

La impresión a jeringa o de tinta posee un funcionamiento similar a las impresoras 3D de plástico donde hay dos componentes principales, una impresora que controla el movimiento y la posición de la boquilla y un extrusor que controla el flujo de material. Dentro de los sistemas de extrusión con jeringa se pueden diferenciar, a su vez, dos tipos de impresión: la bioimpresión y la extrusión de pastas. Mientras que la bioimpresión es una tecnología que trabaja con biotintas, imprimiendo células o bacterias embebidas en un hidrogel con alta precisión y utiliza jeringas de poco volumen y diámetros de boquilla pequeños, menores a $250 \mu\text{m}$ (*Ilustración 3*); los extrusores de pasta, imprimen desde comida hasta cementos y son diseñados para contener altas capacidades, poseyendo frecuentemente grandes reservorios de material y utilizando diámetros de boquilla grandes (hasta 4mm), produciendo geometrías simples (*Ilustración 4*) [20].

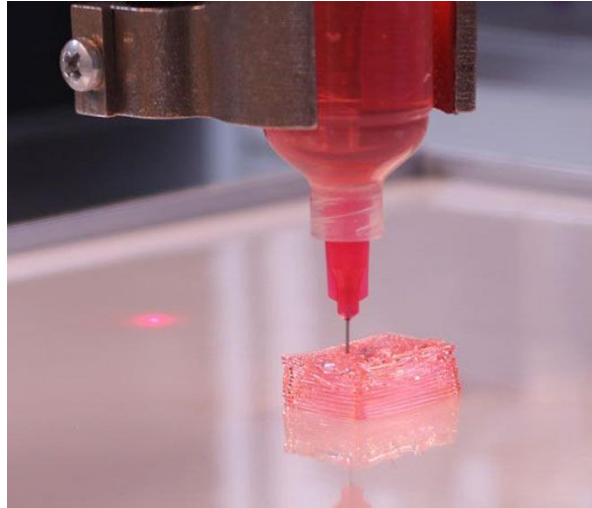


Ilustración 3. Bioimpresión. [21]

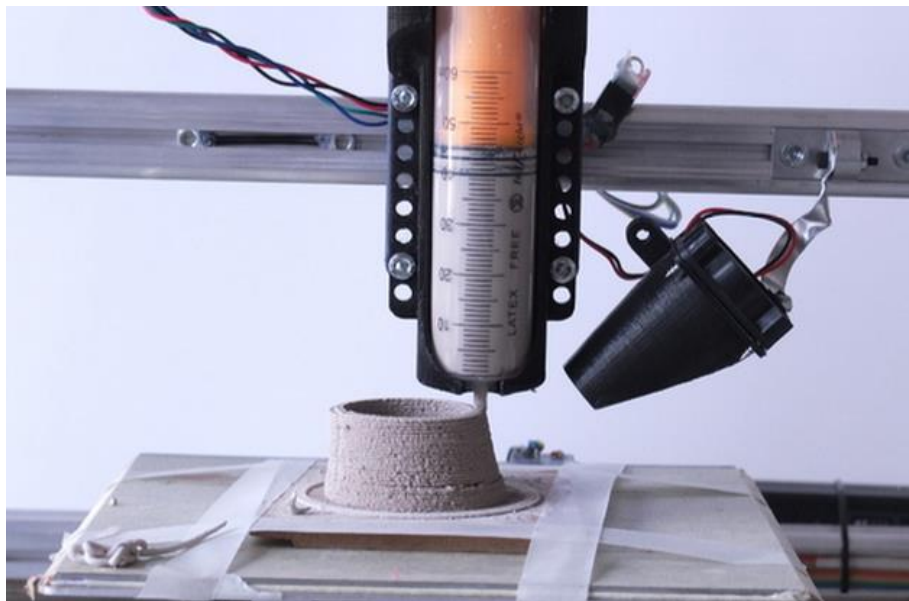


Ilustración 4. Impresión de extrusión de pasta. [22]

A la hora de realizar una impresión, en el caso particular de las extrusoras de pastas, el comportamiento de los materiales cobra gran importancia, utilizándose, en general, materiales con comportamiento no newtoniano. Lo mismo sucede con las propiedades reológicas de los mismos donde se busca obtener bajas viscosidades durante la extrusión y altas viscosidades mientras reposa para prevenir que se extienda debiendo existir un equilibrio ya que, si la viscosidad de corte cero fuese muy alta, la extrusión podría no ser posible [23], [24]. Mientras que, en la bioimpresión, si bien las propiedades reológicas y el comportamiento de los geles son importantes, la atención se centra en el comportamiento de las células pre y post impresión [25].

Cuando se desean utilizar materiales que no son comúnmente utilizados en impresoras a jeringa donde las propiedades de las piezas impresas resultan relevantes, los resultados obtenidos en estudios llevados a cabo en bioimpresión y en extrusión de pastas son difíciles de extender. Esto se debe a que a las propiedades de los materiales consideradas en estas se deben sumar a variables mecánicas y dependientes de los

equipos las que influirán en el proceso y en las propiedades de la pieza impresa. En la selección de dichos parámetros es que radica la principal dificultad del método de fabricación ya que los mismos se setean en función de la experiencia del usuario y no existen guías de parámetros definidos para obtener propiedades específicas [26]. Sin embargo, al trabajar los sistemas de impresión por extrusión mediante sistemas cartesianos, los parámetros que se setean y que influyen en el proceso son similares a los de las impresoras de termoplásticos, cuya tecnología se denomina de Modelado por Deposición Fundida o FMD (Fused Model Deposition). Al ser éste el método más utilizado dentro de la comunidad *maker*, hay disponible una gran cantidad de información sobre la influencia de los parámetros de impresión en las propiedades de las piezas para diversos materiales.

Entre los parámetros de impresión más importantes se encuentran la velocidad de impresión, la velocidad de extrusión, la altura y superposición de capa y el porcentaje de relleno.

- **Velocidad:** se puede distinguir entre la velocidad de impresión, velocidad a la cual se mueve el cabezal de extrusión mientras deposita el filamento durante la fabricación de la pieza; y la velocidad de extrusión, velocidad de desplazamiento del material por el extrusor. Este parámetro influye en los tiempos de impresión, en el espesor de filamento y en el tiempo de solidificación de la última capa impresa antes que la próxima se deposite sobre ella. Con una velocidad demasiado baja podrían no adherirse correctamente las capas, pero utilizando una demasiado alta, se pueden generar vibraciones en la máquina que repercutirá en la precisión dimensional de la pieza; además de impedir la correcta solidificación de las capas y otorgando un mal acabado [27]. Respecto al espesor de filamento, cuando las velocidades de desplazamiento y de extrusión son iguales se obtiene una hebra que es del mismo grosor que el diámetro del cabezal extrusor, un aumento del espesor al disminuir la velocidad de desplazamiento con respecto a la de extrusión, y una disminución del diámetro del filamento al aumentar la velocidad de desplazamiento lineal con respecto a la velocidad de extrusión [24].
- **Altura y superposición de capa:** la altura de capa o resolución en Z se encuentra limitada por el diámetro de la boquilla y por las velocidades elegidas, por lo que es la única resolución modificable mediante software. Además, sus valores mínimos dependen de elementos mecánicos como ser la rotación mínima de cada paso de motor que mueve el eje Z, y de la posibilidad de disminuir el diámetro de la boquilla. Este valor afecta la unión entre capas y define la resolución de la impresión, siendo el parámetro que más afecta a la calidad superficial de la pieza, a su rugosidad e influye en la resistencia y en las propiedades mecánicas, con una altura de capa relacionada a mejores resultados a medida que disminuye [27], [28], [29].
- **Relleno:** Al momento de imprimir por extrusión, las piezas no suelen ser macizas, sino que el usuario determina el porcentaje de relleno y el patrón de este al momento de configurar la impresión. Esto determina la masa y densidad de la pieza, así como su robustez, y define propiedades como la resistencia a la tracción, a la compresión e influye en el tiempo de impresión. Este parámetro puede tomar valores desde 0 a 100% [26], [27].

Cabe destacar que lo mencionado anteriormente puede no ser aplicable o no cumplirse al imprimir con los distintos tipos de impresión a jeringa, sino que lo expuesto puede variar no sólo de acuerdo al método de extrusión, sino incluso entre impresoras que trabajan con la misma tecnología.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

El material compuesto analizado en este trabajo consiste en polvo metálico de hidruro de titanio mezclado con un hidrogel de carboximetilcelulosa. Debido al elevado costo del TiH_2 , se decidió probar el material reemplazando el polvo metálico por un polvo cerámico de vidrio silico-cálcico-sódico (vidrio de ventana). Una vez comprobada la posibilidad de formar piezas en altura, se imprimieron muestras de titanio para llevar a cabo el sinterizado y los ensayos de interés.

2.1.1. Hidruro de Titanio (TiH_2)

El polvo de hidruro de titanio es un componente inorgánico normalmente utilizado en reemplazo del polvo de titanio debido a su menor costo y facilidad de manipulación. El hidruro de titanio es en general producido durante la fabricación de polvo de titanio mediante el proceso de hidrogenación-deshidrogenación (HDH). El HDH consiste en someter una pieza de titanio a altas temperaturas en presencia de hidrógeno con el fin de volverla quebradiza, seguido de una etapa de molienda donde se obtiene el polvo de hidruro de titanio y una etapa final donde se somete a este último a un proceso de deshidrogenación por calentamiento al vacío, obteniendo el polvo de titanio. El hidruro de titanio es, entonces, un producto intermedio del proceso [30].

El uso de polvos de hidruro de titanio como material de partida en reemplazo de polvos de titanio trae consigo múltiples ventajas no sólo un menor costo de materia prima, sino además una mejora en la densidad de sinterizado, una aceleración del proceso de densificación y homogenización; y una disminución del nivel de oxígeno en los productos terminados ya que el hidrógeno atómico emitido durante el sinterizado reduce los óxidos de la superficie y con ello se produce una disminución del contenido de oxígeno final [30], [31].

Para la fabricación de las piezas de titanio se utilizó hidruro de titanio Sigma-Aldrich® con un tamaño de partícula menor a 44μ (325 mesh) y densidad de $3,91g/cm^3$.

2.1.2. Carboximetilcelulosa (CMC)

La carboximetilcelulosa, es el derivado de la celulosa más importante, y es obtenida por la modificación química de la celulosa natural (*Ilustración 5*) [32]. La preparación de CMC consta de dos etapas: una primera etapa donde se obtiene celulosa alcalina como resultado de la reacción de celulosa natural con hidróxido de sodio (mercerización); y una segunda etapa donde se produce una eterificación usando ácido cloroacético o su sal de sodio. El objetivo final es convertir los grupos hidroxilos en grupos carboximetilo y de esta manera hacer posible la hidratación de la molécula, logrando la solubilidad en agua [33], [34]. El producto final contiene aproximadamente 25-35% de sales de subproductos (cloruro de sodio y glicolato de sodio); y puede secarse dando lugar a CMC de grado técnica o bien neutralizarse y refinarse obteniendo un mayor grado de pureza, CMC de grado alimenticio [34].

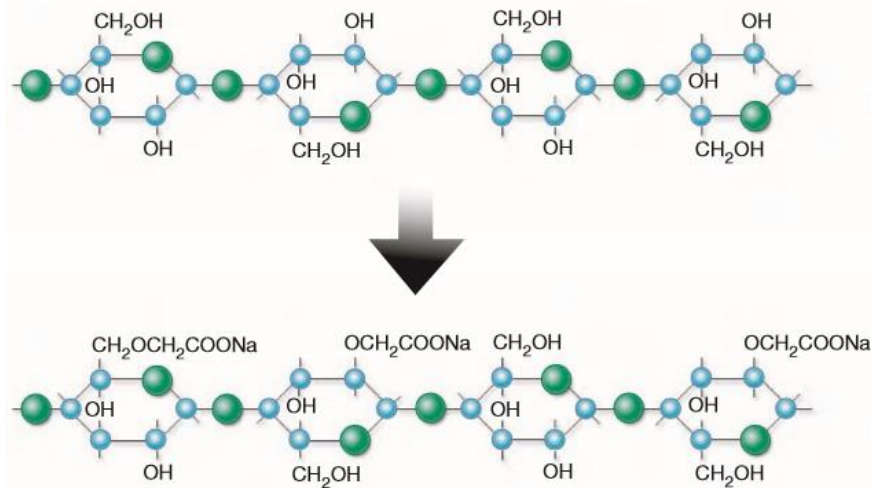


Ilustración 5. Estructura de la celulosa y de la carboximetilcelulosa [34].

La carboximetilcelulosa es un compuesto higroscópico, cuya propiedad más importante y útil es la habilidad de impartir viscosidad a soluciones acuosas, incrementándose de ocho a diez veces al utilizar el doble de concentración de este compuesto. Además, posee buenas propiedades reológicas para ser utilizada en bioimpresión ya que, debido a su naturaleza polimérica, es tixotrópica y las soluciones que forma pueden tener comportamientos desde casi Newtoniano hasta pseudoplástico. Por lo tanto, la viscosidad cambiará cuando diferentes fuerzas sean aplicadas sobre las soluciones, permitiendo que la solución sea extruida por una jeringa y luego los filamentos depositados mantengan su forma [34].

La descomposición de la carboximetilcelulosa fue estudiada a diferentes escalones de temperatura, determinando que alrededor de 250 °C, pierde el 50% de su peso y sufre una descarboxilación [35]. Al seguir aumentando la temperatura, se comprueba que sigue perdiendo masa, con residuos de entre un 12% y un 20% de acuerdo a un análisis termogravimétrico realizado hasta 700 °C [36] No se poseen más datos sobre la descomposición del CMC luego de esta temperatura.

Con la intención de asegurar la menor cantidad posible de residuos tras el sinterizado, en la preparación del material de impresión se utilizó CMC de grado alimenticio de calidad comercial [6].

2.1.3. Polvo de vidrio

El polvo a utilizar en reemplazo del hidruro de titanio debe tener una granulometría similar a la de este último para que ambas partículas sólidas presenten un comportamiento análogo. El polvo de vidrio se obtuvo colocando pequeños trozos de vidrio prelavados en un molino gravitacional durante 10 minutos y pasando el polvo obtenido a través de un tamiz de 230 mesh, alcanzando un tamaño de partícula menor a 63 μ . Si bien no es el tamaño de partícula deseado, la malla utilizada fue aquella con la mayor cantidad de número de luces de mallas dentro de una pulgada inglesa disponible en el laboratorio.

2.1.4. Impresora 3D de materiales no convencionales

En el laboratorio donde se realiza este proyecto se encuentra una impresora 3D de extrusión a jeringa, realizada por un estudiante durante una pasantía (*Ilustración 6*). La misma consiste en una adaptación de una impresora 3D de plástico donde, a diferencia de estas, la cama se mueve en los ejes X, Y y Z mientras que el cabezal donde se coloca la jeringa se encuentra fijo. El mismo sólo permite el uso de jeringas de 3ml, ya que el sistema de sujeción de la misma posee esas dimensiones. La impresora está acoplada a una computadora donde se encuentra instalado el software Repetier Host mediante el cual es posible controlarla.

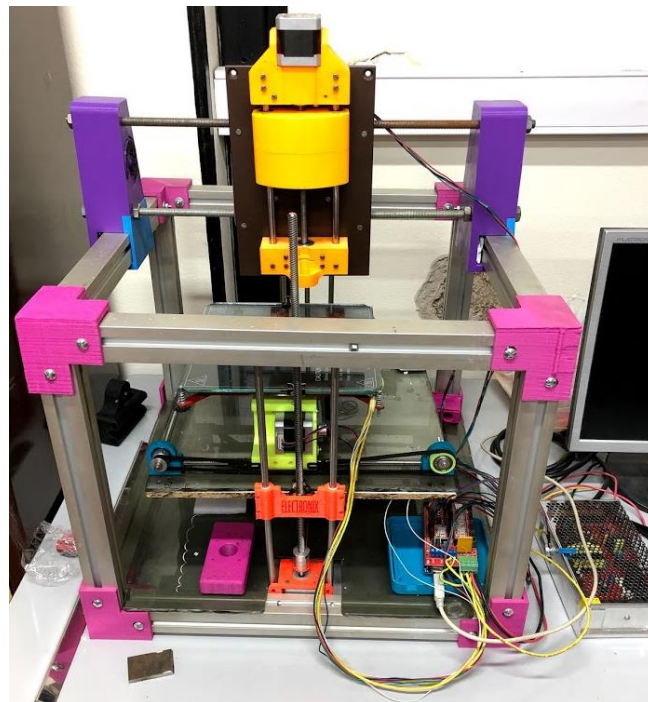


Ilustración 6. Impresora a jeringa del Laboratorio de Materiales.

2.2. Procedimiento Experimental

2.2.1. Determinación de las relaciones de concentración

Se comenzó con los datos obtenidos en un trabajo previo [6] en donde sólo se especifica la máxima concentración de partículas metálicas que es posible conseguir en una mezcla tal que esta fluya a través de una jeringa de 1ml (72%). Ante la falta de datos, se debieron determinar las relaciones de concentración entre los elementos componentes de la mezcla: TiH₂, CMC y agua destilada.

Con base en información provista por las autoras de dicho trabajo, el informe de printability entregado a las mismas por la empresa de bioimpresión LifeSI y la fórmula de cálculo de proporción de partículas metálicas planteada (1); se prepararon múltiples mezclas con diferentes relaciones de concentración de los elementos componentes buscando alcanzar un 72% de partículas metálicas.

$$\text{Proporción de partículas metálicas (\%)}: \frac{\text{TiH}_2 \text{ ml}}{\text{TiH}_2 \text{ ml} + \text{H}_2\text{Oml} + \text{CMCml}} \times 100 \quad (1)$$

Las diferentes mezclas fueron evaluadas según su facilidad de extrusión a partir de una jeringa de 3ml (2mm de diámetro de salida); y el mantenimiento de la forma del filamento extruido. A pesar de las pruebas realizadas, no se pudo alcanzar el 72% de partículas metálicas ya que no era posible incorporar la cantidad necesaria de polvo de vidrio. Por otro lado, al trabajar con el material se observó que, si bien ante el agregado de pequeñas cantidades de agua la consistencia y la capacidad de extrusión de las mezclas presentaban un gran cambio, en todos los casos los filamentos depositados comenzaban a secarse a los pocos minutos. Además, si se masaban los filamentos recién extruidos y tras una hora de secado a temperatura ambiente, la pérdida de masa era significativa. Teniendo en cuenta la imposibilidad de lograr las concentraciones buscadas y en base a lo observado, se planteó la hipótesis de que el agua no debía ser considerada para determinar la proporción de partículas metálicas, y se decidió determinar qué porcentaje de la misma era eliminada durante el secado.

Para ello, en primer lugar, se estudió la evaporación del agua frente a mismas cantidades de CMC y polvo de vidrio, pero distintas cantidades de agua. Se definieron cinco mezclas con la misma cantidad de CMC y de polvo de vidrio, pero diferente cantidad de agua, teniendo cada una 0,2ml de agua más que la anterior, conteniendo la primera 1ml. De cada mezcla se prepararon tres muestras y se masaron recién preparadas y tras 24 horas de secado a temperatura ambiente. Se calculó la diferencia entre ambas masas, se determinó la mediana de cada preparación y con dicho valor se calculó el porcentaje de agua evaporada de cada mezcla mediante la ecuación (2), teniendo en cuenta que 1ml de agua equivale a 1g, y que la variación solo puede corresponder a la pérdida de líquido.

$$A\% = \frac{\text{mediana}(\Delta m)}{m_{ap}} \times 100 \quad (2)$$

Donde $A\%$ es el porcentaje de agua evaporada, Δm es la diferencia entre la masa húmeda y la masa de la mezcla; y m_{ap} , la masa de la cantidad de agua con la cual se preparó la mezcla.

Luego, se decidió comprobar la influencia de la cantidad de CMC en el porcentaje de agua evaporada. Para ello, se realizaron cuatro mezclas con la misma cantidad de agua y de polvo de vidrio, pero diferente cantidad de CMC, en pasos de 0,06 g. Para calcular el porcentaje de agua evaporada en cada mezcla se realizó el mismo procedimiento que al estudiar el efecto de la variación de la cantidad de agua. La cantidad de agua utilizada fue la mínima que permitió obtener una mezcla homogénea con la muestra de mayor cantidad de CMC.

Finalmente, debido a que en [6] se menciona la necesidad de rehidratación de la mezcla, se analizó si el agua utilizada podía ser dividida en agua para formación del material y agua para modificar la viscosidad del mismo. Para ello, se decidió estudiar si la forma en que se agregaban los componentes de la mezcla afectaba la formación del hidrogel y por lo tanto las proporciones de agua evaporada. Con este fin, se consideró que la mezcla iba a constar de cuatro componentes: polvo de vidrio, CMC, agua para formación del gel y agua para modificación de la viscosidad y se prepararon mezclas añadiendo los componentes en las cuatro combinaciones posibles:

Mezcla 1: En primer lugar, se forma el hidrogel mezclando el CMC con el agua para formación del gel. Luego se añade el polvo de vidrio y una vez obtenida la mezcla se agrega el agua extra para modificar la viscosidad del material.

Mezcla 2: En primer lugar, se forma el hidrogel mezclando CMC con la totalidad del agua a utilizar (agua para formación del gel y agua para modificación de la viscosidad) y luego se añade el polvo de vidrio.

Mezcla 3: En primer lugar, se mezclan los polvos (polvo de vidrio y CMC) y se añade el agua para la formación del gel. Una vez obtenida esta mezcla, se agrega el agua para modificar la viscosidad del material.

Mezcla 4: En primer lugar, se mezclan los polvos (polvo vidrio y CMC) y luego se añade la totalidad del agua simultáneamente, es decir el agua para formación del gel y el agua para la modificación de la viscosidad.

Nuevamente, de cada mezcla se prepararon tres muestras y se midió su masa húmeda y su masa tras 24 horas de secado a temperatura ambiente. De cada una se estableció la diferencia entre los valores de masa húmeda y seca y se determinó su mediana. Luego, con dicho valor se calculó el porcentaje de material perdido como la relación entre la masa de material perdido y la masa total de la muestra.

Una vez evaluados los resultados obtenidos, se definieron las relaciones de concentración a utilizar. Para comprobar que la proporción de partículas metálicas fuese adecuada de forma tal que permitiese un sinterizado exitoso, se llevó a cabo una micrografía de un cilindro de titanio colado. La muestra se embutió en resina poliéster

preacelerada, se desbastó con lijas de granulometría decreciente (180, 600, 1000, 1200) y se pulió con un paño impregnado de agua y alúmina de grado 2. Se observó la misma bajo un microscopio Leica DM ILM con aumento 200x y se tomaron imágenes con cámara Moticam 2300. Las imágenes obtenidas fueron analizadas mediante el software propio de la cámara, Motic Plus 2.0.

2.2.2. Impresión de muestras de polvo de vidrio

Al determinar que las relaciones de concentración propuestas permitían un correcto sinterizado, se procedió a evaluar la posibilidad de realizar piezas macizas con la impresora a jeringa disponible en el Laboratorio de Materiales. Se utilizó un diseño CAD de un cilindro de 8mm de diámetro por 10 mm de alto; y mediante el software Repetier Host se realizó el laminado de la pieza y se setearon los parámetros de impresión variando entre la velocidad de la cama, la velocidad de extrusión, el flujo y la altura de capa. Se intentó disminuir el diámetro del filamento de salida en busca de una mayor resolución utilizando una aguja 21G (0,5mm de diámetro de salida). Las muestras obtenidas se desbastaron con lija N°180 con el fin de comprobar la unión de capas que presentaban.

2.2.3. Impresión comercial de muestras de polvo de vidrio

Debido a la imposibilidad de utilizar la impresora del laboratorio y para poder continuar con la investigación, se procedió a la obtención de muestras de polvo de vidrio mediante bioimpresión comercial. Dado que la impresora con la que cuenta la empresa está diseñada para una jeringa de 3ml con una aguja 21G y lo observado en el inciso 2.2.2, se debieron replantear las relaciones de concentración determinadas anteriormente. Se obtuvo una mezcla fácilmente extruible para tales condiciones con relaciones de 25,75:1 de polvo de vidrio y CMC; y 16,66:1 de agua y CMC. Luego, se entregó un archivo CAD con la forma y las dimensiones deseadas, material y las proporciones definidas; y se solicitaron cinco muestras cilíndricas de 8mm de diámetro y 10mm de alto con un 100% de relleno.

2.2.4. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de polvo de vidrio

Con el objetivo de evaluar la fidelidad de forma de las muestras de polvo de vidrio impresas comercialmente, es decir, la diferencia existente entre las dimensiones obtenidas y las seteadas en el archivo CAD, se llevó a cabo una inspección visual de las mismas y luego, un estudio geométrico. Se tomaron medidas de la altura y del diámetro de los cilindros mediante un calibre Vernier de precisión 0,05mm. Para medir la altura, se realizaron ocho divisiones sobre la base inferior de cada muestra como se observa en la *Ilustración 7*, mientras que los valores de diámetro se obtuvieron tomando medidas cada 2 mm a partir de la base. Para el análisis de los resultados, se consideró, en el caso de la altura, el promedio de los valores para cada muestra; mientras que, en el caso del diámetro, con el objetivo de realizar mejores comparaciones, se diferenció entre los valores de la base, diámetros medios y superiores.



Ilustración 7. Líneas para medición de altura.

La variación de ambas dimensiones fue calculada mediante la ecuación (3).

$$\Delta\varepsilon\% = \frac{\varepsilon_{medido} - \varepsilon_{CAD}}{\varepsilon_{CAD}} \times 100 \quad (3)$$

Donde $\Delta\varepsilon\%$ es la variación dimensional respecto del archivo CAD, ε_{medido} la dimensión medida y ε_{CAD} el valor seteado en el archivo CAD.

Además, teniendo en cuenta el total de las mediciones de diámetro y de altura, se obtuvieron los valores de estadística descriptiva mediante el uso de Microsoft Excel, con los que se calculó el coeficiente de variación.

2.2.5. Impresión comercial de muestras de TiH₂

Tras considerar que la poca fidelidad de forma de las piezas de vidrio fue consecuencia del secado a temperatura ambiente, y con el objetivo de evaluar las propiedades que presentarían piezas del material en estudio, se pidieron cinco muestras de TiH₂ con un 100% de relleno a la empresa de bioimpresión LifeSI. Para ello, se entregó un archivo CAD con un cilindro de 10 mm de diámetro por 8 mm de alto, material y las relaciones de concentración determinadas para una aguja 21G de polvo de vidrio y CMC. Asimismo, se solicitó que tras la impresión las piezas fueran colocadas en estufa.

2.2.6. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de TiH₂

La evaluación de fidelidad de forma de los cilindros impresos de hidruro de titanio respecto del archivo CAD enviado fue realizada siguiendo el mismo procedimiento descrito en el inciso 2.2.4. para el estudio de las muestras de polvo de vidrio. Debido a la diferencia de dimensiones respecto de estas últimas, la base de cada muestra se dividió en cuatro secciones en lugar de ocho para la medición de la altura y en el caso del diámetro, el paso de medición se redujo a 1,5mm.

2.2.7. Sinterizado

El sinterizado de las muestras de hidruro de titanio a ensayar fue llevado a cabo en un horno en atmósfera de vacío Sentro Tech del Laboratorio de Metalurgia de la Universidad Tecnológica Nacional (*Ilustración 8*).



Ilustración 8. Horno en atmósfera de vacío Sentro Tech.

Las muestras fueron sometidas a diferentes escalones de temperatura: primero a 200°C con el fin de eliminar el agua restante; luego a 600°C para que se produzca la deshidrogenación del hidruro de titanio; y finalmente a 1100°C para lograr el sinterizado de las partículas de titanio puro. El enfriamiento se realizó bajo la misma atmósfera. El ciclo térmico completo puede observarse en el *Gráfico 1* donde se indican las velocidades de calentamiento y enfriamiento en las distintas etapas.

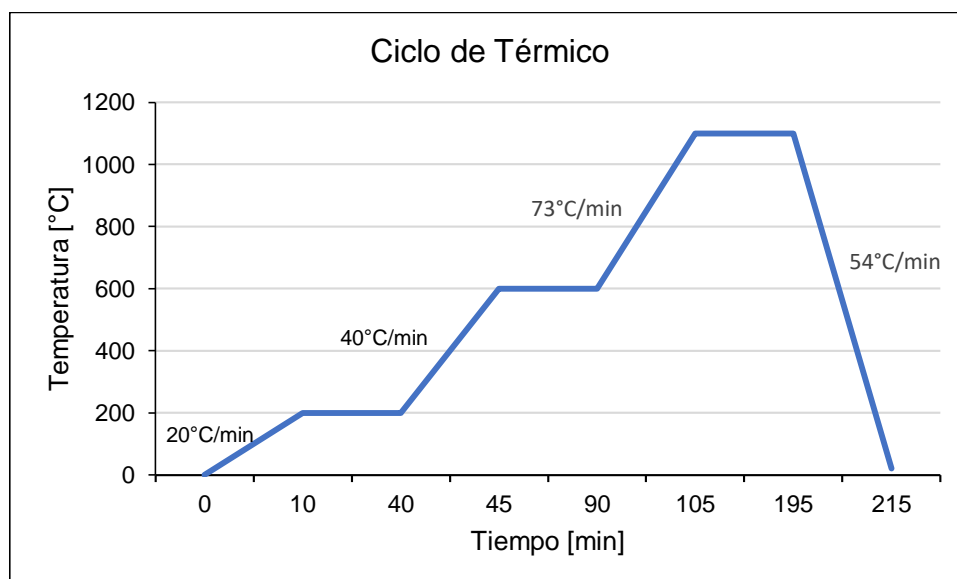


Gráfico 1. Ciclo Térmico.

2.2.8. Variación dimensional tras sinterizado

Con la finalidad de determinar los porcentajes de contracción de las muestras tras el proceso de sinterizado, se llevó a cabo la medición de las características geométricas de las mismas antes y después de dicho procedimiento mediante un calibre Vernier con una precisión de 0,05mm. Las variaciones dimensionales fueron calculadas tanto para el diámetro y la altura como para el volumen de las muestras mediante la ecuación (4). Los valores utilizados para el cálculo del volumen de las muestras antes y después del sinterizado son el resultado del registro y promedio las lecturas obtenidas en el inciso 2.2.6. y de las realizadas posteriormente al sinterizado.

$$\Delta\varepsilon\% = \frac{\varepsilon_{sinterizado} - \varepsilon_{verde}}{\varepsilon_{verde}} \times 100 \quad (4)$$

Siendo $\Delta\varepsilon\%$ la variación dimensional debido a la sinterización (%), ε sinterizado la dimensión tras el sinterizado y ε verde la dimensión de la pieza en verde.

Luego, se calculó la variación dimensional total experimentada por las muestras resultado de las contracciones dimensionales sufridas durante las etapas de secado y de sinterizado. Para esto se utilizó la ecuación (4) pero en lugar de comparar las dimensiones resultantes respecto de las piezas en verde se contrastaron contra las dimensiones del archivo CAD.

2.2.9. Variación de masa tras sinterizado

La masa de las muestras debería variar tras ser sometida al proceso de sinterizado debido a la eliminación de parte del aglutinante, CMC y agua restante. Para comprobar esto, se calculó la variación de la masa de las muestras mediante la ecuación (5) tras haber masado las mismas antes y después de la sinterización mediante una balanza con una precisión de 0,01 g.

$$\Delta M\% = \frac{M_{sinterizado} - M_{verde}}{M_{verde}} \times 100 \quad (5)$$

Siendo $\Delta M\%$ la variación de masa debido al proceso de sinterizado [%], $M_{sinterizado}$ masa de la muestra tras la sinterización [g] y M_{verde} la masa de la pieza en verde [g].

2.2.10. Análisis de porosidad

La porosidad de las muestras se estudió a través de dos métodos: método de Arquímedes y análisis de imágenes.

El método de Arquímedes, método sencillo y fiable desde el punto de vista experimental [7], permite determinar la porosidad de una pieza a partir de su masa y su volumen haciendo uso del principio de Arquímedes. Dicho método viene descrito en la

normativa ASTM C373-88 [16] y consiste en hallar los valores de masa seca (M_{seco}), masa sumergida ($M_{sumergida}$) y masa saturada ($M_{saturada}$) de la pieza de estudio. La masa seca es la masa de la pieza en seco. La masa sumergida refiere a la masa de la pieza impregnada mientras esta se encuentra sumergida en agua, habiendo sido previamente calentada en agua destilada durante 5 horas y tras reposar durante 24 horas luego del calentamiento. La secuencia realizada es necesaria para asegurar la eliminación de todas las moléculas de aire en el interior de la pieza. La masa saturada es la masa de la pieza después de ser extraída del agua y de haber eliminado el exceso de líquido con un paño húmedo.

Una vez determinadas las tres masas, la porosidad (P) de la pieza es determinada mediante la ecuación (6).

$$P\% = \left(1 - \frac{M_{seco}}{(M_{saturada} - M_{sumergida}) * \rho_{Ti}} \right) * 100 \quad (6)$$

Este método, permite calcular, además, la porosidad interconectada por medio de la ecuación (7).

$$P\% = \frac{M_{saturada} - M_{seco}}{M_{saturada} - M_{sumergida}} * 100 \quad (7)$$

El método fue aplicado en tres muestras. Los valores de las masas secas de cada muestra corresponden a los valores medidos en el inciso 2.2.9. La masa sumergida y masa saturada se midieron con una balanza de 0,01g de precisión. En ambos casos se efectuaron tres mediciones, con el fin de minimizar el error inherente a la medición y porosidad de las muestras.

La determinación de la porosidad de una pieza a través de análisis de imágenes comprende tres fases: toma de imágenes, tratamiento y toma de datos de cada una de las imágenes y análisis de los mismos. La toma de imágenes fue llevada a cabo con un microscopio óptico Leica DM ILM con un aumento de 200x, provisto de una cámara Moticam 2300 acoplada a una computadora. Tanto el tratamiento como la toma de datos a partir de las imágenes se llevaron a cabo mediante el uso del software ImageJ, software libre de National Institutes of Health. El análisis de los datos recabados se realizó con el software Microsoft Excel.

Se estudiaron las tres muestras analizadas con el método de Arquímedes, capturándose imágenes en ocho áreas diferentes para cada una de ellas. La secuencia de imágenes de cada muestra fue sometida a reducciones en escala de grises (*Ilustración 9*), seguido de la segmentación mediante aplicación de la función Threshold (*Ilustración 10*), función propia del software utilizado. En aquellas imágenes en las que fue necesario aumentar el contraste entre el área porosa y la matriz se aplicaron filtros como, por ejemplo, de realce de bordes.

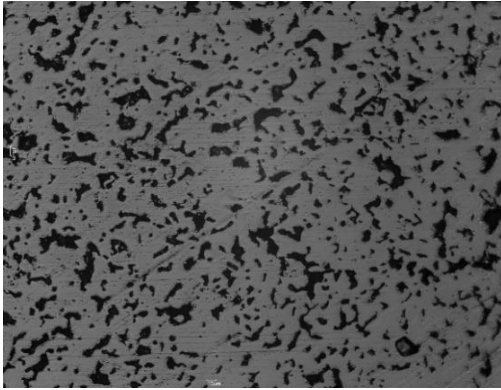


Ilustración 9. Imagen muestra porosa tras reducción en escala de grises.

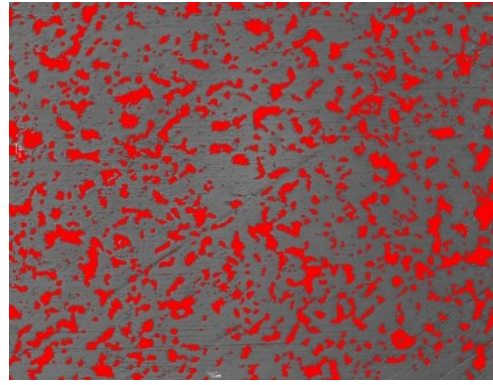


Ilustración 10. Imagen muestra porosa tras segmentación.

Una vez segmentada la secuencia de imágenes, se aplicó la función “análisis de partículas” obteniendo el porcentaje de porosidad de cada muestra. Sin embargo, el software no sólo provee este dato sino, además, el número de poros por imagen, área, perímetro y diámetro equivalente de cada poro; lo que permite caracterizar microestructuralmente cada muestra.

A partir de los datos facilitados por el software fue posible identificar la distribución de áreas de los poros presentes, clasificar los poros obtenidos según su diámetro equivalente en microporos (<10), mesoporos (<100) y macroporos (>100) y dar cuenta de la irregularidad de los mismos. Esta característica es posible medirla a través de un parámetro denominado factor de forma de poros (*Ilustración 11*), el cual representa una forma de la redondez de los poros y toma valores desde cero, en poros con máxima irregularidad, hasta uno, en poros esféricos.

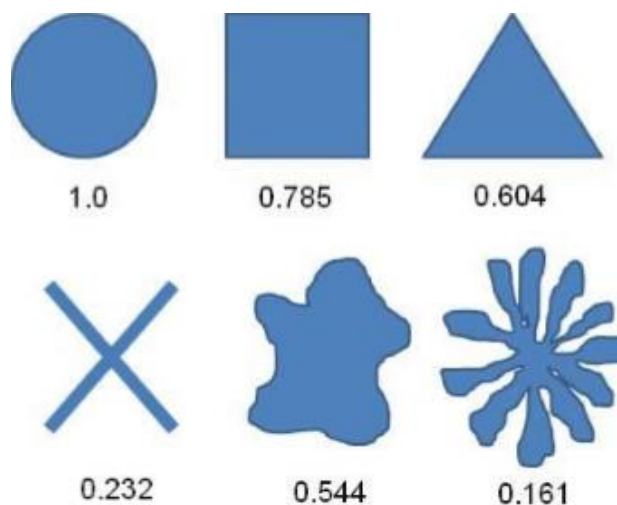


Ilustración 11. Factor de forma de algunas geometrías [7].

El factor de forma puede ser calculado a partir de las fórmulas (8) y (9), donde W es la redondez y es calculada a partir del perímetro y el área de cada poro; y Ff es el factor de forma.

$$W = \frac{(\text{Perímetro})^2}{4 * \pi * \text{Área}} \quad (8)$$

$$Ff = \frac{1}{W} \quad (9)$$

2.2.11. Estimación del módulo de Young (E)

Dado que las muestras obtenidas presentaban irregularidades en la base tal que no contaban con una sección uniforme, no se realizó el ensayo de compresión para determinar la resistencia y el módulo de Young ya que los resultados no serían representativos. Sin embargo, este último puede ser calculado teóricamente para compactos porosos a partir de la porosidad y del factor de forma de los poros mediante la relación de Nielsen [16], la cual se muestra en la ecuación (10).

$$E_p = E_{Ti} \left[\frac{\left(1 - \frac{P}{100}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_f} - 1\right) * \frac{P}{100}} \right] \quad (10)$$

Donde E_p , es el módulo de Young del Titanio completamente libre de poros (110 GPa), P es la porosidad del compacto y F_f es el factor de forma de los poros del compacto.

El módulo de Young fue estimado para las tres muestras utilizadas para estudiar porosidad. Los valores utilizados son los promedios obtenidos en el inciso 2.2.10.

2.2.12. Análisis de Residuos

Si bien usualmente se utiliza Difracción de Rayos X para obtener esta información, este método sirve sólo cuando las muestras tengan una estructura cristalina y no amorfa. Ante la incerteza de cómo son los residuos del material con el que se está trabajando hasta hacer el estudio, no se podría saber si se lograrían resultados, y se buscó un método alternativo. Una opción analizada fue la espectroscopía Infrarroja ya que muestra picos de absorción para elementos orgánicos, que deberían aparecer en el caso de residuos de un compuesto como la carboximetilcelulosa. Sin embargo, la información obtenida no es sencilla de procesar y ante la falta de compuestos orgánicos, no se detectarían residuos inorgánicos. Además, era necesario la destrucción de las muestras a estudiar. Frente a esta dificultad en los resultados y la poca cantidad de muestras disponibles, se decidió descartar este estudio.

Para evaluar los residuos de la pieza sinterizada luego de la eliminación del CMC se realizó un estudio de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Este se basa en emitir fotones de rayos X en dirección a la superficie de la pieza a evaluar, desplazando electrones de la capa atómica. Al ser activados y desplazados, los

electrones liberan energía cinética, que produce picos característicos del elemento y del estado de oxidación en el que se encuentre. La intensidad de los picos da información cuantitativa sobre la composición química, mientras que la localización de los mismos en el espectro de energía indica el estado químico del átomo emisor. [37]

Este método es no destructivo, cubre todos los elementos menos H y He, y es de alta sensibilidad, con un límite de detección de metales pesados de menos de 0,005% de concertación atómica (ppm en peso), y de límite de detección inferior al 1% para elementos ligeros orgánicos e inorgánicos [38]. Además, como la energía liberada característica de cada elemento ha sido altamente estudiada, hay mucha información disponible que permite realizar un análisis básico de los datos obtenidos.

Para realizar el estudio se utilizó un equipo Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ del año 2018 perteneciente al Lamarx (*Ilustración 12*), laboratorio ubicado en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba.



Ilustración 12. Espectrofotómetro fotoelectrónico K-alpha+. [39]

Se estudiaron dos muestras (*Ilustración 13*), una pulida mediante lija al agua N°180 y otra sin lijar para obtener los elementos presentes en la parte superficial. Previo a la realización del estudio, las muestras fueron limpiadas con etanol y se mantuvieron durante 48 horas en vacío. De cada pieza se obtuvieron datos mediante un survey cualitativo en un punto de 400 μm en el centro de la pieza, y luego de un decapado nanométrico mediante un haz de Argón. Al realizar un survey, se obtiene un espectro general que muestra todos los elementos presentes en la superficie de la muestra, permitiendo setear los parámetros para adquirir espectros para elementos específicos con alta resolución.

Una vez obtenido el espectro general en cada estudio realizado, se obtuvieron los datos de los espectros específicos de los elementos esperados como residuos (C, O, Na) y de titanio, para comprobar si éste se encontraba oxidado. Las energías de enlace de los elementos fueron estudiadas de manera individual, comparando entre los datos de Thermo Fisher y los valores obtenidos para cada pieza con y sin decapado.



Ilustración 13. Muestra lijada y sin lijar, de izquierda a derecha.

2.2.13. Evaluación de la presencia de defecto

Tanto en las piezas impresas en el Laboratorio de Materiales como en las de TiH_2 impresas comercialmente, se pudo observar tras el secado, un defecto en la base de las mismas. Si bien en un principio se planteó que el motivo de su aparición se debía al desplazamiento del material que provocaba la jeringa al imprimir y a las altas velocidades utilizadas, esta hipótesis fue descartada luego de observar en un video provisto por la empresa de bioimpresión que en las muestras de TiH_2 las primeras capas impresas presentaban un 100% de relleno.

Con el objetivo de evaluar si el hueco en la base de las muestras se debe al método de fabricación o si es inherente a la pérdida de agua del material, se realizaron tres mezclas para hacer cilindros mediante extrusión manual. Para ello, se mantuvo constante la cantidad de polvo de vidrio y de carboximetilcelulosa, pero diferente cantidad de agua teniendo cada mezcla 0,2ml de agua más que la anterior, conteniendo la primera mezcla 1,6ml. Con cada mezcla se extruyeron dos muestras. Tras 24 hs de secado a temperatura ambiente, se desbastaron con lijas al agua N° 180.

3. Resultados y Discusión

3.1. Determinación de las relaciones de concentración

Ante la imposibilidad de lograr mezclas con una concentración de 72% de partículas metálicas en volumen y al observar un gran cambio en la masa de los filamentos extruidos, se procedió a determinar qué porcentaje del agua era eliminada durante el secado frente a variaciones de la cantidad de agua, de CMC y de la forma de preparación de la mezcla.

En la *Tabla 1* se muestran las mezclas evaluadas con diferentes cantidades de agua. En la misma se puede ver la cantidad de agua que contenía cada una de ellas ($H_2O[g]$), la diferencia entre su masa húmeda y su masa seca ($\Delta [g]$), la mediana de la cantidad de masa perdida para cada mezcla y el porcentaje asociado a esta. A simple vista, a partir de los resultados obtenidos, se puede decir que sin importar la cantidad de agua con la cual la mezcla sea preparada, entre un 80% y 90% del agua añadida se evapora durante el secado.

Tabla 1. Porcentaje de pérdida de masa de mezclas con diferente contenido de agua.

Mezcla	$H_2O[g]$	$\Delta [g]$			Mediana	$\Delta [%]$
M1	1	0,88	0,85	0,9	0,88	88
M2	1,2	1	1,02	0,98	1	83,33
M3	1,4	1,16	1,19	1,13	1,16	82,86
M4	1,6	1,39	1,32	1,34	1,34	83,75
M5	1,8	1,59	1,54	1,57	1,57	87,22

Lo mismo sucede ante cantidades variables de carboximetilcelulosa. En la *Tabla 2* puede visualizarse que la cantidad de este componente no influye en la cantidad de líquido evaporado durante el secado, encontrando nuevamente valores cercanos a un 90%.

Tabla 2. Porcentajes de pérdida de masa de mezclas con diferente contenido de CMC.

Mezcla	CMC[g]	$\Delta [g]$			Mediana	$\Delta [%]$
M1	0,06	1,48	1,49	1,51	1,49	93,13
M2	0,12	1,34	1,42	1,49	1,42	88,75
M3	0,18	1,38	1,47	1,43	1,43	89,38
M4	0,24	1,42	1,51	1,44	1,44	90,00

Finalmente, si observamos la *Tabla 3*, podemos establecer que sin importar como se añadan los elementos componentes durante la preparación de la mezcla, el rango de porcentaje de pérdida de agua se mantiene. Si bien la mezcla puede prepararse de múltiples formas, se recomienda mezclar primero los sólidos en búsqueda de una mayor homogeneidad.

Tabla 3. Porcentaje de pérdida de masa de mezclas con diferente preparación.

Mezcla	Δ [g]			Mediana	Δ [%]
M1	1,24	1,24	1,24	1,24	88,57
M2	1,19	1,20	1,24	1,20	85,71
M3	1,24	1,23	1,26	1,24	88,57
M4	1,23	1,26	1,23	1,23	87,86

Teniendo en cuenta que en todos los casos se pierde entre un 80% y un 90% del agua tras la etapa de secado, se puede dar cuenta que un porcentaje muy pequeño de dicho componente participará en la formación de la pieza final. Es por esto que se determina que el agua no debería ser considerada en el cálculo de proporción de partículas metálicas y sólo debería tenerse en cuenta como el componente que permite la formación del gel y que otorga fluidez a la mezcla permitiendo su extrusión. El nuevo método de cálculo resultará más representativo de la cantidad de partículas metálicas presentes en la pieza impresa, siendo válido solo para ésta. Se plantea la ecuación (11).

$$\text{Proporción de partículas metálicas \%} = \frac{TiH_2 [g]}{TiH_2 [g] + CMC [g]} * 100 \quad (11)$$

Cabe destacar que la fórmula planteada en la ecuación (1) de Materiales y Métodos [6], no debe ser dejada de lado ya que al ocupar el agua un mayor volumen que los otros compuestos por sus diferentes densidades; permitirá predecir los porcentajes de contracción volumétrica que sufrirán las piezas finales.

A partir del análisis realizado de la cantidad de agua evaporada, se definieron para una jeringa de 3ml las relaciones de concentración en masa de 34:1 de polvo de vidrio y CMC; y de 15:1 de agua y CMC. Estas relaciones fueron las que permitieron una fácil extrusión manual y dieron lugar a filamentos que mantuvieron su forma, con la mayor cantidad de polvo de vidrio posible.

Una vez definidas las proporciones entre los componentes, se procedió a determinar si las mismas permitían un correcto sinterizado. En la *Ilustración 14* se muestran las mediciones realizadas sobre áreas metálicas con la herramienta de medición lineal del software Motic Plus 2.0 y en la *Tabla 4*, cada segmento con su correspondiente longitud. A partir de los valores obtenidos, podemos dar cuenta que, a pesar de la alta porosidad observada, la pieza ha sinterizado correctamente dada la existencia de zonas con un tamaño mayor al de las partículas de hidruro de titanio utilizadas para su fabricación.

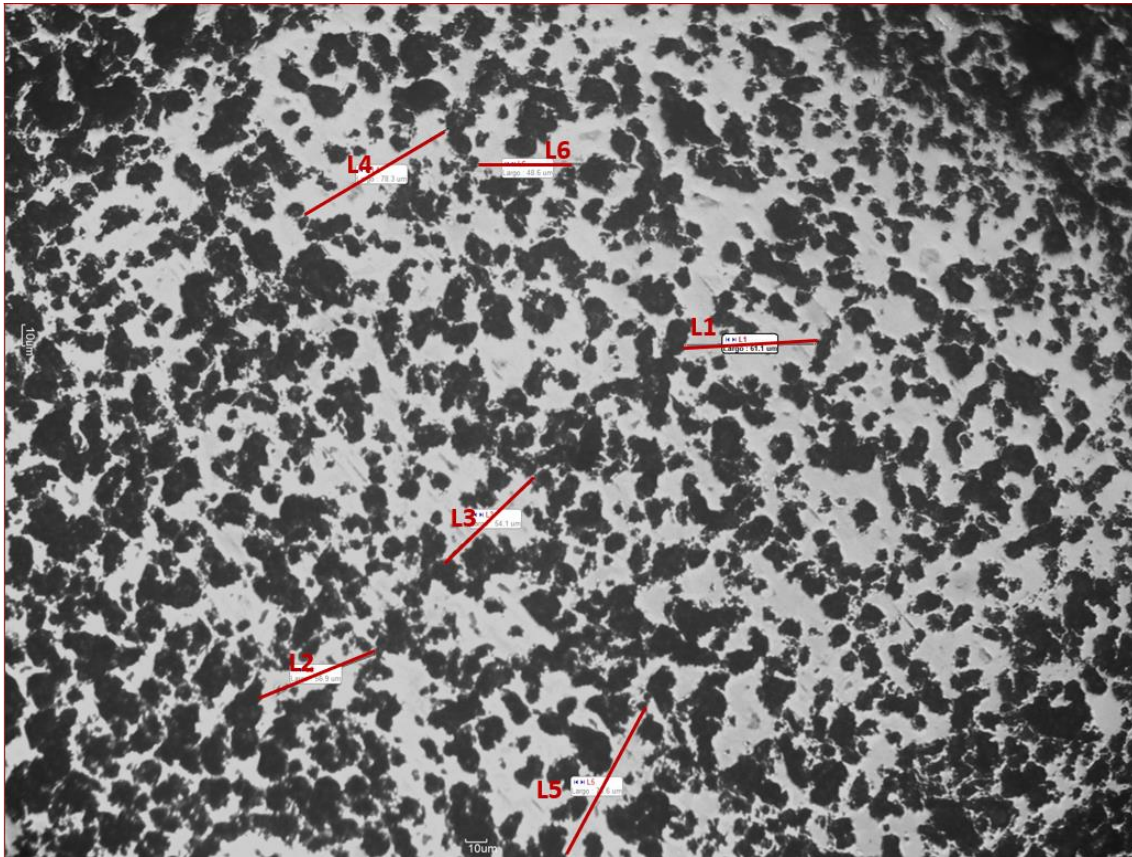


Ilustración 14 . Micrografía de TiH_2 sinterizado.

Tabla 4. Longitud de segmentos medidos.

Segmento	Longitud [μm]
L1	61,1
L2	57
L3	54
L4	78,3
L5	75,6
L6	48,6

3.2. Impresión de muestras de polvo de vidrio

Una vez definidas las relaciones de concentración a utilizar, se procedió a realizar las pruebas de impresión. Al intentar imprimir un cilindro de las dimensiones especificadas se pudo observar que esto no era posible ya que el diámetro de salida de la boquilla de la jeringa sumado al elevado valor de las velocidades mínimas de la impresora, no permitía la obtención de una figura regular, produciéndose un arrastre del filamento (*Ilustración 15*). Como consecuencia, fue necesario aumentar las dimensiones del diseño 1,5 veces.

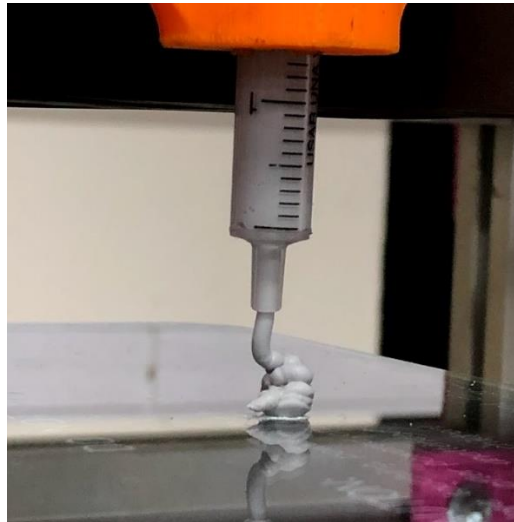


Ilustración 15. Impresión cilindro de 8mm de diámetro y 10mm de altura.

Una vez modificado el CAD, se realizó un barrido de los parámetros de impresión hasta dar con aquellos que permitieron obtener una figura cilíndrica (*Ilustración 16*). Los mismos se encuentran en la *Tabla 5*. A pesar de haber logrado imprimir piezas, debido a la escasa cantidad de material que permitía colocar en la jeringa el diseño del sistema de sujeción de la misma, no se pudieron obtener figuras de la altura deseada.

Tabla 5. Parámetros de impresión seleccionados.

Parámetros de Impresión	
Altura de capa	1mm
Diámetro de extrusión	2mm
Diámetro de filamento	2mm
Flujo	50%
Temperatura cama	60°C
Relleno	100%
Velocidad de cama	40

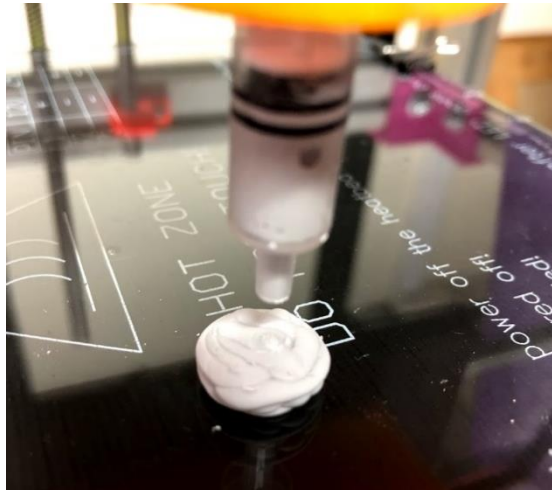


Ilustración 16. Impresión cilindro con dimensiones aumentadas 1,5 veces.

Luego, al intentar utilizar una aguja 21G, debido a la disminución del diámetro de salida, el motor ejerció una fuerza sobre el émbolo tal que la jeringa se desplazó a lo largo del soporte. Ante esta situación, se extrajo la aguja de un capuchón de aguja 21G, logrando una mayor resolución al disminuir el diámetro de salida a aproximadamente 1mm. El único parámetro modificado fue la altura de capa, la cual se seteó en 0,5mm.

En ambos casos se obtuvieron figuras cilíndricas (*Ilustraciones 17 y 19*), que al secarse mantenían su forma pero que poseían un hueco en su base (*Ilustración 18*). El mismo se atribuye a un filamento de salida grueso y a altas velocidades en comparación con otros sistemas de bioimpresión que no permite una correcta deposición del filamento desplazando el material del centro de la pieza durante el proceso de impresión. Por otro lado, tras el lijado de una de las piezas (*Ilustración 20*), fue posible comprobar una correcta unión de capas dando cuenta que el material permite la formación en altura de figuras con múltiples capas.



Ilustración 17. Pieza impresa con jeringa 3ml.



Ilustración 18. Pieza impresa con jeringa 3ml, vista inferior.



Ilustración 19. Pieza impresa con capuchón de aguja 21G.



Ilustración 20. Pieza impresa con capuchón de aguja 21G lijada, vista inferior.

Las pruebas de impresión no pudieron continuarse debido a que el equipo dejó de funcionar. No se pudo determinar el motivo, y ya que la impresora 3D disponible podía ser mejorada en varios aspectos, se decidió hacer un relevamiento de las fallas que presentaba y proponer una solución definitiva. En el *Anexo 1: Rediseño de impresora de materiales no convencionales*, se presenta lo realizado.

3.3. Impresión comercial de muestras de polvo de vidrio

Al no poder seguir utilizando la impresora 3D del Laboratorio de Materiales se encargaron muestras de polvo de vidrio a la empresa de bioimpresión LifeSI. En la *Ilustración 21* pueden observarse los cuatros cilindros entregados, los cuales fueron recibidos junto a un informe con las relaciones de concentración de los componentes del material y los parámetros de impresión utilizados (*ver Anexo 2: Informe de evaluación de imprimibilidad de muestras de vidrio*). En el mismo, la empresa indica que el material es imprimible pero que consideró necesario modificar la relación de concentración de CMC y agua planteada, aumentando la cantidad de agua en un 10%. A simple vista puede decirse que el material entregado permite formar piezas en altura mediante la adición de capas sucesivas dando lugar a objetos manipulables y autosostenidos.



Ilustración 21. Cilindros impresos de polvo de vidrio.

3.4. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de polvo de vidrio

Una vez obtenidas las muestras, se llevó a cabo el estudio geométrico de cada una de ellas. En la *Tabla 6* se exponen las variaciones porcentuales de los diámetros de cada muestra, donde se puede observar, en general, grandes diferencias entre el valor esperado y los obtenidos. En el caso de los diámetros de la base, a excepción del cilindro C, la diferencia porcentual positiva denota su mayor valor respecto del setado en el CAD; mientras que los porcentajes negativos hallados en los diámetros superiores indican valores menores al esperado. Los valores encontrados en los extremos de la pieza, sumado a las diferencias existentes en los diámetros medio inferior y medio superior, da como resultado la forma cónica que han adquirido las piezas.

Tabla 6. Variación porcentual del diámetro de muestras de polvo de vidrio.

		Variación Diámetro [%]			
Medida \ Muestra		A	B	C	D
	Diám. superior	-25	-21	-13	-32
	Diám. medio superior	-21	-4	-10	-16
	Diám. medio inferior	16	11	22	-9
	Diám. Base	29	28	6	-6

Además, teniendo en cuenta la variación entre los valores porcentuales más altos y más bajos de cada muestra, las diferencias llegan a ser de entre un 40% y un 50 %, denotando una fidelidad de forma muy baja (*Ilustraciones 22 y 23*).



Ilustración 22. Cilindros de polvo de vidrio, vista lateral.



Ilustración 23. Cilindros de polvo de vidrio, vista superior.

En lo que respecta a la altura, en la *Tabla 7*, se puede observar que los cilindros son más bajos de lo esperado en valores cercanos a un 30%, demostrando un colapso que se condice con el mayor diámetro de la base. En la *Ilustración 21* puede visualizarse mejor esta diferencia.

Tabla 7. Variación porcentual de la altura de muestras de polvo de vidrio.

Variación altura [%]			
A	B	C	D
-34	-31	-3	-32

En el caso particular del cilindro “C”, tanto en diámetro como en altura, es la muestra que mayores diferencias presenta respecto a las demás. Si bien su variación en altura es menor, al igual que la diferencia que presenta su diámetro de la base; este posee un colapso lateral que provoca una baja fidelidad de forma debido a irregularidades a lo largo del cuerpo, con mayores variaciones de los diámetros medios.

Al realizar el análisis estadístico con todas las mediciones tomadas (*Tablas 8 y 9*), se observa para ambas dimensiones que la media es levemente mayor que la mediana indicando que estamos frente a una distribución asimétrica. Esto se condice con la poca representatividad de estos parámetros respecto de las mediciones de diámetro obtenidas, no siendo así para la altura. En este caso, las variaciones porcentuales alrededor de un 30% para un diseño de 10mm se reflejan en el valor de mediana obtenida.

La dispersión de los datos, puede verse reflejada, además, en los coeficientes de variación de ambas dimensiones, siendo cercanos a un 20%; y en el alto valor que posee el rango. Este da cuenta de la gran diferencia existente entre los valores mínimos y máximos encontrados, representando además un 61% y un 44% del diámetro y de la altura del CAD, respectivamente. Lo analizado denota la falta de homogeneidad entre las mediciones obtenidas, resultando, además, en muestras poco semejantes.

Tabla 8. Estadística descriptiva diámetro, muestras polvo de vidrio.

Estadística Descriptiva Diámetro	
Media	7,82
Mediana	7,3
Desviación estándar	1,42
Rango	4,9
Coefficiente de variación	0,18

Tabla 9. Estadística descriptiva altura, muestras polvo de vidrio.

Estadística Descriptiva Altura	
Media	7,50
Mediana	7
Desviación estándar	1,42
Rango	4,4
Coefficiente de variación	0,19

Teniendo en cuenta que la mezcla poseía una mayor cantidad de agua que la especificada y que las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, la baja fidelidad de forma de las mismas sería consecuencia no sólo de la pérdida de agua sino, especialmente, del colapso producido durante el secado. Las diferencias de las dimensiones respecto del CAD resultado de la disminución volumétrica por evaporación del agua no pudieron determinarse debido a la gran variación de las dimensiones de las muestras. Ante estos resultados, se considera que la relación de H₂O y CMC planteada debería intentar respetarse, así como realizar alguna acción post-impresión para el secado de las muestras.

Finalmente, se destaca que no se observaron huecos en las bases de las muestras recibidas como los que se formaban en las figuras realizadas con la impresora del Laboratorio de Materiales. Por lo tanto, se cree que el aumento de resolución debido a una disminución del diámetro de salida y a las bajas velocidades utilizadas, evitó el desplazamiento de material en el centro de la pieza.

3.5. Impresión comercial de muestras de TiH₂

Una vez comprobado mediante la impresión de muestras de polvo vidrio que el material permitía obtener piezas macizas en altura, se procedió a trabajar con el material de interés. En la *Ilustración 24* pueden observarse los cinco cilindros de TiH₂ entregados por la empresa de bioimpresión LifeSI. Estos fueron recibidos junto a un informe donde se indica que la relación de concentración de los sólidos planteada fue respetada y que durante el proceso de calibración de material determinaron que la relación agua y CMC era de 16,5:1. Tras realizar la impresión, las muestras fueron llevadas a estufa como fue solicitado (ver *Anexo 3: Informe de impresión de muestras de hidruro de titanio*).



Ilustración 24. Cilindros impresos de TiH₂.

3.6. Evaluación de la fidelidad de forma de muestras de TiH₂

Al igual que con las muestras de polvo de vidrio, se llevó a cabo el estudio geométrico de las muestras de TiH₂ obtenidas. En las *Tablas 10 y 11* puede observarse una gran variación entre las dimensiones seteadas en el archivo CAD y las resultantes. A diferencia de los cilindros de vidrio, si bien existe un colapso denotado por la variación creciente de los diámetros desde la base, todos los valores poseen una diferencia negativa, es decir, todas las medidas son menores al valor buscado. Las muestras también presentan, de cierta manera, forma cónica. La menor variación entre los diámetros de la base y superiores en comparación a los de vidrio, con diferencias totales cercanas al 15%, y con un solo caso de 32%; da como resultado una mejor fidelidad de forma, teniendo mayor semejanza a un cilindro (*Ilustración 25*).

Tabla 10. Variación porcentual del diámetro de muestras de TiH₂.

		Variación Diámetro [%]				
Medida \ Muestra		A	B	C	D	E
	Diám. superior	-14	-16	-32	-25	-25
	Diám. medio superior	-16	-24	-21	-25	-19
	Diám. medio inferior	-17	-19	-17	-18	-13
	Diám. Base	0	-7	0	-4	-14

Tabla 11. Variación porcentual de la altura de muestras de TiH_2 .

Variación altura [%]				
A	B	C	D	E
-31	-23	-22	-26	-24

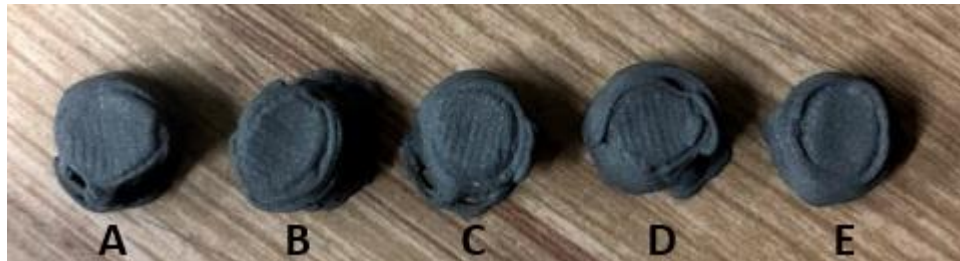


Ilustración 25. Cilindros de TiH_2 , vista superior.

Al tener en cuenta todas las mediciones realizadas (Tablas 12 y 13), se puede observar que los valores de media y mediana para la altura y el diámetro son prácticamente iguales, resultando en una distribución de valores simétrica. Además, al evaluar las medidas de dispersión, se obtiene que la desviación estándar en ambas dimensiones es considerablemente menor respecto de las muestras de polvo de vidrio y de igual manera, los coeficientes de variación, adquiriendo valores de un 10% y un 5% para el diámetro y la altura, respectivamente. Al analizar los rangos, encontramos variaciones de un 32% y un 15%, siendo mayor en el diámetro debido al colapso que sufren los cilindros, pero de menor magnitud que en comparación con las muestras de vidrio. La disminución en los valores de dispersión obtenidos muestra que, a pesar que las dimensiones resultantes se encuentren lejos de las buscadas, todas las muestras son similares entre sí.

Tabla 12. Estadística descriptiva diámetro, muestras TiH_2 .

Estadística Descriptiva Diámetro	
Media	8,37
Mediana	8,3
Desviación estándar	0,84
Rango	3,2
Coefficiente de variación	0,1

Tabla 13. Estadística descriptiva altura, muestras TiH_2 .

Estadística Descriptiva Altura	
Media	5,99
Mediana	6
Desviación estándar	0,32
Rango	1,2
Coefficiente de variación	0,05

Teniendo en cuenta todos los datos analizados, se puede decir que la diferencia entre las dimensiones seteadas en el archivo CAD y las obtenidas, se debe principalmente a la evaporación del agua durante el secado; lo cual se correspondería con aproximadamente el 80% del agua que se evapora durante el mismo, dado que este componente en volumen representa aproximadamente el 70% de la mezcla. Asimismo, la mayor fidelidad de forma en cuanto a la diferencia existente entre los diámetros a lo largo de la altura de las muestras, denotaría que la pieza sólo sufre colapso durante la impresión y no durante el secado en estufa.

Por otro lado, durante la inspección visual de las muestras se observaron irregularidades en las bases de las mismas (*Ilustración 26*). Los cilindros B, D y E presentan un hueco visible, mientras que en los cilindros A y C, si bien la base se encontraba completa, se podía inferir que esa alteración también existía ya que en los laterales la falta de unión entre algunas capas permitía observar un vacío en el interior de los mismos.



Ilustración 26. Cilindros de TiH_2 , vista inferior.

Debido a las dimensiones de las muestras y que el diámetro de las irregularidades variaba desde la base hacia su extremo superior de manera decreciente, sólo pudo estimarse mediante el uso de un calibre Vernier la altura. Los valores obtenidos eran homogéneos y al compararlo con la mediana de la altura de cada muestra, se determinó que representaban aproximadamente un 57% del valor. Este vacío es similar al presente en las piezas obtenidas con la impresora del Laboratorio solo que, gracias al video de la impresión proporcionado por LifeSi, puede comprobarse que las primeras capas presentaban un 100% de relleno. Por lo tanto, el motivo de este defecto no se correspondería con el arrastre del material y las altas velocidades seteadas, sino con la forma de perder agua del material durante el secado. Se estima que, contrario a lo esperado, las piezas no solo disminuirían sus dimensiones debido a la evaporación del agua, sino que también presentarían un rechupe en su interior. Esto podría estar relacionado con la técnica de manufactura utilizada o bien, ser inherente al material. Se cree que las muestras de polvo de vidrio obtenidas comercialmente podrían haber tenido un hueco que no era visible en su exterior.

3.7. Variación dimensional tras sinterizado

Luego de sinterizar las muestras, se estudiaron las variaciones porcentuales de diámetro, altura y volumen de las mismas tras dicho proceso (*Gráfico 2*). A pesar de que los porcentajes de variación de los diámetros y alturas no son homogéneos y van desde un 6% a 16% y desde un 14% a 20% respectivamente, puede destacarse que en todos los casos los diámetros de las muestras sufren un porcentaje de contracción menor al experimentado por su altura. Como resultado de las elevadas contracciones dimensionales de las muestras, se obtienen variaciones volumétricas aún mayores, llegando a valores superiores al 35%.

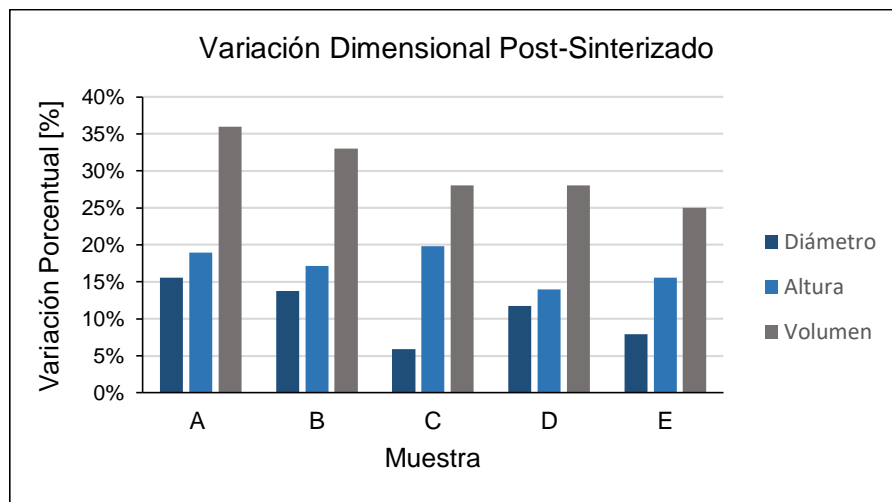


Gráfico 2. Variación dimensional tras sinterizado.

Las contracciones dimensionales debido al proceso de sinterización se suman a la disminución de las dimensiones de las muestras durante el secado tras su impresión. Con una disminución volumétrica de alrededor de un 30% a un 40% durante el secado y desde un 25% a más de un 35% tras el proceso de sinterización, se daría lugar a una diferencia de aproximadamente un 70% entre las dimensiones del archivo CAD y las resultantes en las piezas finales. Esta diferencia se condice, una vez más, con las contracciones debido a la pérdida de agua a lo largo del proceso de fabricación, ya que este componente de la mezcla representa alrededor de un 70% del volumen total.

Las diferencias de diámetro, altura y volumétricas de las piezas finales respecto del archivo CAD son homogéneas y pueden observarse en el *Gráfico 3*. Las diferencias porcentuales de diámetro y altura están por encima de un 20% y por debajo de un 40%, respectivamente, sufriendo siempre la altura mayores contracciones que el diámetro.

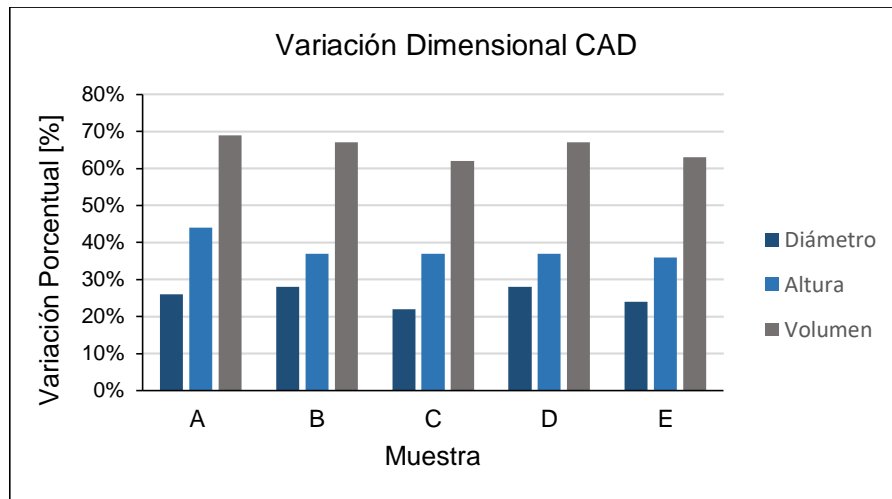


Gráfico 3. Variación dimensional respecto archivo CAD.

3.8. Variación de masa tras sinterizado

Además de la variación dimensional de las muestras tras el sinterizado, se determinó el porcentaje de variación de masa que presentaron las mismas luego de dicho proceso. Los resultados obtenidos pueden observarse en la *Tabla 14*. En todos los casos, la masa disminuyó y puede decirse que los valores encontrados son homogéneos, siendo tres de ellos iguales.

Tabla 14. Variación de la masa tras sinterizado.

Masa			
Muestra	Mverde	Msinterizado	Δ [%]
A	0,51	0,49	5
B	0,50	0,48	5
C	0,46	0,45	3
D	0,48	0,46	5
E	0,47	0,43	6

Al considerar las cantidades de cada componente que fueron utilizadas para realizar la mezcla, y teniendo en cuenta que entre un 80% y un 90% del agua se evapora durante el secado, los valores obtenidos resultan cercanos al porcentaje correspondiente a la suma de CMC y agua restante presentes en las piezas antes de ser sinterizadas. Es correcto que este porcentaje no represente el total de estos componentes debido a la posible presencia de residuos.

3.9. Análisis de porosidad

Con el fin de estudiar la porosidad de las muestras, se determinaron los porcentajes de porosidad de las mismas mediante los métodos de Arquímedes y de análisis de imágenes; y se realizó el estudio de las características más importantes de los poros: tamaño y forma.

En la *Tabla 15* se muestran las porosidades porcentuales halladas para cada muestra. Puede observarse que los valores obtenidos por el método de Arquímedes son menores a los medidos mediante el análisis de imágenes. Esto se debe a que este último no proporciona medidas exactas ya que sólo tiene en cuenta parte de las superficies de las muestras, siendo por tanto imposible estimar el volumen poroso que existe en su interior. Si bien los resultados de ambos métodos no pueden ser comparados por tratarse de porosidades superficiales y volumétricas en uno y otro caso, las diferencias resultantes entre los valores obtenidos mediante los mismos concuerdan con las encontradas en la literatura [40].

Tabla 15. Porosidad de muestras por métodos de Arquímedes y análisis de imágenes.

Porosidad [%]		
Muestra	Arquímedes	Análisis de Imágenes
A	24,79	22,48
D	25,24	23,16
E	32,13	30,9

Las porosidades halladas son considerablemente menores a las definidas en la literatura como suficientes para estimular el crecimiento óseo (55-65%) [15]. Sin embargo, los valores obtenidos para las muestras A y D, superiores a un 20%, son similares a la porosidad existente en el hueso cortical (5-30%), mientras que la porosidad de la muestra E, se aproxima a la del hueso esponjoso (30-90%) [7]. Asimismo, la interconectividad entre los poros es baja, lo cual se encuentra reflejado en los porcentajes de porosidad interconectada determinados mediante Arquímedes, inferiores a un 5%; lo que se condice, además, con lo observado en el microscopio, que mostraba la presencia de poros aislados bien definidos con algunos poros de mayor tamaño que podrían ser el resultado de la unión de dos o más poros.

A pesar de la inexactitud del método de análisis de imágenes, este permite tener una idea muy aproximada del tamaño de poros presentes en la superficie y la forma de los mismos.

El tamaño de los poros es generalmente descripto mediante los valores de área y de diámetro equivalente. En primer lugar se analizaron las áreas de los poros existentes en las muestras de interés, pudiendo determinarse que en todos los casos más de un 80% de los poros poseía un área menor a $100\mu\text{m}^2$, como se muestra en los *Gráficos 4, 5 y 6*. Además, si bien había presencia de poros con áreas entre $100\mu\text{m}^2$ y $200\mu\text{m}^2$ y entre $200\mu\text{m}^2$ y $300\mu\text{m}^2$, estos se encontraban en porcentajes menores a un 10%. Los porcentajes asociados a áreas mayores a $300\mu\text{m}^2$ eran cercanos a cero.

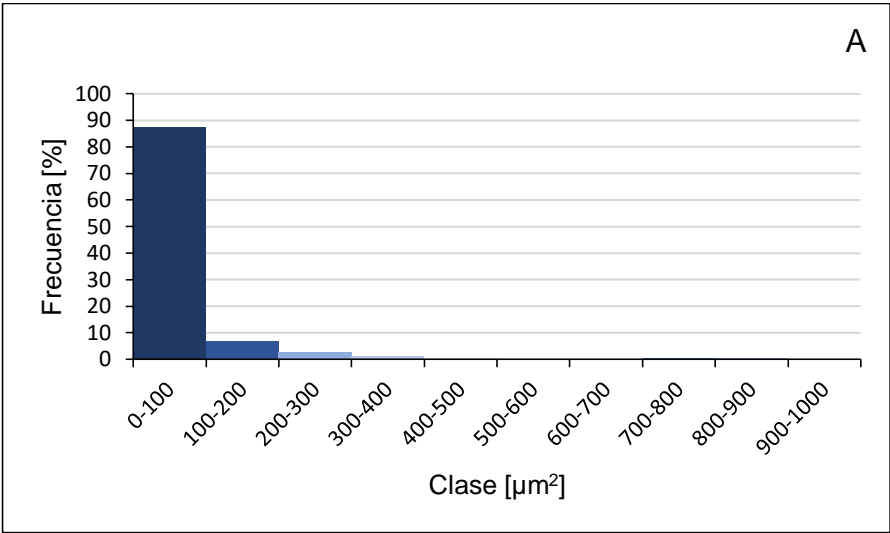


Gráfico 4. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra A.

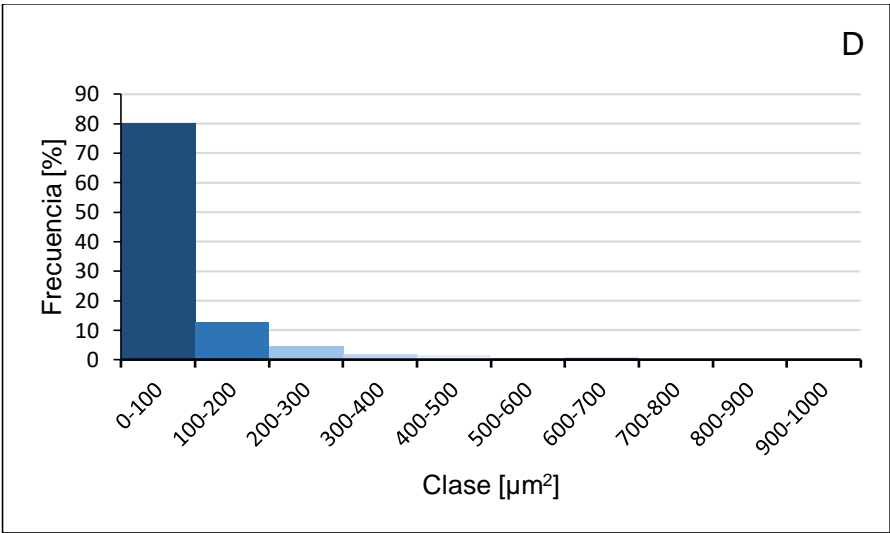


Gráfico 5. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra D.

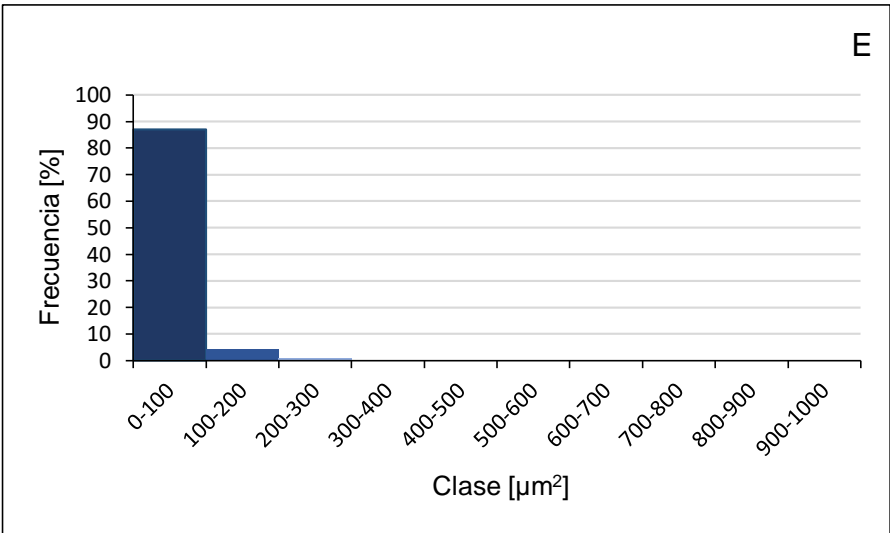


Gráfico 6. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $100\mu\text{m}^2$ en muestra E.

Como la mayor parte de los poros presentes en las piezas contaban con áreas menores a $100\mu\text{m}^2$, se determinó la distribución de los mismos en valores escalonados cada $10\mu\text{m}^2$. En los *Gráficos 7, 8 y 9* puede observarse que, en las tres muestras, más de un 60% de los poros poseía áreas menores a $30\mu\text{m}^2$, predominando tanto en A como en D poros con áreas por debajo de $10\mu\text{m}^2$ y en E, áreas de entre $10\mu\text{m}^2$ y $20\mu\text{m}^2$. Además, debe destacarse que, si bien había poros con áreas superiores a $30\mu\text{m}^2$, a excepción de aquellos con áreas de entre $30\mu\text{m}^2$ y $40\mu\text{m}^2$, las clases siguientes presentaban frecuencias menores a un 5%. Esto era más pronunciado en la muestra E, donde los valores eran cercanos a cero.

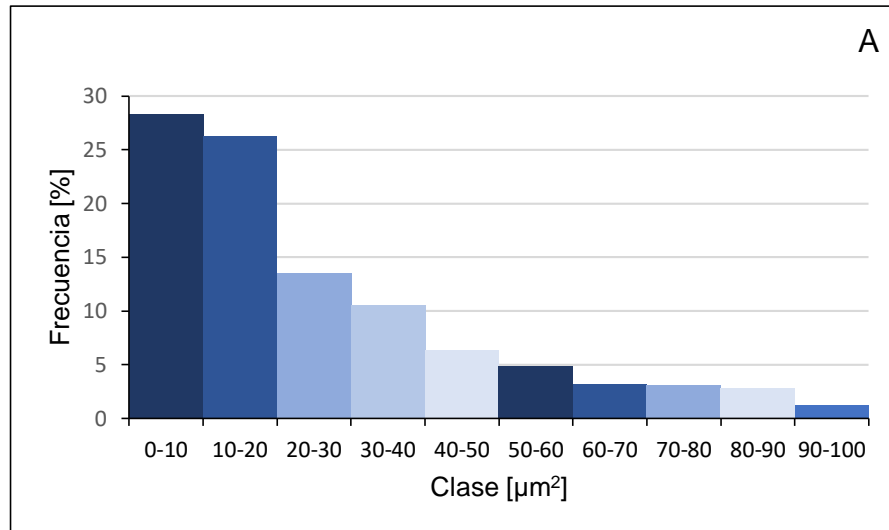


Gráfico 7. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra A.

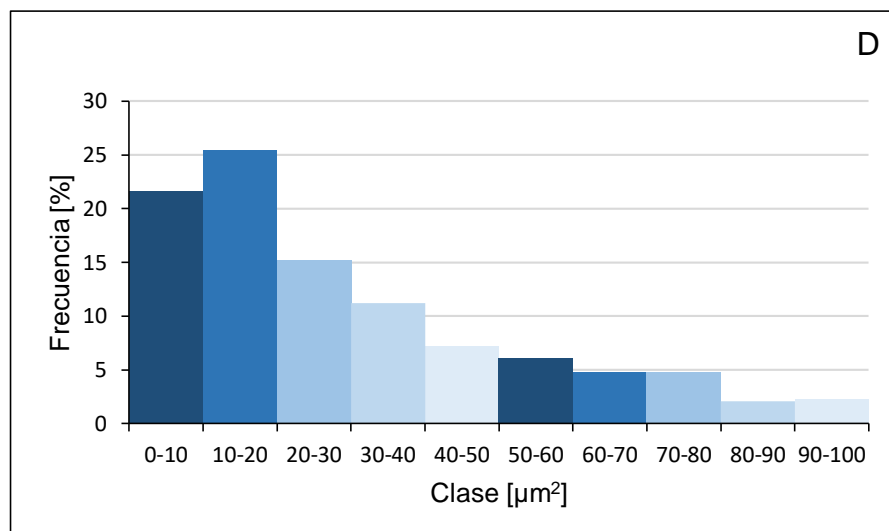


Gráfico 8. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra D.

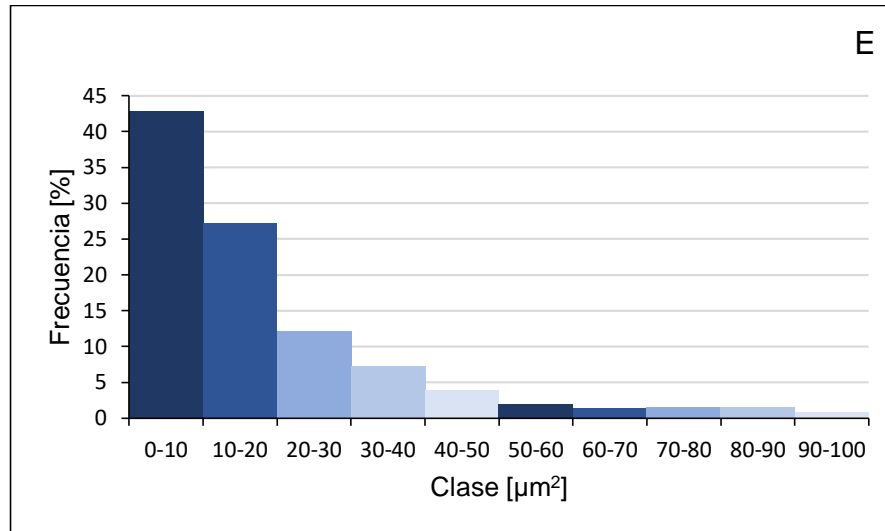


Gráfico 9. Frecuencia de áreas de poros en escalones de $10\mu\text{m}^2$ en muestra E.

Luego, se clasificaron los poros de las muestras en función de sus diámetros equivalentes, encontrando en todos los casos microporos y mesoporos, con un marcado predominio de los primeros, es decir poros con diámetros menores a 10μ . En la pieza E, esta diferencia era aún mayor. En ninguna de las muestras analizadas se hallaron macroporos (Tabla 16).

Tabla 16. Clasificación de poros en función de su diámetro equivalente.

Clasificación de poros [%]			
Muestra	Microporos ($<10\mu$)	Mesoporos ($<100\mu$)	Macroporos ($>100\mu$)
A	80	20	-
D	77	23	-
E	94,5	5,5	-

Al igual que los resultados de porosidad obtenidos, los tamaños de poros encontrados, inherentes al proceso de fabricación y a los materiales utilizados, son menores a los valores especificados en la literatura como óptimos para estimular la migración (300μ a 800μ) y la adhesión celular (100μ a 150μ) [15], por lo que la presencia de microporos representaría un beneficio sólo en lo que respecta a la disminución del módulo de Young.

En lo que respecta a la forma de los poros, la distribución encontrada para el factor de forma se condice con la mayor concentración de poros con áreas pequeñas. En el caso de las muestras A y E (Gráficos 10 y 12) se hallaron frecuencias más altas en los factores de forma con valores de entre 0,65 y 0,95, condiciéndose con el predominio de poros menores a $20\mu\text{m}^2$ y los bajos porcentajes de poros mayores a $40\mu\text{m}^2$; mientras que en la muestra D (Gráfico 11) estos sufren un desplazamiento hacia valores más bajos (0,45 y 0,75) debido a que los poros con áreas superiores a $40\mu\text{m}^2$ alcanzan porcentajes cercanos a un 5%. Como los valores más frecuentes son cercanos a uno, puede concluirse que, a pesar de lo expuesto anteriormente, los poros son en su mayoría regulares.

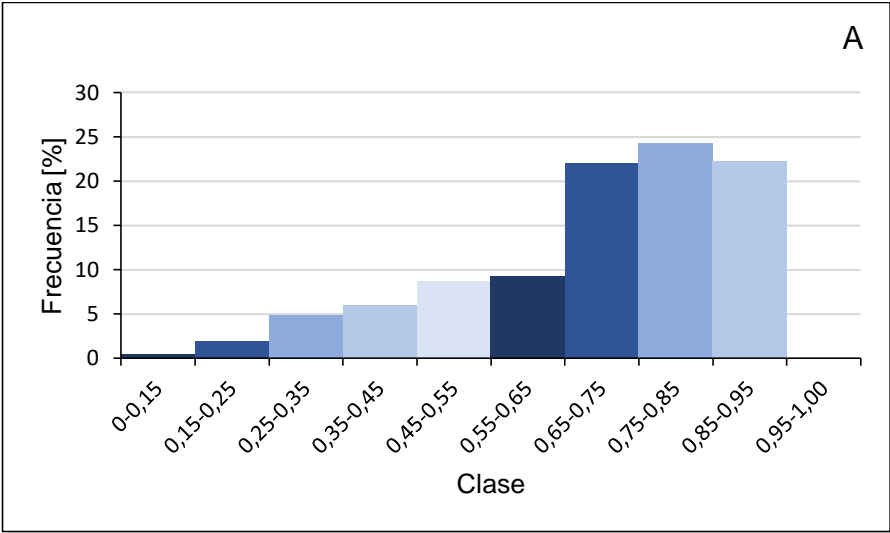


Gráfico 10. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra A.

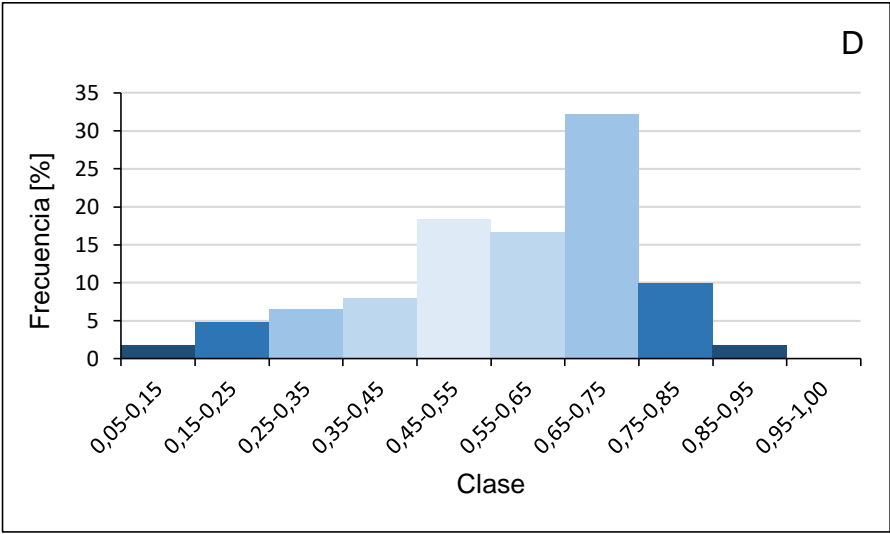


Gráfico 11. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra D.

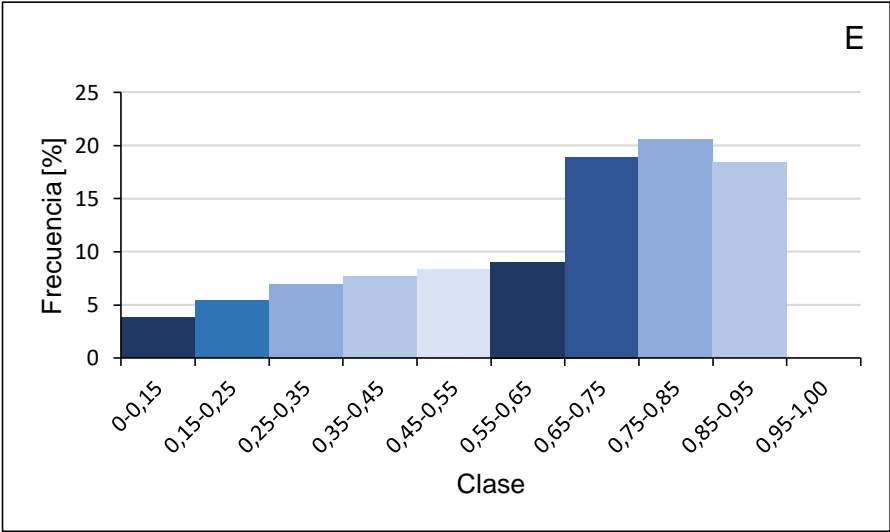


Gráfico 12. Frecuencia de factores de forma de poros en muestra E.

La relación entre tamaño de poro y factor de forma de poros expresada anteriormente puede observarse en el *Gráfico 13* donde se representa el factor de forma promedio encontrado para cada clase de área de poros.

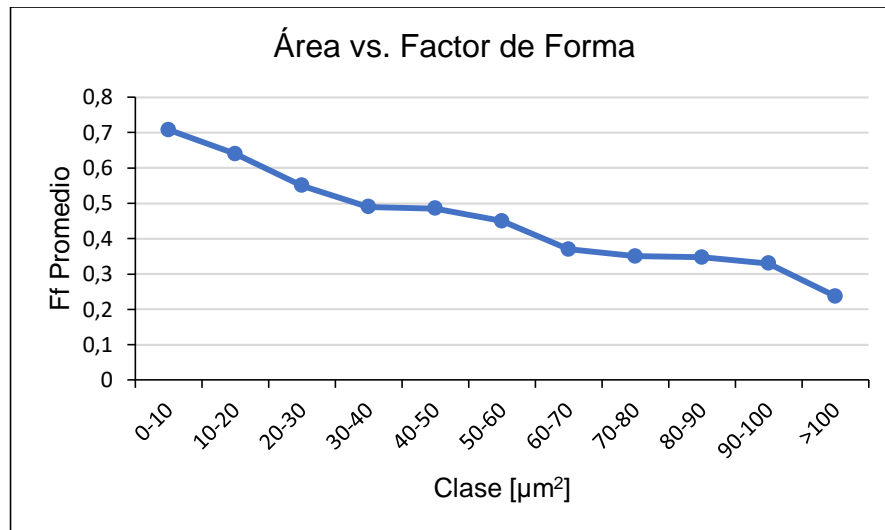


Gráfico 13. Área vs. Factor de forma de poros.

3.10. Estimación del módulo de Young (E)

La *Tabla 17* muestra los valores del módulo de Young calculados teóricamente para cada pieza mediante la relación de Nielsen (*Ecuación 10*). El valor de porosidad utilizado fue aquel encontrado experimentalmente en el ensayo de Arquímedes, mientras que el factor de forma elegido fue el valor promedio de los datos obtenidos durante el análisis de imágenes para cada una de ellas, ya que este pertenecía, además, a la clase que presentaba mayor frecuencia.

Tabla 17. Módulos de Young estimados.

Muestra	Módulo de Young [GPa]
A	47
D	46
E	36

Los valores obtenidos muestran como bajos porcentajes de porosidad disminuyen considerablemente el módulo de elasticidad respecto del módulo teórico del material ($E_{\text{teórico}} = 110 \text{ GPa}$). Además, los módulos elásticos de las muestras A y D son 20% menores respecto de los valores para huesos corticales, mientras que el módulo de la muestra E se encuentra en los valores de módulo de Young informados para ese tipo de hueso (20-40GPa).

3.11. Análisis de residuos

Para determinar la presencia de residuos en las piezas luego del sinterizado, se realizó un análisis de la superficie de una pieza lijada y una sin lijar, y de las mismas tras un decapado, mediante XPS.

En cada estudio realizado se obtuvo la gráfica correspondiente al survey, barrido que detecta cualitativamente los elementos presentes, y las tablas con los datos de los elementos específicos esperados y de interés. Con estos datos se realizaron los gráficos en Microsoft Excel, y mediante las páginas XPS simplified de Thermo Scientific y la del National Institute of Standards and Technology (NIST), se compararon con los valores estándar de energía de enlace.

Al examinar los gráficos obtenidos a partir de los survey, (*Gráficos 14, 16, 17 y 18*) se pueden observar grandes cantidades de carbono y oxígeno, predominantes frente al resto de los compuestos, incluso frente al titanio. Sólo en la gráfica correspondiente a la pieza sin lijar decapada, este elemento se encuentra en mayor proporción, pero sin llegar al valor de cuentas/s del carbono u oxígeno en los otros estudios. En lo que respecta al sodio, en todos los casos están presentes los picos correspondientes a su energía, siendo otro de los residuos esperables del CMC [35] [36]. En estos casos, los estudios llegaban a temperaturas de hasta 600 °C y 700 °C, pero puede afirmarse que luego de someter las piezas a 1100 °C, este elemento sigue presente.

Debido a que el equipo utiliza Argón para realizar los decapados, los picos característicos de su energía aparecen en las gráficas de las piezas luego de este proceso. Aparte de los elementos esperados fue detectado el elemento silicio en todas las gráficas menos en la correspondiente a la de la pieza sin lijar y decapada, del cual no se puede determinar el origen. Debido a los dos picos que presenta, en principio podría tratarse de Siloxano, ya que suele encontrarse en films de PET industrial y las muestras fueron trasladadas en una cápsula de Petri de este material. Otro elemento que se identificó en todos los análisis es el Calcio, por lo que no se lo puede tomar como un caso aislado ni un error de lectura. Sin embargo, el motivo por el cual forma parte de las piezas es desconocido. Además, debe mencionarse la detección de Nitrógeno, Hierro y Plata, los cuáles fueron identificados de manera aislada por lo que no se profundizó en determinar su origen.

Si bien en el análisis de residuos sólo se obtuvieron datos cualitativos y semi-cuantitativos, los elementos identificados al no ser tóxicos para el organismo humano, permiten reforzar los resultados del ensayo de citotoxicidad realizado en el trabajo previo [6]. En el mismo se observó que los filamentos de titanio y carboximetilcelulosa no eran tóxicas presentando una viabilidad celular mayor a un 70%.

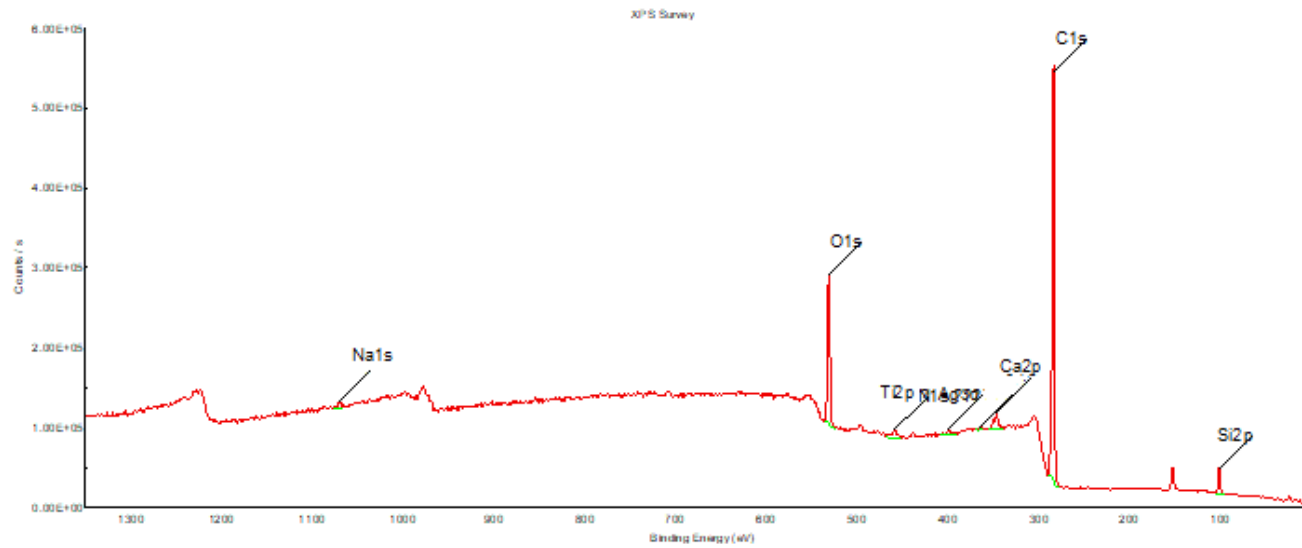


Gráfico 14. Survey pieza lijada sin decapar.

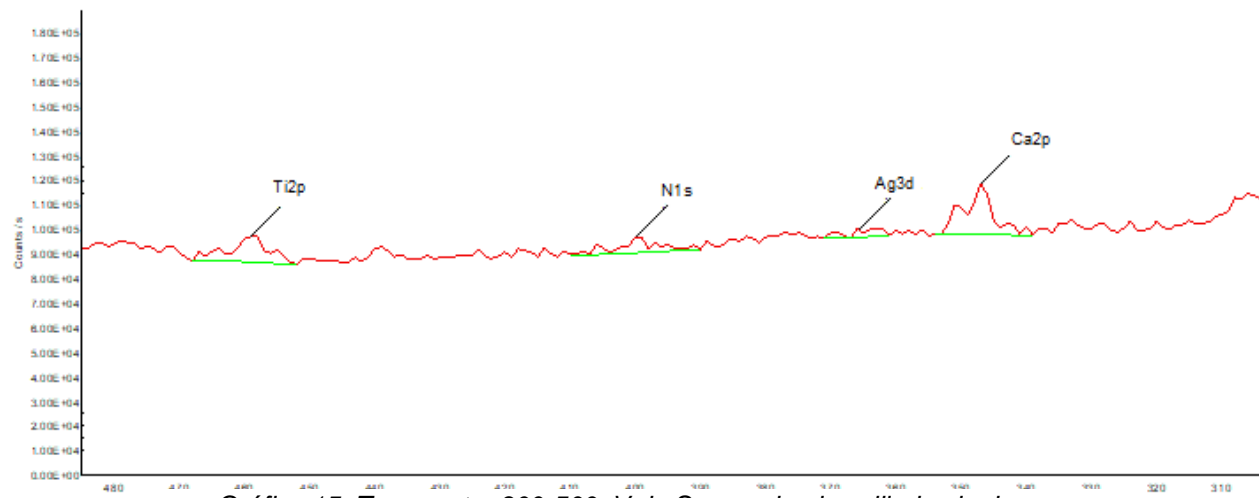


Gráfico 15. Zoom entre 300-500eV de Survey de pieza lijada sin decapar.

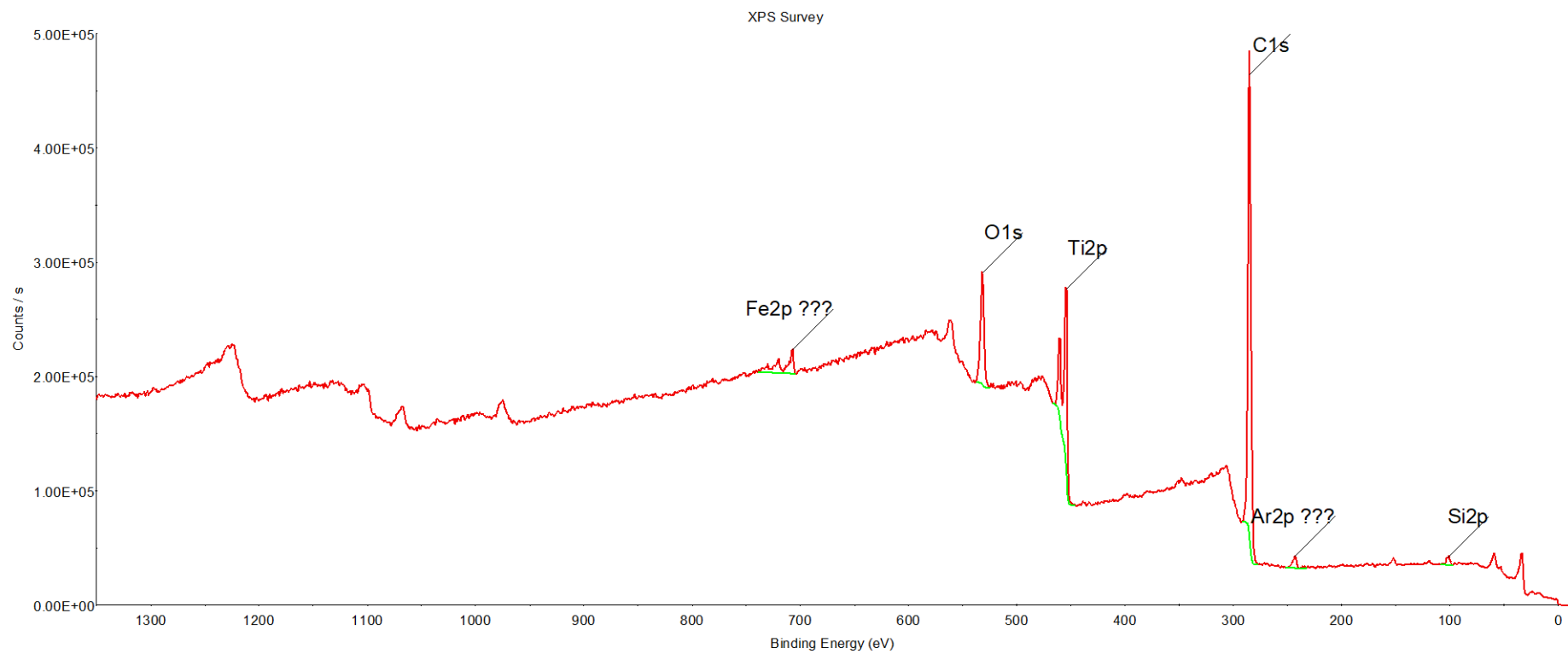


Gráfico 16. Survey pieza lijada decapada.

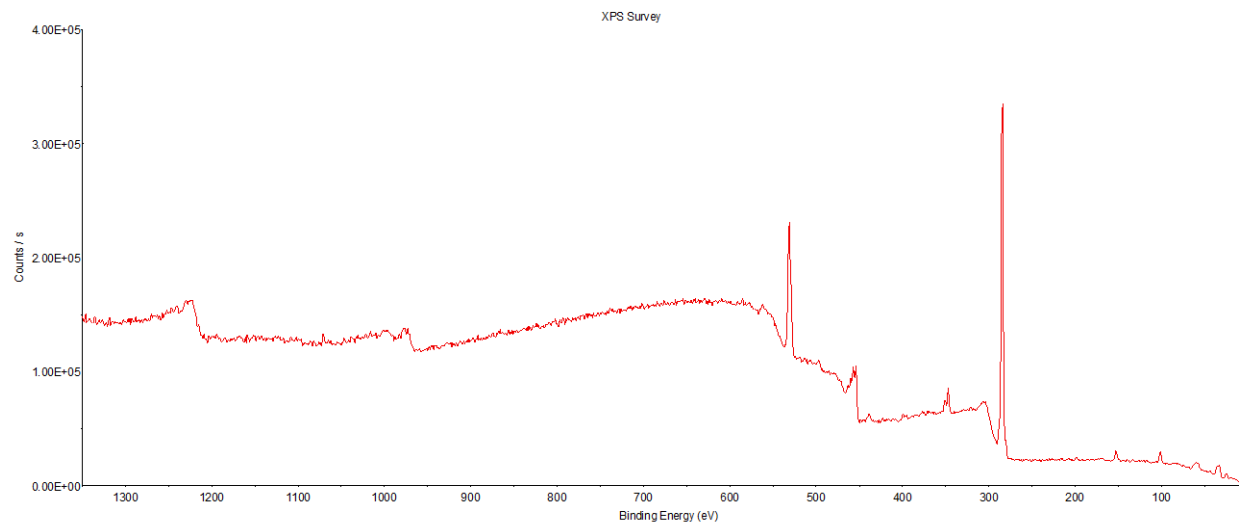


Gráfico 17. Survey pieza sin lijar sin decapar.

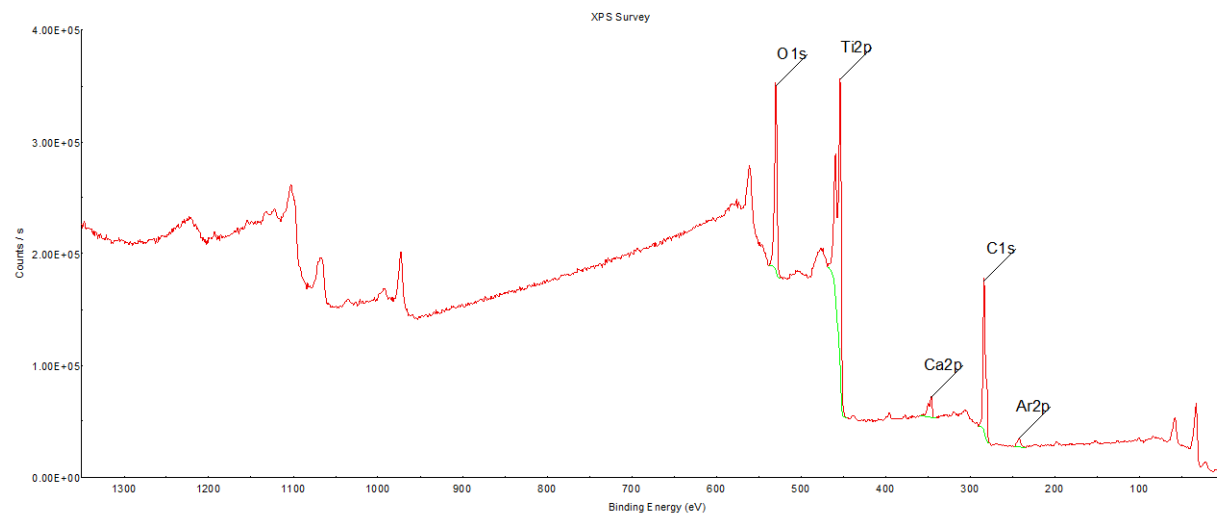


Gráfico 18. Survey pieza sin lijar decapada.

Luego de observar el espectro general para determinar los elementos presentes, se procedió a realizar un análisis de los datos obtenidos para cada elemento del que se obtuvo su espectro específico.

Titanio

Para identificar el enlace del que se obtiene el valor de energía, se utiliza la nomenclatura n_l_j , donde n es el número cuántico principal, l es el momento angular del orbital (generalmente nombrado como s, p, d, f) y s el número del momento angular del spin, adoptando los valores $\pm \frac{1}{2}$. $j=l+s$ es el momento angular total, y debido a las diferentes combinaciones de spin habrá diferentes valores de j , generándose diferentes picos en diferentes áreas para algunos elementos. Por ejemplo, en el espectro 2p, donde el nivel atómico (n) es 2 y el momento angular (l) es 1, j será $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{2}$. Se identificarán dos picos de los dos spines orbitales como $(2p_{1/2}:2p_{3/2})$ [41].

De esta manera, para las medidas de óxido de titanio (TiO_2) y de titanio metálico se esperan dos picos por ser de 2p, con una diferencia aproximada de 6 eV entre $3/2$ y $1/2$. En el caso del primero, su pico característico es en 458.5 eV en $3/2$, con otro en 464 eV aproximadamente. Para titanio metálico, su pico característico es en 454.1 eV, y su segundo pico aparece en 460 eV.

En la gráfica correspondiente a la pieza lijada, (Gráfico 19) puede observarse que, si bien en general la cantidad de este elemento es baja, predomina el TiO_2 , con un pequeño pico en 454 eV, y el pico correspondiente a $\frac{1}{2}$ se encuentra tapado. Sin embargo, al realizar un decapado de la muestra para eliminar los diversos contaminantes que pudiera tener, se visualizan perfectamente los dos picos esperados para titanio metálico, y con un valor aproximado del cuádruple al del estudio anterior (Gráfico 20). A diferencia de la pieza sin decapar, sólo hay presencia de titanio en este estado.

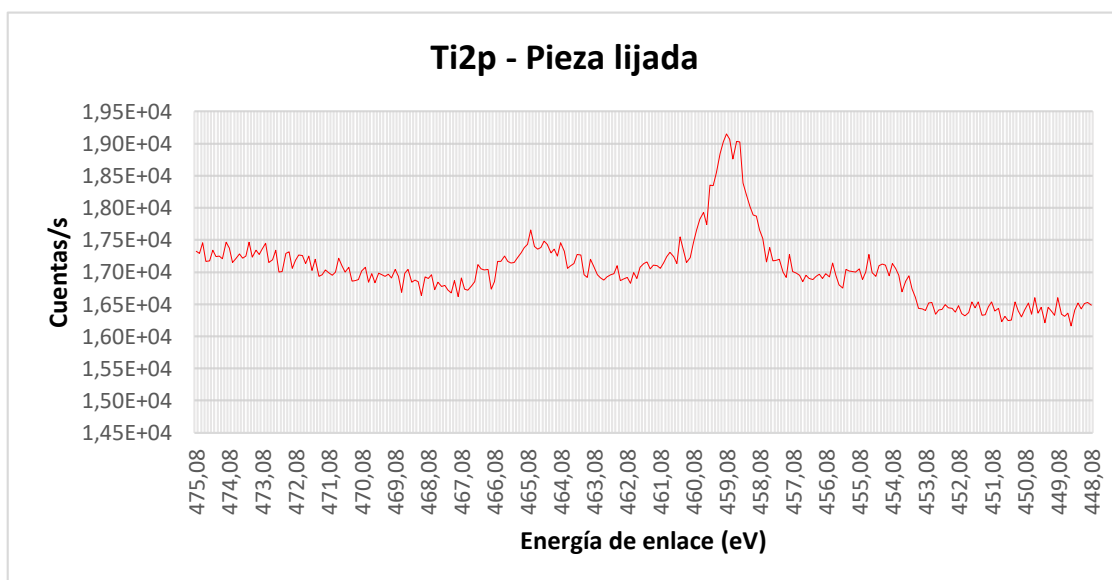


Gráfico 19. Ti2p - Pieza lijada.

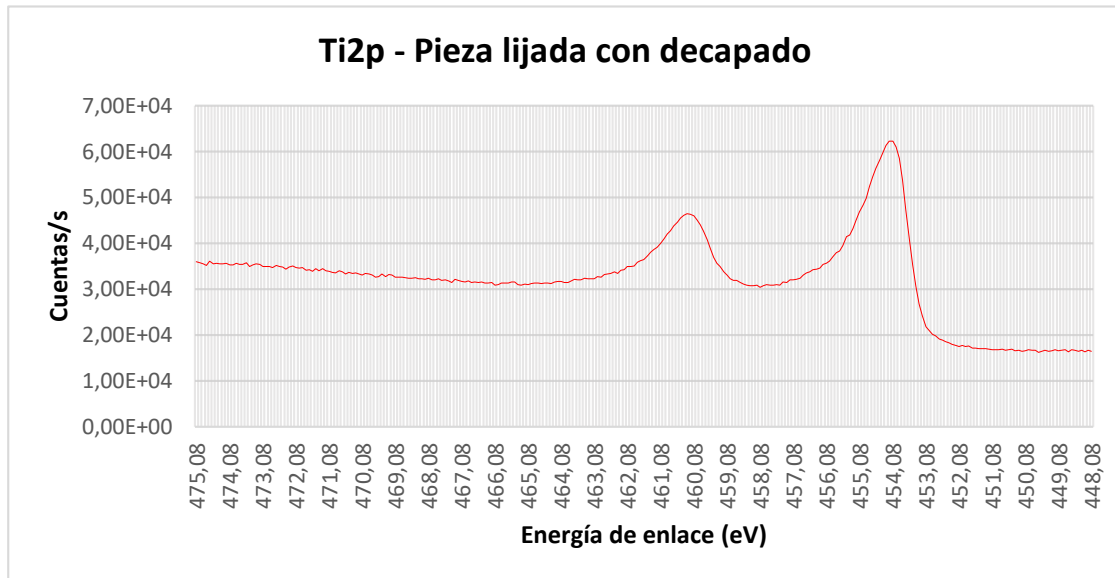


Gráfico 20. *Ti2p- Pieza lijada decapada.*

En la gráfica de la pieza que no fue lijada (*Gráfico 21*), se observan picos para 254.1 eV y 258 eV aproximadamente junto con sus dobletes, lo que indica la existencia de titanio metálico y óxido de titanio, pero con predominancia del primero. Si bien las cuentas/s para éste son mayores que en la pieza lijada sin decapar, son mucho menores a cuando ésta es decapada.

Al decapar esta muestra, se obtuvieron altos valores que indican la presencia de titanio metálico, a pesar que por su apariencia se infirió lo opuesto (*Gráfico 22*). En comparación a los otros estudios, es el que mayor contenido presenta de este elemento, situación que también puede verse en el *Gráfico 18*.

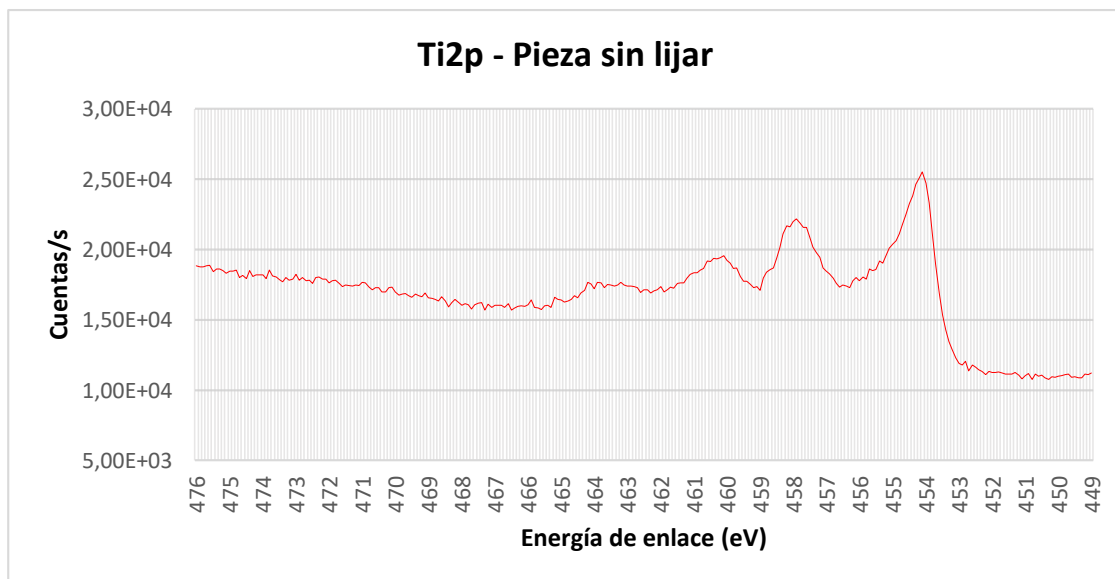


Gráfico 21. *Ti2p- Pieza sin lijar.*

Ti2p - Pieza sin lijar decapada

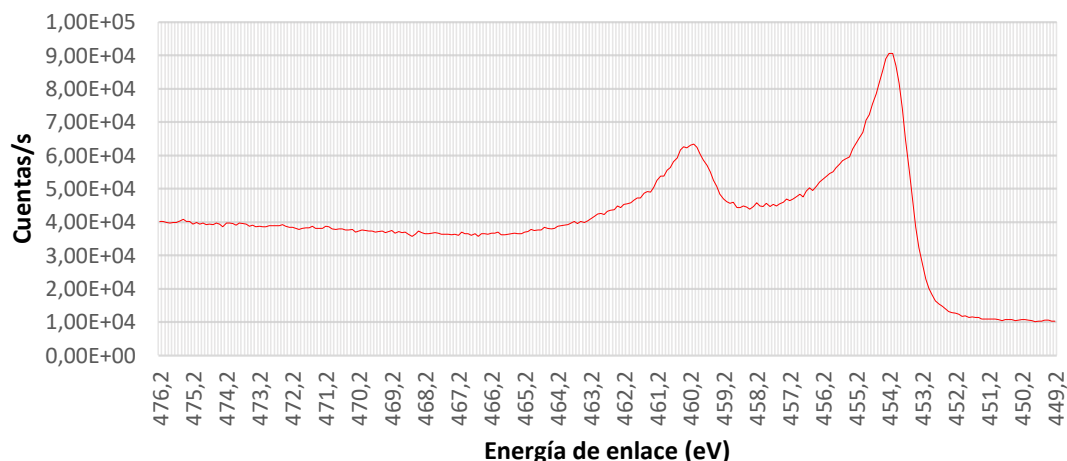


Gráfico 22. Ti2p- Pieza sin lijar decapada.

Considerando que los picos para la energía correspondiente al TiO_2 sólo se presentaron en las muestras sin decapar, se considera que se debe a la oxidación sufrida por las piezas al estar en contacto con el ambiente.

Carbono

El carbono es el elemento más predominante en todos los Survey realizados menos en el de la pieza sin lijar luego del decapado. Si bien se esperaría que el titanio sea el que se encuentre en mayor cantidad, la gran concentración de carbono se explica por ser uno de los residuos esperados de la Carboximetilcelulosa y por encontrarse comúnmente en la atmósfera.

Hay energías determinadas para los diferentes enlaces que puede formar con moléculas de oxígeno. Para un enlace C-O-C se definen picos de aproximadamente 286 eV, mientras que 288.5 eV ya deben ser asociados con enlaces O-C=O. Estos valores podrían aparecer por ser posibles residuos orgánicos de la descomposición de la carboximetilcelulosa.

Una energía de 284.8 eV está asociada a carbono adventicio, en un enlace simple C-C y usualmente se encuentra en la superficie de la mayoría de las muestras expuestas al ambiente, aunque sea durante un corto período de tiempo, si bien su origen todavía no está determinado [42].

Como puede observarse en las gráficas 23 y 24, la mayor cantidad de carbono detectado se encontró en los análisis realizados a la pieza lijada, cuyas cuentas/s llegan a tener valores de 10^5 . Sin embargo, en el primer estudio llevado a cabo, este pico se corresponde con una energía de 284,38 eV mientras que luego de ser decapada, la pieza presenta una curva asimétrica con un pico más cercano al valor del enlace C-O-C. Esta diferencia posiblemente sea debido a que en el primer caso se trata de contaminación ambiental y en el segundo, de residuos.

En la pieza sin lijar los picos aparecen de forma opuesta, con el mayor valor para la energía característica del enlace éter y, luego de ser decapada, para el enlace C-C (Gráficos 25 y 26), siendo en ambos casos las cuentas/s menores que en la pieza desbastada.

Debido a que la muestra es irradiada en un punto con una alta energía, la misma debe ser conductora para descargarse o se debe compensar la carga en caso contrario. En la pieza desbastada fue necesario compensar la carga antes y después del decapado, no así en la otra. El segundo pico en el Gráfico 26 se debe a la compensación de carga mal aplicada por considerar que el material era no conductor, situación que luego fue corregida.

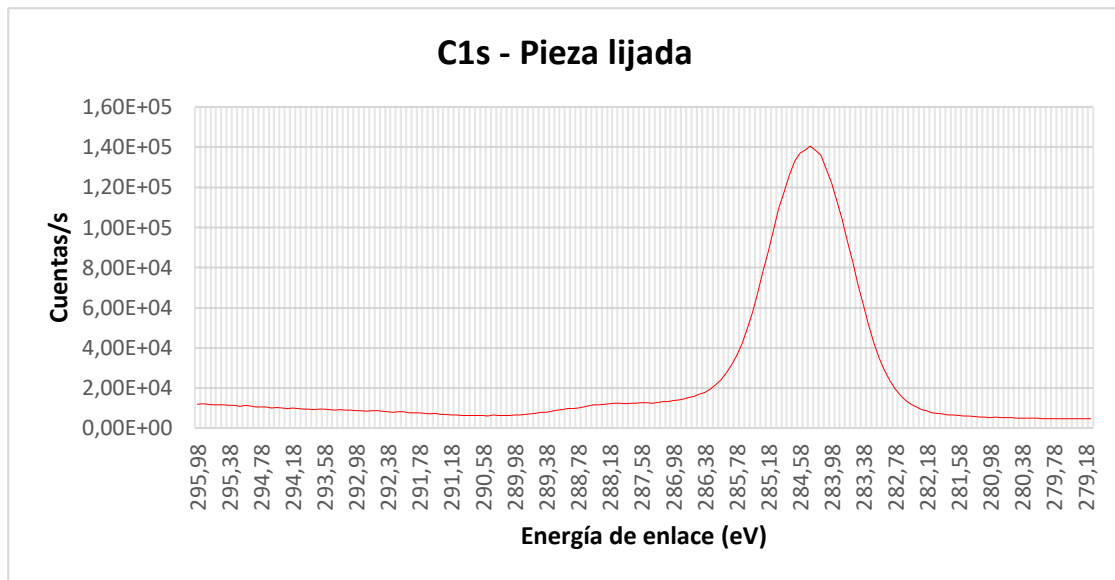


Gráfico 23. C1s - Pieza lijada

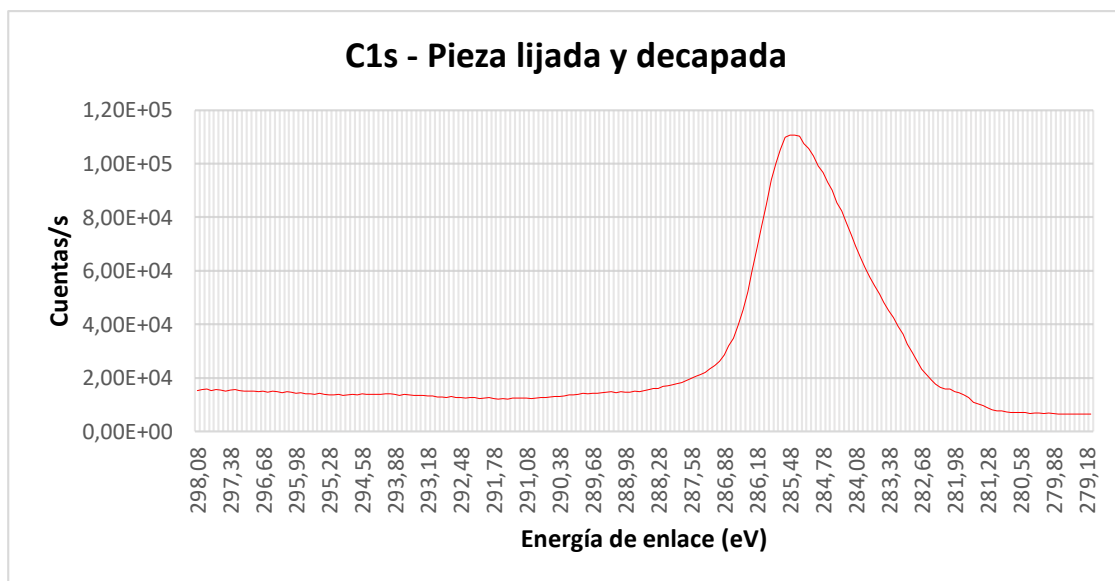


Gráfico 24. C1s - Pieza lijada decapada

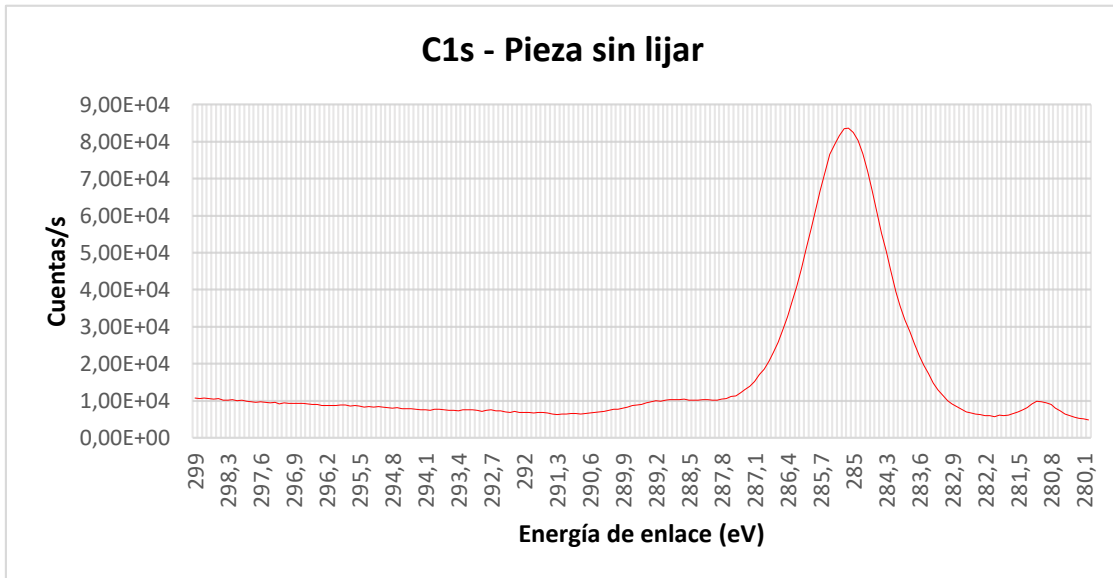


Gráfico 25. C1s - Pieza sin lijar

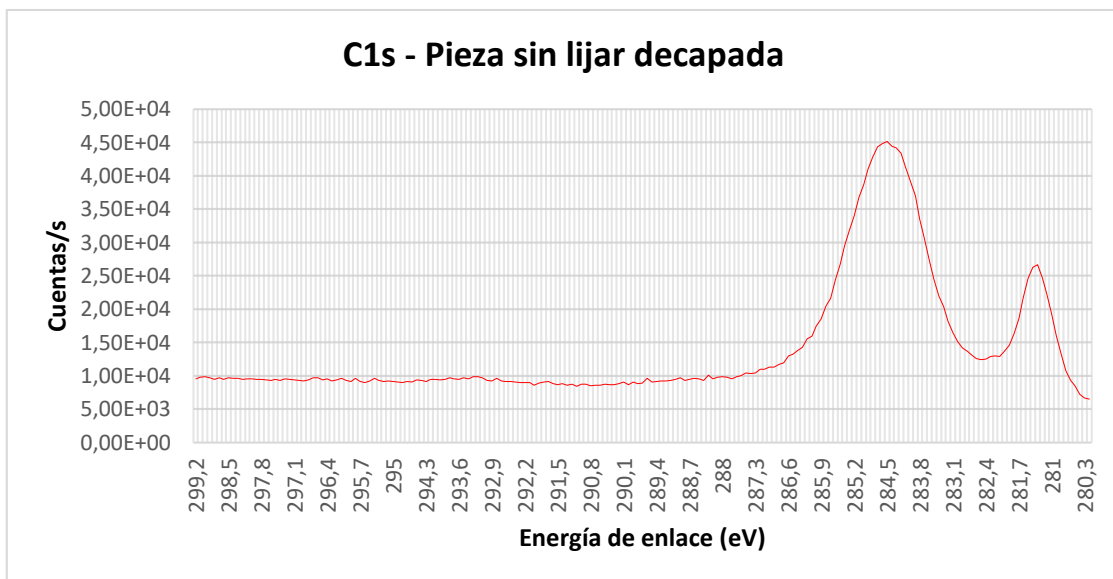


Gráfico 26. C1s - Pieza sin lijar decapada

Oxígeno

Dentro de las energías de enlace características definidas para el oxígeno, se encuentran los óxidos metálicos con 529-530 eV, los carbonatos metálicos y enlaces orgánicos C=O, con 531.5-532 eV, y de aproximadamente 533 eV si se trata de enlaces C-O. Al estar todos los valores en un rango estrecho, en general pueden encontrarse los picos solapados dificultando definir de qué tipo de enlace se trata, sumado a que toda muestra que haya sido expuesta al ambiente tendrá oxígeno adventicio.

En el caso de la pieza sin lijar luego del decapado, su mayor pico se encuentra alrededor de 530 eV, lo que denotaría la presencia de óxidos metálicos, y también de enlaces orgánicos (Gráfico 30). En los otros análisis, el pico se encuentra entre 529 y

533 eV, pero con su valor máximo entre 531.5 y 532 eV, lo que correspondería a residuos de carboximetilcelulosa (Gráficos 27, 28 y 29).

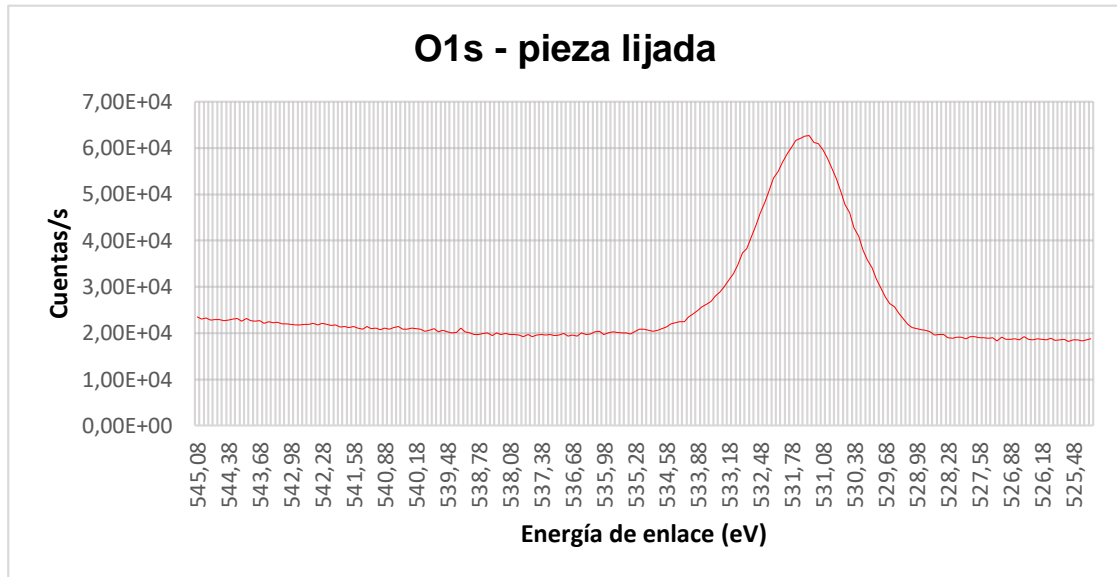


Gráfico 27. O1s - Pieza lijada

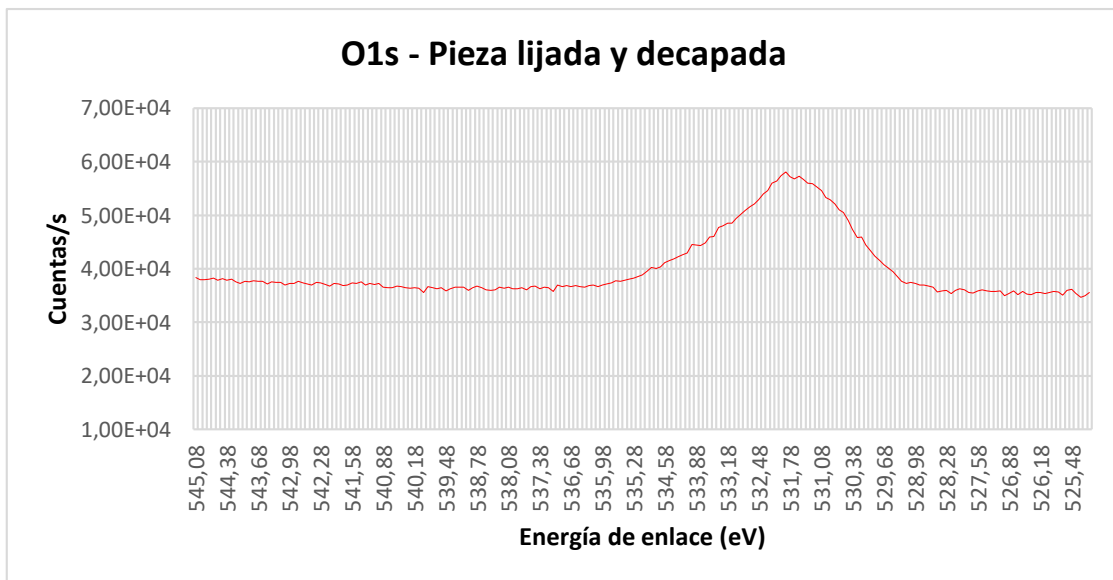


Gráfico 28. O1s - Pieza lijada decapada

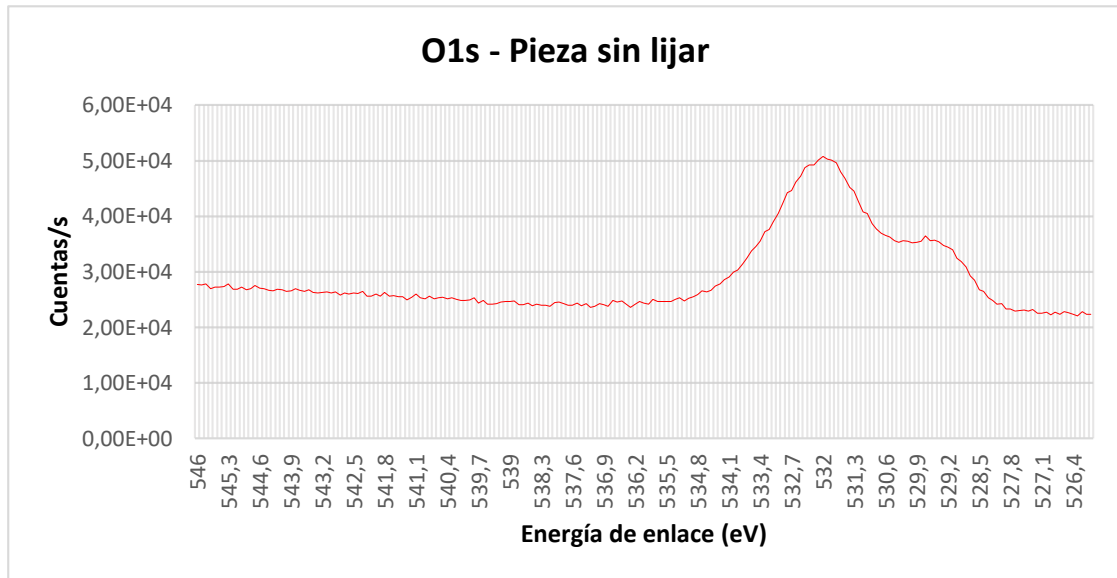


Gráfico 29. O1s - Pieza sin lijar

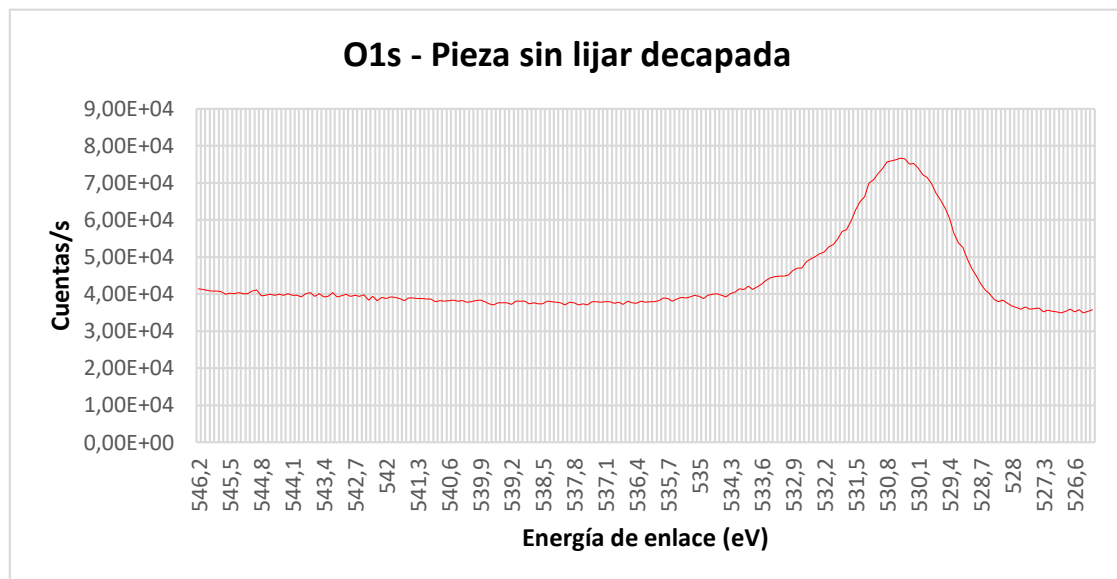


Gráfico 30. O1s - Pieza sin lijar decapada

Sodio

El valor característico para el sodio en Na1s se encuentra entre 1071 y 1071.5 eV. En todos los Survey realizados se hallaron los picos para este elemento, por lo que no se realizan mayores análisis al respecto.

3.12. Evaluación de la presencia de defecto

Mediante una primera inspección visual de las piezas extruidas manualmente, puede observarse que las mismas no sufrieron un colapso ni una gran pérdida de altura durante el secado. Sin embargo, al ver sus bases para comprobar si se había producido un rechupe, en algunos podía observarse un vacío, mientras que en los otros no había indicios del mismo más que ciertos puntos que podrían ser producto de material perdido en las superficies de apoyo, como puede verse en la *Ilustración 27*.



Ilustración 27. Piezas de polvo de vidrio impresas manualmente, vista inferior.

Las muestras que poseían un vacío visible se correspondían con las de la mezcla con una cantidad intermedia de agua, por lo que este factor no influiría en la aparición del mismo. Al desbastar todas las piezas para comprobar la estructura interna, se evidencia que sin importar la cantidad de agua que se utilice, se forma un hueco en el centro de la muestra durante el secado (*Ilustraciones 28, 29 y 30*). Esto implica que este vacío es inherente al material elegido y está relacionado con la forma en la que este pierde agua y no con el método de fabricación.



Ilustración 28: Piezas con 2 ml de agua desbastadas.



Ilustración 29: Piezas con 1,8ml de agua desbastadas.



Ilustración 30: Piezas con 1,6ml de agua desbastadas.

4. Conclusiones

En base a las muestras de titanio obtenidas mediante impresión 3D y a los ensayos realizados para evaluar sus propiedades y características, se concluye que:

- Las relaciones de concentración de los elementos componentes permiten el uso del material en una impresora 3D a jeringa y un correcto sinterizado.
- El contenido de agua y de CMC de la mezcla utilizada debe aumentarse al disminuir el diámetro de salida de la boquilla de impresión.
- Durante la etapa de secado se evapora entre un 80% y un 90% del agua de la mezcla sin importar la cantidad de agua y de CMC utilizados ni la forma en que se prepara la misma.
- El material permite la formación de piezas tridimensionales mediante fabricación aditiva, obteniéndose figuras con múltiples capas de altura.
- Debido al elevado contenido de agua, las piezas sufren un colapso durante la impresión y el secado por lo que es necesario colocarlas en estufa de manera inmediata tras la impresión, obteniendo así una mayor fidelidad de forma.
- Debido al alto contenido de agua necesario para lograr una correcta extrusión, las piezas presentaron grandes contracciones volumétricas, cuyo valor se corresponde con el porcentaje en volumen de agua de la mezcla.
- Las piezas impresas presentan un defecto en sus bases o bien en su interior que se debería al comportamiento del agua durante el secado.
- La porosidad intrínseca resultado del método de fabricación y de la composición del material utilizado es de entre un 20% y un 30%, con un claro predominio de poros regulares con diámetros menores a $10\mu\text{m}$, es decir, microporos.
- El cálculo teórico del módulo de Young (E) de las piezas de titanio sinterizado, permite dar cuenta que la porosidad que presenta el material hace disminuir el módulo teórico del titanio macizo hasta en un 50%.
- Los residuos presentes en la pieza tras el proceso de sinterizado se corresponden con los residuos esperados del CMC: carbono, sodio y oxígeno; siendo todos elementos no tóxicos para el organismo humano.

5. Trabajos Futuros

Como trabajo futuro se proponen dos líneas de investigación:

Una primera donde se continúe estudiando el material y el método propuestos. Para utilizar la carboximetilcelulosa como aglutinante, será necesario en primer lugar un estudio de la forma de evaporación del agua durante el secado para así eliminar los defectos producto de dicho fenómeno. Asimismo, sería de interés llevar a cabo un estudio de los parámetros de impresión como velocidad de extrusión, velocidad de desplazamiento, temperatura de impresión y forma de relleno, para determinar si influyen en la forma en la cual el material pierde agua y, por lo tanto, en la aparición del defecto de la base. Además, se considera que, mediante un estudio más exhaustivo de las propiedades de la carboximetilcelulosa, se podrían disminuir los altos volúmenes de agua necesarios con el fin de reducir las contracciones volumétricas que sufren las piezas. En caso de obtener piezas con una alta fidelidad de forma, sería de interés estudiar la relación de la cantidad de CMC utilizado y los valores de porosidad y características de los poros resultantes, así como intentar obtener piezas de porosidad controlada mediante su diseño en el archivo CAD a imprimir. También se sugiere llevar a cabo un análisis más profundo de las propiedades mecánicas del material para así determinar en qué aplicaciones médicas podría ser utilizado.

La segunda línea de investigación consiste en seleccionar otro aglutinante que permita obtener mayores concentraciones en volumen de polvo metálico, dando lugar a una menor contracción volumétrica. También se podría considerar cambiar el método de impresión para realizar filamentos de metal para FDM, de manera que se elimine la necesidad de lograr un material extruible de baja viscosidad.

Referencias

- [1] K. Prasad, O. Bazaka , M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, R. Symes, M. Tieppo y C. Collins, «Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities,» *Materials*, vol. 10, 2017.
- [2] J. Ricardez Sánchez y A. Zamora, *Aplicación de la Impresión 3D en las Ciencias de la Salud*, Universisda Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 2016.
- [3] A. Yáñez Santana, A. Herrera Martín, O. Martel Fuentes, H. Alfonso Martin , D. Monopoli Forleo, B. Mentado Almeida y D. González Martin, *Estudio y validación experimental de implantes porosos fabricados mediante la tecnología de fusión por haz de electrones, utilizados en la cirugía reconstructiva y regenerativa.*, España: XIX Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica , 2012.
- [4] M. Utrera Molina, C. Atienza Vicente, A. Gomez Pellín , J. Gómez Herrero, F. Molla Doménech, M. Solera Navarro y R. Porcar Seder, *La impresión 3D de implantes personalizados, cada vez más cerca*, Méjico: Instituto de Biomecánica (IBV), 2013.
- [5] J. Murphy, «All3DP,» Marzo 2019. [En línea]. Available: <https://all3dp.com/2/selective-laser-melting-slm-3d-printing-simply-explained/>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [6] R. González Armesto y A. Quenard y Fuentecilla , «Impresión Aditiva de Implantes Metálicos. Selección y Caracterización de Material de Impresión.,» Universidad Nacional de Córdoba , 2018.
- [7] S. K. Lascano Farak , «Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas,» Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia , 2012.
- [8] «Materia de anatomía,» Octubre 2014. [En línea]. Available: <https://keylagalan1998.wordpress.com/>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [9] G. Alves dos Santos, «The importance of metallic materials as biomaterials,» *Med Crave*, vol. 3, nº 1, 2017.
- [10] M. B. Nasab y M. R. Hassan, «Metallic biomaterials of knee and hip - A review,» *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 24, nº 1, pp. 69-82, 2010.
- [11] M. Rizdwan, A. Shokri, S. Shuib, M. R. Hassan y M. Mohamad Ibrahim, «Problem of stress shielding and improvement of hip implan desing: a review,» *Journal of Medical Science*, vol. 7, nº 3, pp. 460-467, 2007.
- [12] S. Lascano , C. Arévalo, I. Montealegre-Melendez, S. Muñoz , J. A. Rodriguez-Ortiz, P. Trueba y Y. Torres , «Porous Titanium for Biomedical

Applications: Evaluation of the Conventional Powder Metallurgy Frontier and Space-Holder Technique,» *Applied Science*, 2019.

- [13] V. Sáenz y E. Fuente , «Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials,» de *Tribology - Fundamentals and Advancement*, España , 2013.
- [14] A. Basalah, «Additive manufacturing of porous titanium structures for use in orthopaedic implants,» Waterloo, Ontario, Canada, 2015.
- [15] S. Cantero, C. Roure, A. Boccardo, R. Lucci y C. Oldani, «Development of porous titanium biomaterials obtained by gel-casting and sintering,» *Applied Sciences*.
- [16] L. Grinschpun, C. Oldani, M. Schneiter, M. Valdemarin y J. Pereyra , «Obtención de compuesto de titanio con gradiente de porosidad mediante técnica pulvimetalúrgica,» *Revista Materia*, vol. 23, nº 02, 2018.
- [17] «EOS,» [En línea]. Available: https://www.eos.info/case_studies/cranial-implants-produced-with-additive-manufacturing. [Último acceso: Agosto 2019].
- [18] 3dsystems, «Direct metal printers,» 2018. [En línea]. Available: <https://es.3dsystems.com/sites/default/files/2018-06/3d-systems-dmp-tech-specs-usen-2018-06-26-web.pdf>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [19] R. Castells, «Element,» Junio 2016. [En línea]. Available: <https://www.element.com/nucleus/2016/06/29/dmls-vs-slm-3d-printing-for-metal-manufacturing>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [20] K. Pusch, T. J. Hinton y A. W. Feinberg, «Large volume syringe pump extruder for desktop 3D printers,» ELSEVIER, United States, 2018.
- [21] Core Sprint, «Pinterest,» [En línea]. Available: <https://ar.pinterest.com/pin/390828073898340535/?nic=1a>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [22] H. Milkert, «3Dprint.com,» 5 Octubre 2014. [En línea]. Available: <https://3dprint.com/17882/lab-paste-extruder/>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [23] C. Huang , «Extrusion-based 3D printing and characterization of edible materials,» University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada , 2018.
- [24] D. A. Zamora García , «Diseño y construcción de una bioimpresora 3D,» Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2015.
- [25] M. Bucco, «La impresión 3D y su aplicación en los servicios médicos (prótesis, fármacos, órganos),» Universidad de San Andrés , Buenos Aires, Argentina, 2016.
- [26] K. Álvarez , R. Lagos y M. Aizpun , «Influencia del porcentaje de relleno en la resistencia mecánica en impresión 3D, por medio del método de Modelado por Deposición Fundida (FDM),» *Ingeniare* , vol. 24, pp. 17-24, 2016.

- [27] P. J. Arribas Subiñas, «Procedimiento y caracterización de probetas de plástico fabricadas mediante la impresión 3D,» Universidad de Burgos , Burgo, España, 2016.
- [28] F. Leyton, «Estudio y caracterización de las variables que afectan a la impresión 3D en la generación de objetos manipulables,» Universidad de la República , Uruguay, 2016.
- [29] B. M. Rodriguez , «Estudio sobre la optimización de los parámetros de fabricación en una impresora 3D con tecnología FDM,» Universitat politècnica de Catalunya Barcelona Tech, Barcelona, España, 2017.
- [30] C. Wanga , Y. Zhangb, S. Xiaoa y Y. Chena, «Sintering densification of titanium hydride powders,» *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 32, nº 5, pp. 517-522, 2017.
- [31] V. Duz, M. Matviychuk, A. Klevtsov y V. Moxson, «Industrial application of titanium hydride powder,» *Metal Powder Report*, vol. 72, nº 1, 2017.
- [32] K. Borůvková y J. Wiener, «Water Absortion in Carboxymethyl Cellulose,» *AUTEX Research Journal*, vol. 11, nº 4, 2011.
- [33] K. Borůvková y J. Wiener, «Properties of Modified Carboxymethyl Cellulose Prepared by Lyophilisation,» *AUTEX Research Journal* , vol. 13, nº 3, p. 1, 2013.
- [34] I. Kelco U.S., Carboxymethylcellulose (CMC), 2006.
- [35] E. Bordallo López, «Carboximetilcelulosa Anfifílica: Síntesis, caracterización y estudio en disolución,» Universidad de Santiago de Compostela, 2014.
- [36] M. J. Sanchís Sánchez, «Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado,» Univrsitat Politècnica de València, 2016.
- [37] S. Sardinha, A. Lanata, L. Pozzer, L. Cavalieri-Pereira, S. Olate y J. Barbosa, «Análisis Químico de la superficie de los implantes de titanio comercialmente puro a través de Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS),» *International Journal of odontostomatology*, pp. 359-364, 2013.
- [38] F. Aparicio Rebollo, «ALTER Techonology group,» [En línea]. Available: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopia-de-fotoemision-de-rayos-x/>. [Último acceso: Septiembre 2019].
- [39] Thermo Scientific, «XPS simplified,» Thermo Scientific, [En línea]. Available: https://xpssimplified.com/kalpha_surface_analysis.php. [Último acceso: Septiembre 2019].
- [40] E. Quesada Ortega, «Mejora de la capacidad de osteointegración de muestras de titanio poroso para aplicaciones biomédicas».

- [41] «XPS fitting,» Western University Canada, [En línea]. Available: <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html>. [Último acceso: Octubre 2019].
- [42] «XPS fitting,» Western University Canada, [En línea]. Available: <http://www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html>. [Último acceso: Octubre 2019].

Anexos

Anexo 1: Rediseño de impresora de materiales no convencionales

La impresora 3D a jeringa disponible en el Laboratorio de Materiales consiste en una adaptación de una impresora 3D de plástico donde a diferencia de éstas, la cama de impresión se mueve en los ejes X, Y, Z mientras que el sistema de extrusión se mantiene fijo. El mismo está formado por tres partes: una superior donde se ubica un motor, una inferior donde se coloca la jeringa y una central que, al desplazarse por el movimiento del motor, extruye el contenido de la jeringa. Además, la impresora está vinculada a una computadora mediante un cable USB desde la cual se la controla en contraste con las impresoras 3D clásicas que cuentan con una pantalla LCD y un lector de tarjetas de memoria para su manejo.

Se llevó a cabo un relevamiento de las fallas de la maquina en conjunto con el ingeniero Diego Mauro Pojmaevich, quién luego propuso modificaciones a realizar. Las mismas pueden agruparse en cuatro grandes problemas.

Sistema de extrusión: El diseño del soporte de la jeringa no permitía una correcta colocación de la misma por lo que esta se desplazaba ante la aplicación de grandes fuerzas. Además, al no poder ingresar la jeringa de frente, el émbolo no podía colocarse totalmente abierto, y la cantidad de material que podía ser extruido era inferior a la capacidad de la jeringa. Con respecto al émbolo, al no haber un sistema de agarre para el mismo, sumado a la mala posición en la que se hallaba la jeringa, su vástago no se encontraba alineado con la pieza que lo empujaba, desplazándose en los ejes XY, produciendo su doblamiento (*Ilustración 31*).



Ilustración 31.
Sistema de extrusión.

Estabilidad y robustez: En lo que respecta a la falta de estabilidad de la maquina se puede mencionar que las piezas de PLA de agarre y desplazamiento de la cama eran frágiles, muy pequeñas, y poseían bujes plásticos en lugar de rodamientos lineales; las varillas de desplazamiento del eje Z estaban centradas respecto de la cama, disminuyendo la estabilidad de la misma ;y el homing debía hacerse de forma manual debido a la falta de sensores de fin de carrera, lo que producía una descalibración continua de la cama. Por otro lado, en lo referido a la robustez de la máquina se encontraron piezas impresas rotas, así como con poco relleno y paredes delgadas; y una baja rigidez de la estructura de la base debido al uso de escuadras impresas en PLA para la unión de los perfiles.

Adaptación de firmware: El firmware utilizado consiste en un código fuente genérico para el control de impresoras 3D de termoplásticos que ha de ser modificado para adaptar el mismo a la electrónica con la que se cuenta. Cómo este ha sido programado específicamente para máquinas con extrusor en caliente, no permite que la impresión comience hasta detectar que este elemento se encuentra a la temperatura seteada. En el caso de la impresora del Laboratorio, como el extrusor no requería de

temperatura, presentaba un potenciómetro conectado en reemplazo del sensor de temperatura del extrusor en los pines correspondientes. El problema surgía debido a la inestabilidad que presentaba este componente electrónico, variando constantemente su valor y por lo tanto impidiendo imprimir.

Seguridad eléctrica: Presencia de cables sin aislación, cables de cama caliente y de tierra mal dimensionados, cables cruzados y enredados, fuente y placas electrónicas expuestas.

Una vez relevadas las fallas que presentaba la impresora, se plantearon las modificaciones a realizar dividiendo la maquina en estructura, sistema de extrusión y firmware. A continuación, se mencionan brevemente algunas de ellas.

En lo que respecta a la estructura, puede mencionarse el rediseño y reemplazo de las piezas impresas en 3D, en particular de las piezas de soporte y desplazamiento de la cama. Asimismo, para una mayor estabilidad, se plantea el rediseño de piezas del eje Z de manera tal que las varillas de desplazamiento de este eje se encuentren separadas en los extremos de la cama, con rodamientos lineales en lugar de bujes de plástico. Además, se sustituyen las escuadras de PLA por escuadras de aluminio y se implementan sensores de fin de carrera (*Ilustración 32*).

En cuanto al sistema de extrusión, se plantea el rediseño del mismo en el cual se añade un sistema de agarre del émbolo de la jeringa en la pieza central, a la cual se redujo su altura a la mitad. Con respecto a la parte inferior, se mantuvo la ranura para las aletas de la jeringa, pero se reemplazó el anillo de sujeción por un omega (*Ilustración 33*).

Finalmente, en lo que refiere al firmware, se propone el reemplazo del potenciómetro por una resistencia de valor fijo y la modificación del código, activando los comandos que permiten seleccionar la extrusión en frío.

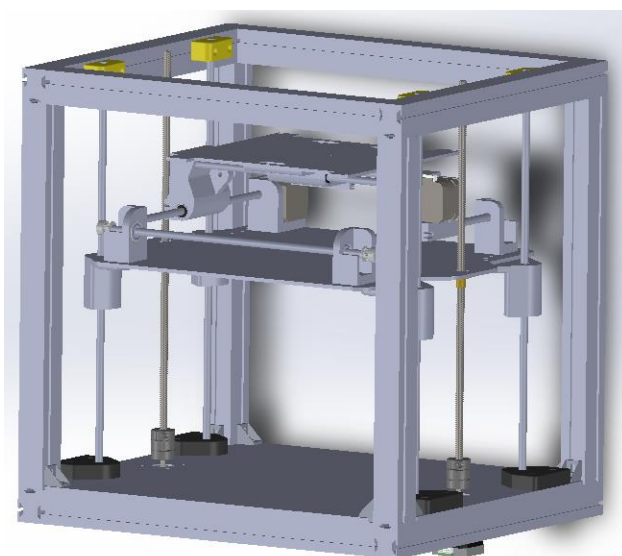


Ilustración 32. CAD del rediseño de la estructura de la impresora 3D.

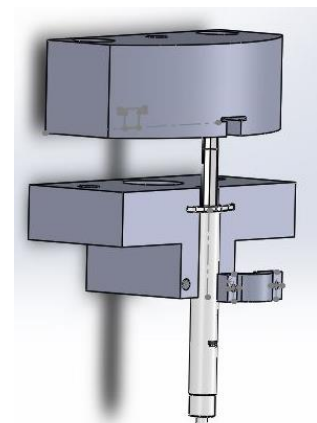


Ilustración 33. CAD del rediseño del sistema de extrusión.

Anexo 2: Informe de evaluación de imprimibilidad de muestras de vidrio

Informe de Evaluación de Imprimibilidad





Resultado	Positivo (Material imprimible c/ Modificaciones)	Código	0002-07-19
		Fecha	03/07/2019
Cliente:	Tamara Klincovitzky	Contacto:	Tamara Klincovitzky
Dirección:	Dto. De Materiales - FCEFYN-UNC	Tel. de Contacto:	+5493516740026
		Mail de Contacto:	tami_klin@hotmail.com
Material	Mezcla de Partículas de Vidrio con CarboxiMetilCelulosa (CMC) - Relación: 1:25,5 (CMC:Vidrio)		


Pre-Procesamiento del Material			
Adición de:			
Agua Dest.	X	Cantidad	720uL/1g
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			
Secado:			
Temp.		Tiempo	
Rehidratación:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			

Impresión			
Sistema			
3D-Res			
3Donor			
3D-Ed	X		
Parámetros			
Mat 1st Layer		10	
Mat		10	
Slow		7000	
LH		0.6	
DBD		0.04	
Condiciones			
Temp. Amb.	X		
Temp. Cont.			Temp.
Descartables			
Contenedor		Alto Impacto	
Jeringa		3mL	
Aguja		21G	

Post-Procesamiento de la Pieza			
Adición de:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			
Secado:			
Temp.		Tiempo	
Rehidratación:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			

Observaciones
La relación de agua destilada/mezcla de polvos se pudo mantener sin mayores modificaciones a la propuesta por el cliente. La hidratación suficiente para que la extrusión sea buena, sumada a la altura de la pieza, generó que las primeras capas (las inferiores) tengan un diámetro mayor a las últimas en la pieza final.

Imágenes
 <p>Durante la Impresión 3D</p>
 <p>Pieza Final Modelo: Cilindro de 8mm de diám. X 10mm de altura</p>


 Aden Díaz Nocera
 Firma del Responsable Técnico

Anexo 3: Informe de impresión de muestras de hidruro de titanio

Informe de Impresión 3D con Materiales No Convencionales



		Código	0004-10-19
		Fecha	2/10/2019
Cliente:	Tamara Klincovitzky	Contacto:	Tamara Klincovitzky
Dirección:	Dto. De Materiales - FCEfyN-UNC	Tel. de Contacto:	+5493516740026
		Mail de Contacto:	tami klin@hotmail.com
Material	Pasta de Ti con CarboxiMetilCelulosa (CMC)		

Pre-Procesamiento del Material			
Adición de:			
Agua Dest.	X	Cantidad	3.770 mL
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro		5.824 g Ti, 228 mg CMC	
Temperatura:			
Temp.	37C	Tiempo	5 min.
Rehidratación:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			

Post-Procesamiento de la Pieza			
Adición de:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			
Temperatura:			
Temp.	37C	Tiempo	ON
Rehidratación:			
Agua Dest.		Cantidad	
PBS		Cantidad	
Etanol		Cantidad	
Otro			

Observaciones	
En el proceso de impresión la pieza mantuvo la altura deseada. Al haber mantenido la mezcla en heladera, previo a la impresión, se la colocó a 37C para ablandar el material. Las piezas impresas se colocaron a 37C por el <i>over night</i> para secarlas y prevenir el aumento de diámetro en la base por gravedad. El material presentó un buen comportamiento para impresión 3D.	

Impresión			
Sistema			
3D-Res			
3Donor			
3D-Ed	X		
Parámetros			
Mat 1st Layer	3	DL	6000
Mat	3	Ox	0.3
Slow	7000	Oy	-1.3
LH	0.9		
DBD	0.04		
Condiciones			
Temp. Amb.	X		
Temp. Cont.		Temp.	
Descartables			
Contenedor	Petri plástica		
Jeringa	3mL		
Aguja	21G		

Imágenes
<p>Diseño</p>
<p>Impresión 3D de las piezas</p>


 Aden Díaz Nocera
 Firma del Responsable Técnico