

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES



**DESARROLLO DE ARMAZONES (*SCAFFOLDS*) A PARTIR DE
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) Y POLIETILENGLICOL (PEG) UTILIZANDO
LA TÉCNICA DE MODELADO POR DEPOSICIÓN FUNDIDA (FDM)
EMPLEADA EN IMPRESIÓN 3D**

**Tesis para optar el grado académico de:
Magister en Ingeniería y Ciencia de los Materiales**

**Presentado por:
Alirio Villanueva Tairo**

**Asesor:
Dr. Ing. Julio Arnaldo Acosta Sullcahuamán**

**Jurados:
Dr. Francisco Aurelio Rumiche Zapata
Dr. Paul Pedro Lean Sifuentes**

**Lima-Perú
2016**

RESUMEN

El uso de los materiales poliméricos en el campo de la medicina ha demostrado un gran avance durante los últimos años, buscando mejorar y ofrecer nuevos tratamientos de rehabilitación más especializados. Un material muy utilizado hoy en día es el poli(ácido láctico) (PLA) el cual es un polímero termoplástico con características limitadas como su biocompatibilidad y biodegradación, por otro lado sus buenas propiedades mecánicas, procesamiento y fácil modificación superan estas limitaciones convirtiéndolo en un polímero con muchas posibilidades de desarrollo. Hoy en día este polímero es muy utilizado para su investigación en el campo de los armazones (*scaffolds*). Los armazones son estructuras temporales que promueven la reparación, regeneración de tejidos y órganos; por tal razón se ha convertido en un tema de estudio actual e importante en el campo de desarrollo de la ingeniería de tejidos y medicina regenerativa. De esta manera se plantea la fabricación de armazones utilizando la técnica de modelado por deposición de fundido (FDM) utilizado frecuentemente en la impresión 3D.

El **objetivo** del presente trabajo es el desarrollo de armazones (*scaffolds*) a partir de poli(ácido láctico) (PLA) y polietilenglicol (PEG) utilizando la técnica de modelado por deposición fundida empleada en impresión 3D.

Para el cumplimiento de los objetivos se utilizaron filamentos de PLA para fabricar armazones de diversas características morfológicas según la metodología experimental, la cual considera la evaluación de los valores y rangos de estudio de los diversos parámetros de impresión en relación con el material utilizado. Los ensayos realizados para la caracterización de las propiedades de los armazones fueron los siguientes: tracción, compresión, calorimetría diferencial, microscopia estereoscópica y degradación. Siguiendo en la mayoría las recomendaciones y procedimientos propuestos en las normas ASTM.

Se fabricaron armazones con poros interconectados de diferente morfología, con tamaños de poro en el rango de 176 a 675 micras, resistencias a la tracción desde 8,33 MPa hasta 11,28 MPa, resistencias a la compresión desde 6,15 MPa hasta 15,17 MPa y porosidades entre 56,12% a 63,3% además los valores descritos cumplen los requerimientos para su potencial utilización como armazones para la reparación y regeneración de diversos tipos de tejidos duros, como el hueso esponjoso, y blandos como el cartílago.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por ofrecer grandes oportunidades a jóvenes profesionales para lograr y complementar su desarrollo en el ámbito profesional, académico y personal. Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) y a la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por firmar el convenio PUCP-FONDECYT 012-2013 el cual hizo posible la formación exitosa de esta promoción científica.

A mi asesor el Dr Julio Acosta, maestro y amigo, por su tiempo, dedicación, paciencia y apoyo en el desarrollo del presente trabajo de investigación; así como también en las enseñanzas dentro y fuera del aula.

Al personal del Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la PUCP, al Ing. Carlos Romero e Ing. Ronald Peralta, por su consejo, apoyo y colaboración de manera generosa en los diferentes requerimientos que con llevo la culminación del presente trabajo.

Al personal de la Sala de Manufactura Digital VEO, a Jennifer Wong, al Ing. Julio Chirinos, por sus recomendaciones y apoyo constante durante la estancia en sus instalaciones Así como también por su interés y compromiso en el desarrollo del presente trabajo proporcionando facilidades en insumos y equipos.

Al personal del Laboratorio 04 “El Bunker” por los consejos y gratos momentos durante la estancia en ella.

A mi grupo de compañeros de aula y ahora mis amigos los “Materialitos”, con quienes empecé esta aventura e hicieron que el camino fuese muy agradable e enriquecedora de conocimientos.

Muchas Gracias

DEDICATORIA

En primer lugar esta tesis se la dedico a mi familia, pues sin su amor, consejo y enseñanzas no sería hoy lo que soy.

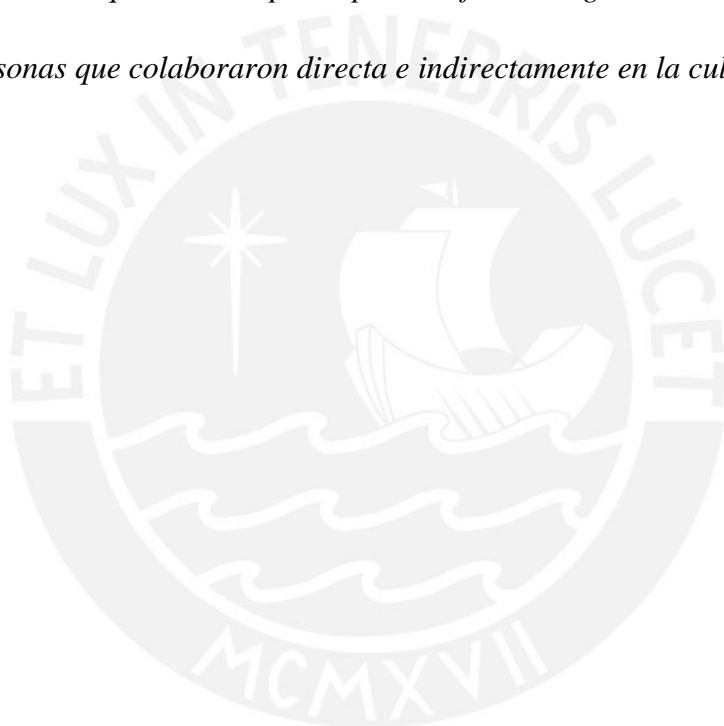
A Modesto quien me brindo la virtud de decidir sabiamente.

A Guadalupe quien me enseñó el valor del trabajo y perseverancia

A Carmen , por enseñarme a sonreír y superar a los obstáculos

A Melina por mostrarme que la recompensa por el esfuerzo llega tarde o temprano.

Y a todas las personas que colaboraron directa e indirectamente en la culminación del presente trabajo



ÍNDICE

| | |
|--|------|
| RESUMEN..... | ii |
| AGRADECIMIENTOS..... | iii |
| DEDICATORIA..... | iv |
| ÍNDICE..... | v |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | xii |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 4 |
| 1.1 INGENIERÍA DE TEJIDOS | 4 |
| 1.1.1 Los Armazones (<i>Scaffolds</i>)..... | 4 |
| a) Características y requerimientos de los armazones | 5 |
| b) Métodos de fabricación | 7 |
| c) Materiales para la fabricación de armazones..... | 10 |
| 1.2 LA TECNOLOGÍA DE IMPRESIÓN 3D | 12 |
| 1.2.1 Tecnologías de fabricación en 3D | 13 |
| 1.2.2 Modelado por deposición fundida (FDM)..... | 14 |
| 1.3 ÁCIDO POLILÁCTICO Y POLIETILENGLICOL..... | 16 |
| 1.3.1 Ácido poliláctico | 16 |
| 1.3.2 Polietilenglicol..... | 19 |
| CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 20 |
| 2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES..... | 20 |
| 2.1.1 Ácido poliláctico 4043D (PLA) | 20 |

| | |
|---|----|
| 2.2 PREPARACIÓN DE LOS FILAMENTOS | 21 |
| 2.3 FABRICACIÓN DE PROBETAS UTILIZANDO EL PROCESO DE IMPRESIÓN 3D | 24 |
| 2.3.1 Simplify3D 3.01 | 24 |
| 2.3.2 Makerbot Replicator 2X | 25 |
| 2.3.3 Fabricación de las muestras y probetas | 28 |
| 2.4 MÉTODOS DE ENSAYO | 30 |
| 2.4.1 Ensayo de tracción..... | 30 |
| 2.4.2 Ensayo de Compresión | 32 |
| 2.4.3 Calorimetría diferencial (DSC) | 34 |
| 2.4.4 Índice de fluidez | 35 |
| 2.4.5 Degradación..... | 37 |
| 2.4.6 Porosidad | 38 |
| 2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL..... | 39 |
| 2.5.1 Parámetros de impresión | 39 |
| 2.5.2 Estudio preliminar de las estructuras porosas..... | 42 |
| CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS | 46 |
| 3.1 CARACTERIZACIÓN DE FILAMENTOS..... | 46 |
| 3.1.1 Ensayo de tracción..... | 46 |
| 3.1.2 Ensayo de índice de fluidez (MFI) | 50 |
| 3.1.3 Ensayo de calorimetría diferencia de barrido (DSC)..... | 53 |
| 3.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS | 56 |
| 3.3 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS | 57 |
| 3.3.1 Ensayo de tracción..... | 57 |
| 3.3.2 Selección del porcentaje de relleno | 64 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.3 Selección de direcciones..... | 65 |
| 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS DIRECCIONES DE ESTUDIO..... | 70 |
| 3.4.1 Ensayo de compresión..... | 70 |
| 3.4.2 Microscopia estereoscópica y tamaño de poros | 74 |
| 3.4.3 Ensayo de porosidad..... | 77 |
| 3.4.4 Ensayo de degradación | 80 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN DE ARMAZONES FABRICADOS CON MATERIAL COMPUESTO | 83 |
| 3.5.1 Ensayo de tracción..... | 83 |
| 3.5.2 Ensayo de compresión..... | 86 |
| 3.5.3 Microscopia estereoscópica y tamaño de poros | 90 |
| 3.5.4 Ensayo de porosidad..... | 95 |
| 3.5.5 Ensayo de degradación..... | 97 |
| CONCLUSIONES..... | 100 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 102 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Áreas que incluye la ingeniería de tejidos [Fallis, 2013]..... | 4 |
| Figura 1.2: Esquema que representa la unión entre hueso y un armazón con cerámicas bioactivas | 5 |
| Figura 1.3: Imágenes SEM de scaffolds obtenidos por diferentes procesos de fabricación. . | 9 |
| Figura 1.4: Diferencia entre el modelo y la fabricación aditiva por capas | 13 |
| Figura 1.5: Figura detalle de la patente | 15 |
| Figura 1.6: Método modelado por deposición fundida..... | 15 |
| Figura 1.7: Diferentes partes modeladas y fabricadas por FDM..... | 16 |
| Figura 2.1: PLA Natureworks 4043D..... | 20 |
| Figura 2.2: Granza de PLA 4043D..... | 20 |
| Figura 2.3: Polietilenglicol Sigma Aldrich 3550..... | 21 |
| Figura 2.4: Granzas de Polietilenglicol (PEG)..... | 21 |
| Figura 2.5: Línea de extrusión que comprende la Extrusora la enfriadora por agua y la granuladora | 22 |
| Figura 2.6: Configuración del tornillo de extrusión para la fabricación de los filamentos. . | 23 |
| Figura 2.7: Tolva de alimentación de la extrusora. | 23 |
| Figura 2.8: Dado extrusor de cuatro salidas. Para procesar múltiples filamentos a la vez... | 23 |
| Figura 2.9: Filamento extruido al cual se extrae la humedad por medio de unas boquillas de succión. | 23 |
| Figura 2.10: Interfaz de usuario del programa Simplify3D..... | 24 |
| Figura 2.11: Impresora Makerbot Replicator 2X | 25 |
| Figura 2.12: Cabezal y boquillas de impresión. | 25 |
| Figura 2.13: Arreglo rectilíneo interior de relleno | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.14: Ancho de extrusión y altura de capa | 26 |
| Figura 2.15: Panel de configuración de parámetros de impresión | 29 |
| Figura 2.16: Modelos generados para las probetas de tracción y compresión. | 30 |
| Figura 2.17: Equipo de ensayo de tracción Zwick/Roell Z050. | 31 |
| Figura 2.18: Equipo de ensayo universal Zwick Roell Z250 | 33 |
| Figura 2.19: Equipo para medición del índice de fluidez Zwick Roell BMF-003 | 36 |
| Figura 2.20: Inestabilidad por el ancho de extrusión 0,2mm | 41 |
| Figura 2.21: Estabilidad para ancho de extrusión de 0,3mm..... | 41 |
| Figura 2.22: Tipos de probetas a fabricar. | 44 |
| Figura 2.23: Fabricación de probetas utilizando mezclas poliméricas (carrete) empleando la técnica de modelado por deposición de fundido..... | 45 |
| Figura 3.1: Filamento con marcas de longitud calibrada..... | 46 |
| Figura 3.2: Configuración de mordazas para el ensayo de tracción de filamentos. | 46 |
| Figura 3.3: Gráfica esfuerzo deformación de los filamentos..... | 47 |
| Figura 3.4: Ampliación de la gráfica esfuerzo-deformación hasta 11% | 48 |
| Figura 3.5: Resistencia máxima a la tracción promedio de filamentos de PLA puro y mezclas poliméricas..... | 49 |
| Figura 3.6: Módulos de elasticidad promedio de los filamentos ensayados. | 49 |
| Figura 3.7: Ensayo de MFI..... | 50 |
| Figura 3.8: Muestras obtenidas en el ensayo de índice de fluidez, antes del corte | 50 |
| Figura 3.9: Índice de fluidez vs porcentaje de PEG | 52 |
| Figura 3.10: Termograma de la muestra de PLA | 54 |
| Figura 3.11: Termograma para la muestra de PEG | 54 |
| Figura 3.12: Termograma para el compuesto de PLA con 20% de PEG | 55 |
| Figura 3.13: Fabricación de probetas de tracción y compresión. | 56 |

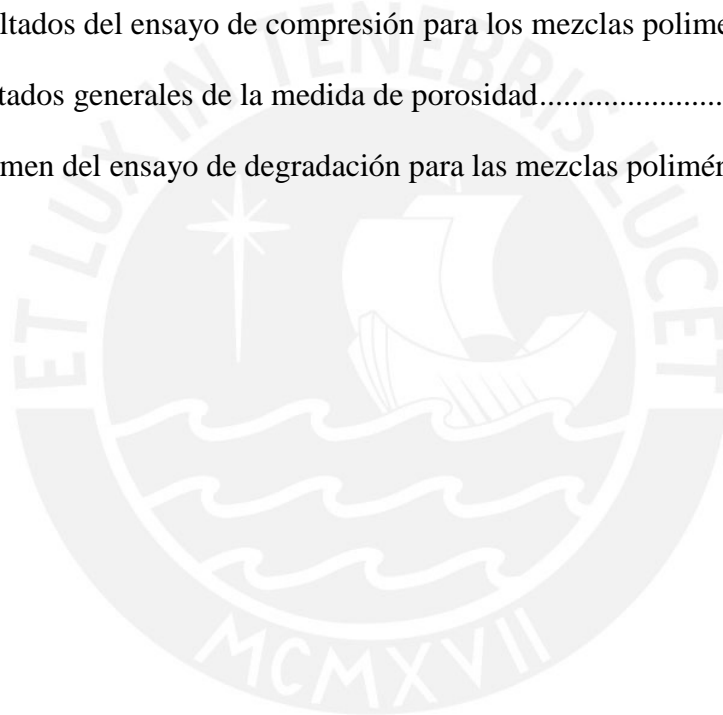
| | |
|--|----|
| Figura 3.14: Probetas de tracción y compresión impresas. | 56 |
| Figura 3.15: Probetas de tracción fabricadas..... | 57 |
| Figura 3.16: Configuración de mordazas para el ensayo de tracción..... | 57 |
| Figura 3.17: Probeta fabricada con 30% de relleno..... | 58 |
| Figura 3.18: Probeta fabricada con 50% de relleno..... | 58 |
| Figura 3.19: Resultados generales para la resistencia a la tracción de probetas impresas ... | 63 |
| Figura 3.20: Resultados generales para los módulos de rigidez..... | 63 |
| Figura 3.21: Poros para una impresión con 30% de relleno..... | 65 |
| Figura 3.22: Poros para una impresión con 40% de relleno..... | 65 |
| Figura 3.23: Resistencia a la tracción de los armazones a 40% de relleno ordenados de menor a mayor..... | 66 |
| Figura 3.24: Módulos de rigidez de los armazones a 40% de relleno ordenados según su resistencia. | 66 |
| Figura 3.25: Probeta modelada con dirección de impresión [0/45/135] con sus respectivos ejes X e Y..... | 68 |
| Figura 3.26: Impresión con dirección [45/45]..... | 68 |
| Figura 3.27 Impresión con dirección [0/90]..... | 68 |
| Figura 3.28: Resistencia a la tracción de las direcciones a estudiar..... | 69 |
| Figura 3.29: Módulo de rigidez de las direcciones a estudiar..... | 69 |
| Figura 3.30: Probeta antes de ser ensayada..... | 71 |
| Figura 3.31: Probeta de compresión que fallo al pandeo..... | 71 |
| Figura 3.32: Fluencia a la compresión de las direcciones y patrones de impresión estudiadas..... | 72 |
| Figura 3.33: Módulos de rigidez para las direcciones estudiadas..... | 73 |
| Figura 3.34: Porosidad vs dirección de impresión..... | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.35: Resultado para la dirección R[0/90]..... | 80 |
| Figura 3.36: Resultado para la dirección R[0/60/-60] | 80 |
| Figura 3.37: Resultado para la dirección R[0/45/90/135] | 81 |
| Figura 3.38: Resultado para la dirección W[0/90] | 81 |
| Figura 3.39: Resultado para la dirección W[0/60/-60]..... | 81 |
| Figura 3.40: Resultado para la dirección R[0/45/90/135] | 82 |
| Figura 3.41: Probetas de PLA fracturándose de manera frágil..... | 83 |
| Figura 3.42: Probeta de compresión fracturada en dirección longitudinal..... | 83 |
| Figura 3.43: Resistencia a la tracción de las mezclas poliméricas para la dirección [0/45/90/135]..... | 85 |
| Figura 3.44: Módulo de rigidez a la tensión de los armazones fabricados con las mezclas poliméricas | 86 |
| Figura 3.45: Resistencia a la fluencia en compresión del compuesto. | 88 |
| Figura 3.46: Módulo de rigidez a la compresión para los mezclas poliméricas con PEG ... | 89 |
| Figura 3.47: Resumen del ensayo de porosidad. | 96 |
| Figura 3.48: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 5%PEG | 97 |
| Figura 3.49: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 10%PEG | 97 |
| Figura 3.50: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 20%PEG | 98 |
| Figura 3.51: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 30%PEG | 98 |
| Figura 3.52: Delaminado de la probeta en degradación | 99 |
| Figura 3.53: Diferentes velocidades de degradación. De izquierda a derecha 5,10,20 y 30% de PEG respectivamente..... | 99 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1: Categorías de las tecnologías de extrusión según la ASTM | 13 |
| Tabla 1.2: Propiedades físicas del polímero de ácido láctico..... | 17 |
| Tabla 1.3: Propiedades mecánicas del PLLA..... | 18 |
| Tabla 2.1: Perfil de temperaturas utilizado para el moldeo de filamentos en la extrusora... 22 | |
| Tabla 2.2: Resumen de los parámetros a mantener constantes..... | 43 |
| Tabla 2.3: Parámetros a ser modificados para evaluar su influencia en las estructuras porosas | 43 |
| Tabla 3.1: Composiciones de los filamentos estudiados | 47 |
| Tabla 3.2: Resultados del ensayo de tracción de filamentos. | 48 |
| Tabla 3.3: Resultados del ensayo de índice de fluidez para los diferentes filamentos..... | 51 |
| Tabla 3.4: Parámetros utilizados para el ensayo de DSC | 53 |
| Tabla 3.5: Configuraciones de direcciones y patrones fabricados. | 58 |
| Tabla 3.6: Resultados para la configuración Rectilínea-[0/90]..... | 59 |
| Tabla 3.7: Resultados para la configuración Rectilínea-[45/-45]..... | 60 |
| Tabla 3.8: Resultados para la configuración Rectilínea-[0/60/-60]..... | 60 |
| Tabla 3.9: Resultados para la configuración zigzag-[0/90]..... | 60 |
| Tabla 3.10: Resultados para la configuración zigzag-[45/-45]..... | 60 |
| Tabla 3.11: Resultados para la configuración zig-zag-[0/60/-60]..... | 60 |
| Tabla 3.12: Resultados para la configuración Rectilíneo-[60/-60]..... | 61 |
| Tabla 3.13: Resultados para la configuración Rectilíneo-[0/45/-45]. | 61 |
| Tabla 3.14 Resultados para la configuración zigzag-[60/-60]..... | 61 |
| Tabla 3.15: Resultados para la configuración zigzag-[0/45/-45]. | 61 |
| Tabla 3.16: Tabla que muestra la relación entre la porosidad el porcentaje de relleno..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Tabla 3.17: Tabla resumen de las direcciones más resistentes en el eje X..... | 67 |
| Tabla 3.18: Diseño experimental para las direcciones a evaluar a cargas de compresión ... | 70 |
| Tabla 3.19: Tabla de resultados para probetas de compresión con arreglo rectilíneo..... | 71 |
| Tabla 3.20: Tabla de resultados de compresión para probetas con arreglo Zigzag (W) | 72 |
| Tabla 3.21: Resultados del ensayo de porosidad..... | 77 |
| Tabla 3.22: Resumen del ensayo de degradación para PLA. | 82 |
| Tabla 3.23: Resultados del ensayo de tracción para diferentes composiciones de PEG | 84 |
| Tabla 3.24: Resultados del ensayo de compresión para los mezclas poliméricas | 87 |
| Tabla 3.25: resultados generales de la medida de porosidad..... | 95 |
| Tabla 3.26: Resumen del ensayo de degradación para las mezclas poliméricas..... | 98 |



INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos pueden definirse como una mezcla de dos o más materiales con propiedades diferentes con el propósito de mejorar sus propiedades específicas o una combinación de estas. En los últimos años la utilización de estos materiales ha cobrado gran importancia por los sobresalientes resultados en diferentes aplicaciones; por ejemplo se tiene al PRFV (plástico reforzado con fibra de vidrio) en donde el polímero o matriz presenta baja resistencia mecánica y una baja densidad mientras que por otro lado la fibra de vidrio presenta buenas propiedades mecánicas con una densidad un poco elevada. La combinación de estos elementos generan un material compuesto ligero, resistente y de fácil conformación haciéndolo atractivo para su utilización tuberías reforzadas, calaminas y elementos automovilísticos de gran rendimiento

El uso de los materiales mezclas poliméricas en el campo de la medicina también ha tenido gran acogida por no mostrar comportamientos extraños en su contacto con partes del cuerpo. Algunos materiales muestran propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y aceptables propiedades mecánicas, así como por ejemplo el Poliglactin 910, ideado por Johnson & Johnson bajo la marca comercial “Vicryl”, los cuales son hilos de sutura formados por multifilamentos de un copolímero de ácido glicólico y ácido láctico. Este material es adecuado para ser utilizado en suturas ubicadas en el interior del cuerpo. Debido a sus características de biodegradabilidad este puede ser absorbido por el organismo sin conferirle alguna complicación posterior y de esta manera se elimina la necesidad de realizar una nueva intervención quirúrgica para su retiro [Morej, 2012].

Por otro lado, también existe el ácido poliláctico (PLA) el cual es un material polimérico frecuentemente utilizado en la fabricación de andamios (*scaffolds*) debido a su excelente biocompatibilidad con diferentes tejidos, adecuada biodegradación y fácil procesamiento [Mohideen, 2014]. Estos andamios (*scaffolds*) son estructuras temporales que promueven la reparación y regeneración de tejidos; por tal razón, se

ha convertido en un tema de estudio actual e importante en el campo de la medicina regenerativa [Ruellan, 2015].

En el Perú, la creciente demanda y poca disponibilidad de los injertos de piel ha llevado a la utilización de los heteroinjertos (Aniquem, 2010), injertos obtenidos a partir de otros animales como el cerdo, para el tratamiento de hematomas y quemaduras. Estos tipos de injertos son temporales hasta que se encuentre un donante u otra fuente de piel humana. Por otro lado también se tienen los injertos de origen artificial los cuales son adquiridos en el extranjero pero su elevado costo los hace inaccesibles a gran parte de los pacientes.

En esta perspectiva se plantea el desarrollo de trabajos de investigación para la producción de andamios (*scaffolds*) que mejoren el proceso de regeneración y curación en periodos de corta duración. Por ello, la Pontificia Universidad Católica del Perú realiza proyectos en la línea de investigación de polímeros y materiales compuestos investigando los diferentes procesos de fabricación y obtención de estructuras porosas para diferentes aplicaciones biomédicas y, de esa manera, responder a las principales necesidades de la sociedad peruana.

De esta manera en la presente investigación se plantea la fabricación de armazones (*scaffolds*) mediante la técnica de modelado por deposición de fundido (FDM) utilizado en la impresión 3D, previamente se realizará el diseño de mezclas poliméricas basados en PLA, adecuados para las aplicaciones biomédicas específicas en las que serán utilizados los armazones (*scaffolds*).

El **objetivo** del presente trabajo es el desarrollo de armazones (*scaffolds*) a partir de poli(ácido láctico) (PLA) y polietilenglicol (PEG) utilizando la técnica de modelado por deposición fundida empleada en impresión 3D.

Objetivos específicos

- Investigar el estado del conocimiento relacionado con los armazones (*scaffolds*) y sus procesos de fabricación, así como el de la tecnología de modelado por deposición fundida (FDM) utilizada en impresión 3D.

- Definir una metodología experimental que oriente el cumplimiento de los objetivos de la investigación y el diseño experimental que establezca el número de muestras y probetas a ensayar.
- Realizar pruebas de moldeo por extrusión de filamentos de PLA con el fin de determinar las variables que permitan obtener el filamento apropiado para su utilización en el proceso de impresión 3D.
- Definir los parámetros de impresión 3D de las estructuras porosas de PLA utilizando el proceso de modelado por deposición fundida (FDM).
- Realizar pruebas de fabricación de estructuras porosas de PLA mediante impresión 3D, utilizando diferentes porcentajes de relleno.
- Fabricar probetas de ensayo de tracción utilizando diferentes direcciones de impresión y porcentajes de relleno de estructuras porosas de PLA, para evaluar las propiedades mecánicas de tracción.
- Fabricar filamentos según el diseño experimental, que contemple diferentes proporciones de mezcla de PLA y PEG.
- Caracterizar los filamentos obtenidos según el diseño experimental: ensayo de tracción, calorimetría diferencial de barrido (DSC), índice de fluidez (MFI) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Fabricar armazones (*scaffolds*) de PLA según el diseño experimental que contemple las direcciones de impresión seleccionadas a partir de la evaluación de los ensayos de tracción.
- Fabricar armazones (*scaffolds*) según el diseño experimental que contemple diferentes composiciones de PLA y PEG.
- Realizar la caracterización de los armazones fabricados por el proceso de impresión 3D según la metodología experimental: ensayo de tracción, compresión, microscopía estereoscópica y degradación.
- Analizar y discutir los resultados obtenidos de la aplicación de la metodología experimental.

CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 INGENIERÍA DE TEJIDOS

La Ingeniería de Tejidos es una disciplina que se encarga del estudio y desarrollo de nuevos sustitutos biológicos para el crecimiento y restauración de diferentes tipos de órganos y tejidos dañados [Arafat, 2013]. Actualmente su enfoque se ha centrado en el campo de los Armazones o *Scaffolds* fabricados a partir de materiales poliméricos biodegradables. Los materiales que los constituyen tienen la particularidad de ser porosos las cuales otorgan principalmente dos funciones; la primera consiste en alojar y dirigir el crecimiento de células que se encuentran rodeando el tejido dañado; y la segunda en promover la proliferación y desarrollo de células sembradas dentro de su estructura [Guillotín, 2014]. Por tal motivo la selección del material adecuado en los tratamientos es crucial y de vital importancia para su éxito. En resumen varios elementos críticos deben ser considerados para lograr la regeneración de tejidos dañados exitosamente, entre ellos las células, el material del *scaffold*, la estructura 3D, las biomoléculas y los tratamientos de funcionalización (**Figura 1.1**). Por tal motivo la ingeniería de tejidos requiere un trabajo multidisciplinario que no solo envuelve áreas biológicas y médicas, sino que también necesita de la contribución de la ingeniería de la química y de la ciencia de los materiales [Fallis, 2013].

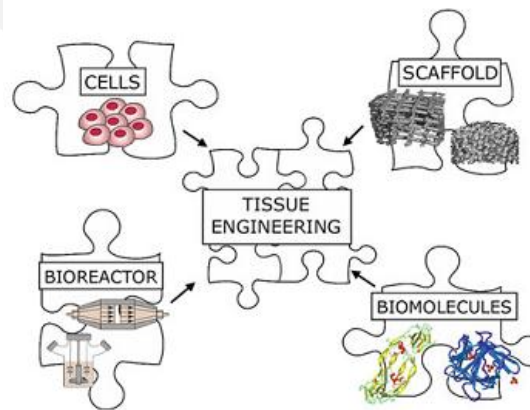


Figura 1.1: Áreas que incluye la ingeniería de tejidos [Fallis, 2013]

1.1.1 Los Armazones (*Scaffolds*)

La definición formal de un *Scaffold* (en español armazón) lo referencia como un soporte, o matriz que facilita la migración, unión o transporte de células o moléculas

bioactivas usadas para reemplazar, reparar o regenerar tejidos. Los armazones actuales no solo brindan soporte al crecimiento de células sino que también a moléculas con funciones biológicas específicas. Sin embargo, es notorio que los últimos armazones desarrollados tratan de biomimetizar tanto como sea posible las características y propiedades como la mecánica, morfológicas, superficie químicas; de tal manera que el armazón se adhiera satisfactoriamente al tejido base lográndose la biocompatibilidad entre estas (**Figura 1.2**) [Vallet-regí, 2011].

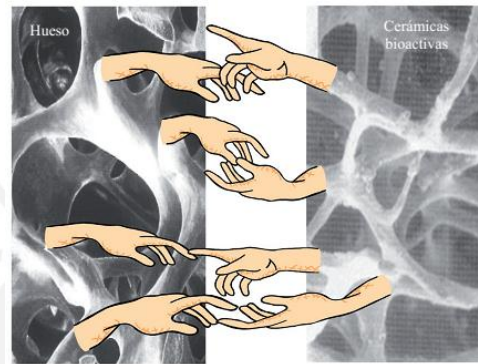


Figura 1.2: Esquema que representa la unión entre hueso y un armazón con cerámicas bioactivas [Vallet-regí, 2011]

a) Características y requerimientos de los armazones

Los requerimientos para que los materiales que componen los armazones sean apropiados, en la ingeniería de tejidos son complejos y variados, de tal manera que no se ha llegado a un acuerdo entre los investigadores para definirlos. Algunos de los requerimientos están muy regidos por el tipo de tejido, su ubicación, su función y el tamaño. Sin embargo, a pesar de existir una gran variedad de exigencias se pueden reconocer características claves y básicas que en las mayorías de los casos son aplicables [Vallet-regí, 2011]. Los requerimientos básicos que debe poseer un armazón son las siguientes:

Biocompatibilidad: El armazón debe ser biocompatible tanto durante y después de su utilización, es decir este y sus productos de degradación no deben provocar algún tipo de respuesta inmune adversa o de tipo toxica que pudiese generar rechazo por parte del organismo [Morej, 2012].

Propiedades mecánicas adecuadas: Esta característica es fundamental para los tipos de tejidos con elevada dureza. Además durante la degradación del armazón debe mantenerse consistente para brindar soporte al tejido nuevo en formación.

Velocidad de degradación controlada: La velocidad de degradación del armazón debe ser regulable o sincronizada con el tejido en regeneración, de tal forma que el soporte brindado sea mantenido durante la degradación del armazón

Morfología y tamaño de poro adecuado: Las características morfológicas también juegan un papel importante ya que estas tratan directamente con el tejido a regenerar. La porosidad, el tamaño de poro y su estructura son factores importantes, que están asociados con el suministro de nutrientes a las células trasplantadas y regeneradas. Algunas características estándares para poder estimar un tamaño de poro adecuado son que estos deben poseer un tamaño o diámetro mayor al de una célula en suspensión acuosa ($10\ \mu\text{m}$) [Tayton, 2014], este no es único y depende de la aplicación o del tejido que será restaurado o sustituido. Por ejemplo para aplicaciones en regeneración ósea un tamaño de poro adecuado para máximo crecimiento está entre los 200 y 400 μm . Por otro lado la interconexión entre poros es muy necesaria debido a que esta mejora las velocidades de difusión, facilita el suministro de oxígeno, nutrientes y eliminación de desechos [Morej, 2012].

Superficie química adecuada: Esta característica está muy relacionada con las funciones de adhesión, proliferación y diferenciación celular. La mayoría de las células requieren un sustrato o base adecuada para activar y promover sus funciones de proliferación y diferenciación. La adhesión de las células a la superficie del armazón es una etapa previa y muy importante porque define las funciones como proliferación, difusión, migración y actividad de biosintética [Patrício, 2013]. Por tal motivo las características superficiales como composición química, humedad son de vital importancia para la impregnación de las células a la superficie. Por eso las características mecánicas no son necesariamente las más importantes en un armazón, también deben proveerse una adecuada características superficiales óptimas para cada determinada aplicación [Rana, 2014].

Fácil esterilización: El armazón debe poseer alta resistencia a elevadas temperaturas, vapores, radiación gamma o a determinados procesos de esterilización para su utilización en un ensayo in-vitro o aplicación directa a un tejido vivo [Morej, 2012].

Fácil procesamiento en diferentes geometrías: Debido a la gran variedad de formas de los tejidos a regenerar, los armazones deben poseer la capacidad de poder alcanzar tales geometrías irregulares y además de mantenerlas antes durante y después de su implantación. De tal manera que los tejidos que se regeneren puedan adaptar la forma del armazón y mantenerla durante su regeneración.

Actualmente la ingeniería de tejidos está demandando una gran variedad de materiales multifuncionales para su aplicación en armazones. Por tal motivo se están empezando a crear sustitutos del tipo híbrido que mejoraran los tiempos de regeneración y los rendimientos biológicos de los armazones. Por ello, actualmente se reformulan diversos materiales para aplicación biomédica para no solo cumplir con estos requisitos básicos sino que también otros más avanzados [Morej, 2012].

b) Métodos de fabricación

Se tiene una variedad de métodos de fabricación de armazones desde los sencillos hasta los más complejos (**Figura 1.3**). El método de fabricación influirá mucho en el funcionamiento de este y de tal manera en sus propiedades. A continuación se expondrán los métodos de fabricación más utilizados:

Fundición utilizando solventes y porógenos

Este es un método muy utilizado para la obtención de armazones porosos. Consiste en la mezcla de un porógeno soluble en agua con una solución de un polímero, una vez estos solidificados en un molde se remueve el porógeno sumergiendo el armazón en agua. El solvente puede ser removido por evaporación o liofilización. Uno de los factores que se controlan son el ratio polímero/porógeno el cual define el tamaño y volumen total de los poros. Algunas de sus limitaciones son el bajo control sobre la forma de los poros y la interconectividad entre poros.

Espumas de gas

Este método consiste en aplicar altas presiones (800 psi) de dióxido de carbono en una solución del polímero, de tal forma que el gas satura la solución. Una vez logrado esto se libera la presión y el gas comprimido se expande saliendo del polímero dejando poros en el interior de este. Como consecuencia se obtiene una estructura tridimensional con incremento de volumen y con una disminución apreciable de su densidad. Algunas limitaciones de este método son la baja interconectividad entre poros haciéndolo poco atractivo para la proliferación de células y además su baja regularidad en el tamaño de los poros obtenidos [Mikos, 2000].

Separación de fases

Este método consiste en la combinación de dos polímeros que son parcialmente solubles entre. Como resultado se obtienen dos fases de polímeros cada uno con una fase rica en un polímero específico. Este polímero se disuelve en un solvente específico para cada polímero de tal forma que solo se remueva uno de ellos. De esta manera se obtiene una estructura porosa la cual sería el armazón. Algunos parámetros cinéticos y termodinámicos como la selección de la temperatura del solvente son responsables de las propiedades del armazón formado. Algunas desventajas de este método son la baja interconectividad entre poros y los residuos de solvente que pudiesen quedar atrapados en el interior del armazón que pueden crear riesgo de toxicidad en su posible utilización [Younes, 1988].

Moldeo por fusión

Este método consiste en la fusión de polvos de polímeros. Mediante la aplicación de una presión y temperatura uno de ellos es fusionado en el interior de un molde, de tal forma que se tienen dos fases de polímeros. La remoción de una fase es realizada mediante la inmersión de esta mezcla en un solvente determinado, normalmente agua.

Impresiones 3D

Esta técnica consiste en la fabricación de objetos tridimensionales mediante la técnica de deposición del fundido capa por capa. El polímero o cerámico es extruido mediante un cabezal que posee un orificio muy pequeño. La manipulación de las

posiciones x e y del cabezal viene hecho por un control de computadora el cual permitirá desplazamientos con una precisión hasta las micras [Guillotin, 2014]. Se pueden obtener tamaños de poro hasta de 160 micras, con porosidades entre 48-77%. Polímeros sintéticos termoplásticos solo pueden ser procesados mediante esta técnica descartándose a los termoestables.

Electrospining

Las redes fibrosas con diámetros individuales en el orden de los cientos de nanómetros pueden ser fabricadas utilizando la técnica de electrospining. Se tiene un reservorio de un polímero fundido el cual proveerá un filamento de manera continua, por otro lado se tiene a un colector que se encargara de recibir el filamento [Cui, 2009]. Este método consiste en la deposición de un filamento extruido mediante una boquilla de tamaño en el orden de las micras a la cual se le aplicara una carga determinada mientras que al colector se le aplicara la carga opuesta, la aplicación del campo electrostático generara la atracción del polímero del reservorio hacia el colector obligándolo a ser extruido por la boquilla. Estas condiciones generan un filamento con dimensiones mucho menor al de su boquilla de extrusión. El filamento depositado varias veces en el colector genera una red tridimensional la cual vendría convertirse en el armazón poroso.

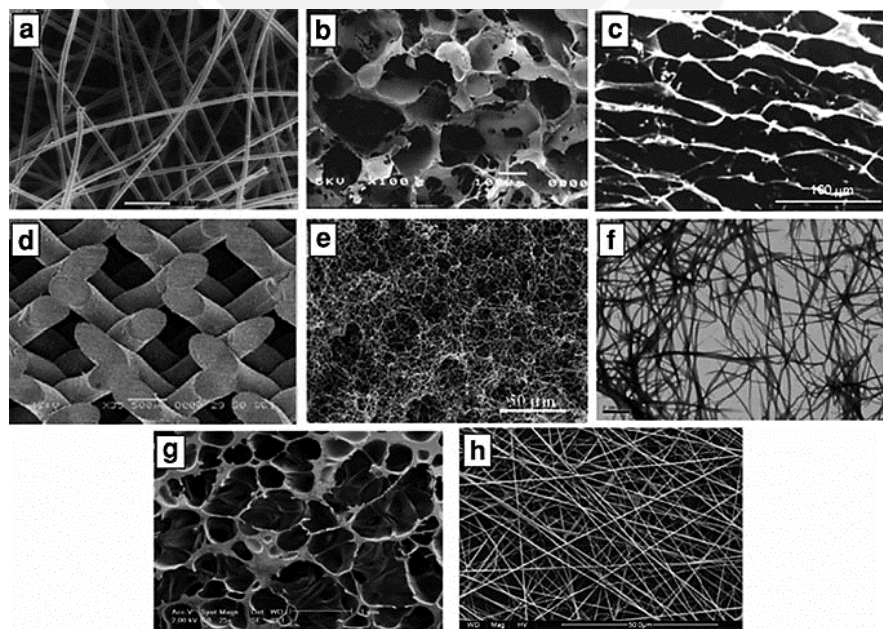


Figura 1.3: Imágenes SEM de scaffolds obtenidos por diferentes procesos de fabricación [Yang, 2001].

c) Materiales para la fabricación de armazones

A continuación se mostrarán los diferentes materiales poliméricos utilizados para la fabricación de armazones. Estos materiales son ampliamente utilizados para la fabricación de dispositivos biomédicos e ingeniería de tejidos debido a que ofrecen ventajas en biocompatibilidad, versatilidad química y propiedades biológicas las cuales son importantes para la medicina regenerativa. Estos materiales son clasificados según estructura química, características biológicas y modo de obtención [Del Valle, 2011]. Entre estos tenemos:

i. Polímeros sintéticos biodegradables

Estos polímeros son materiales fabricados por el hombre y que son de gran utilidad en la biomedicina debido a que su diseño fue enfocado a esta rama. Estos polímeros poseen propiedades físicas y mecánicas comparables a las pieles de origen natural. Estos polímeros deben poseer la capacidad de biodegradarse por hidrólisis así como el modo de descomposición en la piel humana. Entre los principales tipos de polímeros sintéticos tenemos:

Poli (hidroxi ester) los cuales se caracterizan por poseer buena biocompatibilidad, controlada biodegradabilidad y buen procesamiento. Entre los más conocidos tenemos al PLA (poli(ácido láctico)), PGA(poli(ácido glicodico)) [Del Valle, 2011].

Poli anhídridos: los cuales son un poco inestables a en su síntesis. Estos polímeros son utilizados con frecuencia debido a la mejora mecánica-física que prestan a los soportes. Poseen excelente biocompatibilidad in vivo y su velocidad de degradación es más predecible que los Poli (hidroxi ester).

Policaprolactona (PLC) es un polvo blanco semicristalino con bajo punto de fusión con alta biocompatibilidad no es tóxico y su velocidad de degradación es aproximadamente 24 meses, la cual puede ser aumentada mezclándola con otros polímeros para su aplicación como soportes para regeneración de la piel.

Polietilenglicol: este polímero hidrofílico controla y restringe la adherencia de las células y proteínas. Los trabajos con PEG muestran que este mejora la adherencia de las células y mejora la biocompatibilidad del material compuesto.

ii. Polímeros naturales.

Estos polímeros tienen su origen en los recursos naturales, son utilizados frecuentemente para aplicaciones biomédicas debido a su propia estructura natural la cual ejerce mejores interacciones con las células en la piel. Entre las principales tenemos:

Agarosa: el cual es polisacárido que posee alta rigidez, buena biocompatibilidad las cuales son propiedades ideales para algunos tipos de armazones especiales.

Quitosano: es un polisacárido derivado de la quitina, el cual es extraído de los caparzones y esqueletos de los crustáceos por un método de fermentación. Este polímero posee un alto índice de biocompatibilidad in vivo y su velocidad de degradación puede ser controlada por su contenido residual de acetilo.

Colágeno es una proteína fibrosa usada frecuentemente en aplicación para regenerar piel. Existe más de 22 tipos de colágeno presente en el cuerpo humano, donde el tipo 1 y 4 son los más estudiados. El colágeno es utilizado debido a su capacidad de mejorar la proliferación de las células en el soporte y así acelerar el proceso de cura de la lesión.

El colágeno posee bajas propiedades mecánicas y su velocidad de degradación es un poco difícil de predecir. [Bash, 2015].

iii. Cerámicas biodegradables.

Las biocerámicas son biomateriales producidos por sintetización o fundición de materiales inorgánicos que pueden ser utilizados como implantes. Existen 2 tipos los no absorbibles (o inertes) y los bio activos. Entre los principales cerámicos bio activos tenemos:

Fosfato de calcio estos cristales son biocompatibles y son utilizados frecuentemente para la fabricación de armazones para regeneración ósea. La formación de apatita con fosfato de calcio es comparada con la fase mineral presente en los huesos y diente de esta manera se pueden realizar replicas con muy alta similitud al componente original.

Hidroxiapatita es muy similar al componente mineral presente en los huesos y pieles duras de los mamíferos. La proporción Ca:P presente en la hidroxiapatita es 10:6 y su densidad aproximada es 3.21g/cm^3 . Su alta biocompatibilidad permite el crecimiento de hueso y la ósea integración de implantes.

1.2 LA TECNOLOGÍA DE IMPRESIÓN 3D

Los inicios de la fabricación aditiva tienen sus orígenes en el año 1986 con las primeras patentes desarrolladas por las empresas 3DSystems, Stratasys y el MIT, las cuales les dieron su uso y mejoramiento exclusivo. Durante los años de duración de la patente estas empresas pudieron realizar algunas mejoras como en la flexibilidad de los diseños, eficiencia energética y de la reducción del tiempo de entrega de los productos. Luego de varios años, en el 2009, la patente de la empresa americana Stratasys sobre la tecnología de modelado por deposición fundida expiro, por tal motivo en estos últimos años se pudo observar el sorprendente auge de las impresoras 3D de bajo costo en el público en general [Leong, 2003].

La tecnología de impresión 3D a nivel industrial fue muy provechosa para los segmentos en el que las cantidades de piezas eran pequeñas como por ejemplo en el aeronáutico en donde se pudieron fabricar piezas con forma compleja para mejorar y suavizar el flujo de aire. En el año 2013 médicos del hospital de Michigan en EEUU lograron fabricar una tráquea a un bebé prematuro para mejorar su respiración, cabe mencionar que fue hecho con materiales absorbibles por el organismo, salvando la vida del bebé [Ohba, 2009]. Paralelamente a este logro la tecnología de impresión 3D demostró un futuro prometedor en el campo de la medicina por lo que los campos de investigación en este se incrementaron.

Desde la expiración de la patente de Stratasys y la llegada de la impresión 3D al público en general esta tecnología promete revolucionar la manera de la fabricación de las cosas. Actualmente se están creando plataformas de libre acceso como Thingiverse.com las cuales ofrecen un sinnúmero de posibilidades de piezas y componentes, en donde un usuario es capaz de descargar un archivo con una forma específica y fabricarlo en casa utilizando su propia impresora 3D [Fallis, 2013]. Siendo de gran utilidad en casos en donde se requiera repuestos de piezas pequeñas

como en los electrodomésticos o electrónica. Existen variedades de impresoras 3D entre las cuales se tienen las caseras o “homemade” que rondan entre los 700-2500\$ y las industriales cuyos precios oscilan entre los 20000\$ hasta el millón de dólares.

1.2.1 Tecnologías de fabricación en 3D

Los procesos de fabricación aditiva parten siempre de un modelo 3D diseñado por un ordenador que posee la extensión STL (Stereo Lithography). Este archivo también puede ser generado a partir de un escáner 3D, lo que favorece y agiliza la reproducción de piezas. Este archivo contiene información geométrica de la pieza representada en una especie de malla que cubre todo su volumen, una vez procesado este archivo en un software de impresión es rebanado en capas 2D para su fabricación (Figura 1.4)



Figura 1.4: Diferencia entre el modelo y la fabricación aditiva por capas (Relaño,2013)

Actualmente se encuentran en el mercado diferentes tecnologías para la fabricación de piezas mediante impresión 3D las cuales generan en la mayoría de los casos confusiones. La ASTM (American Society for testing and Materials) clasifico las diferentes tipos de tecnologías para poder nombrarlas adecuadamente, en el siguiente **Tabla 1.1** se puede reconocer cada una con sus respectivas características.

Tabla 1.1: Categorías de las tecnologías de extrusión según la ASTM (Relaño, 2013)

| Categoría | Descripción |
|-----------------------------------|--|
| <i>Binder jetting</i> | Un agente de unión es depositado de manera selectiva para unir el polvo |
| <i>Material jetting</i> | Pequeñas gotas de material son depositadas de manera selectiva |
| <i>Powder bed fusion</i> | Una fuente de energía funde selectivamente regiones de material en polvo |
| <i>Directed energy deposition</i> | Una fuente de energía derrite el material al tiempo que es depositado |
| <i>Sheet lamination</i> | Diferentes capas de material se van depositando en estado fundido |
| <i>Vat photopolymerization</i> | Un fotopolímero líquido es curado gracias a un foco de luz |
| <i>Material extrusion</i> | Un material es dispensado y dispuesto sobre una superficie de manera selectiva a través de un inyector |

Varias definiciones se manejan cuando se habla del proceso de impresión 3D como por ejemplo: prototipado rápido, fabricación rápida, fabricación aditiva, etc.

1.2.2 Modelado por deposición fundida (FDM)

El proceso de impresión por deposición fundida tiene su origen en 1986 cuando se presentó la patente en EEUU llamada “*Topology Fabrication Apparatus*” y que puede ser considerado un trabajo revolucionario para el campo de la manufactura. (Relaño, 2013) Existieron predecesores de esta patente como el sistema CAMPS en el año 1984 (*Computer Automated Manufacturing Process and System*) el cual consistía en un equipo que realizaba movimientos en 3 direcciones depositando gotas de un material de manera controlada. Pero debido a la poca definición y consistencia de sus trabajos no fue muy difundida y reconocida. La patente de 1986 definía una máquina con un cabezal y una boquilla fina que deposita plástico el cual se movía sobre un brazo montado en un carro. El control de estos era por ordenados por computadora y permitía movimiento individual o en conjunto, a pesar de poseer un futuro prometedor este desarrollo, el éxito llegó con la patente de Scott Crump y su compañía Stratasys.

La patente desarrollada por el Ingeniero Crump se enfocó en el proceso de impresión de modelado por deposición fundida tal y como lo conocemos hoy en día. Con ella no solo crea la máquina, sino que también un proceso. “*Apparatus and Method for creating three-dimensional objects*” (Relaño, 2013) mostrada en el año 1989 (**Figura 1.5**); se observa un equipo con un cabezal dispensador que deposita material a una determinada temperatura sobre una base y que se mueve a lo largo de los tres ejes X, Y y Z . Los objetos, durante su fabricación, son creados depositando y solidificando material capa tras capa hasta que la forma final era conseguida. Cada capa depende de su predecesora y su altura queda definida por la altura que asciende el dispensador de material. En la memoria de la patente se aprecian algunos detalles únicos de la máquina como el cabezal dispensador, el controlador del computador, la resolución de 0.0001 pulgadas, etc. Además la patente estableció como materia prima rollos de plástico guiados hacia los cabezales dispensadores y fundiéndolos para hacerlos pasar a través de boquillas (**Figura 1.6**). La patente y el método de

modelado por disposición fundida han revolucionado la industria desde el año 2009 cuando la patente expiro. La creciente oferta y la disminución considerable de precios hizo que sea accesible al público en general. La iniciativa de RepRap que consistía en desarrollar una máquina de prototipado capaz de replicarse a sí misma hizo también que el acceso y disminución precios de estos equipo aumenten significativamente [Leong, 2003]. Tras la expiración de la patente surgieron varias compañías en EEUU que comenzaron a comercializar modelos a muy bajo costo y con las mismas funcionalidades a tal punto de llegarse a niveles de sofisticación superiores las cuales no tienen que envidiarle a las impresoras de tipo industrial. Una de las compañías más exitosas es Makerbot la cual ha llevado una impresora cada escritorio de los ingenieros de Ford.

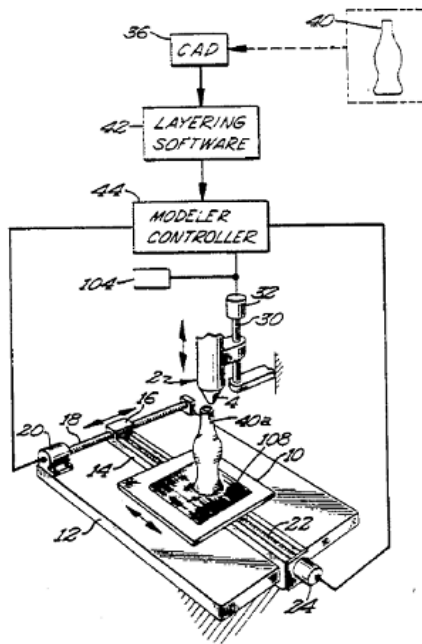


Figura 1.5: Figura detalle de la patente [Leong, 2003]

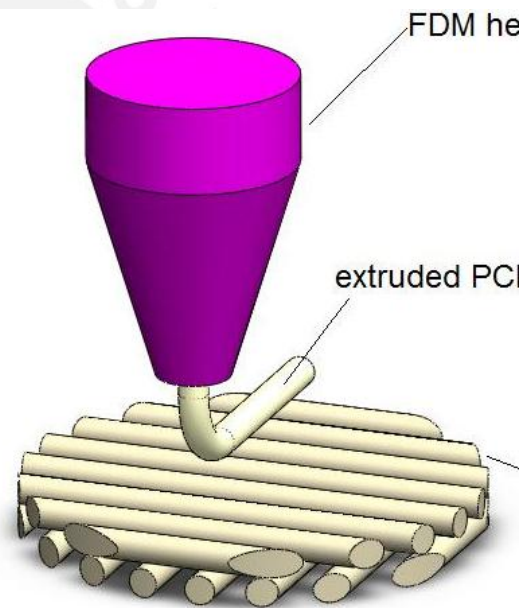


Figura 1.6: Método modelado por deposición fundida [Arafat, 2013]

Hoy en día el uso masivo y desarrollo de la tecnología de impresión 3D llevo su aplicación a múltiples áreas que vienen desarrollando diferentes trabajos muy interesantes, entre uno de ellos se destaca su aplicación a los armazones para la regeneración de tejidos y partes de órganos (**Figura 1.7**) [De Ciurana, 2013].



Figura 1.7: Diferentes partes modeladas y fabricadas por FDM [De Ciurana, 2013]

1.3 ÁCIDO POLILÁCTICO Y POLIETILENGLICOL

1.3.1 Ácido poliláctico

El ácido poliláctico es un polímero sintético termoplástico, a su vez posee características de biodegradabilidad y biocompatibilidad con una alta resistencia y módulo de Young. Este polímero puede ser obtenido de recursos renovables y su descubrimiento se debe al científico Carothers en 1932 calentando el ácido láctico e una cámara de vacío [Vélez, 2012].

El ácido poliláctico es hidrofóbico debido a la presencia de grupos $-CH_3$ y se sintetiza a partir del ácido láctico. Debido a su naturaleza quiral suele encontrarse en las formas isoméricas L y D. El ácido poliláctico está conformada por una familia de polímeros entre ellos tenemos al ácido poli-L-láctico puro (PLLA), ácido poli-D-láctico puro (PDLA) y ácido poli-D, L-láctico (PDLLA) [Vélez, 2012]. El L-isómero es un metabolito biológico que constituye la mayor parte del PLA originario de recursos renovables. De esta manera se le denomina enantiómero y posee una tasa de 37 % de cristalinidad. [Vélez, 2012], tasa de degradación muy lenta, buena resistencia a la tracción y un elevado módulo de Young, convirtiéndolo en un material ideal para aplicaciones ortopédicas [Hu, 2003] Por otro lado las Formas D- y -D, L son amorfas, presentan una tasa de degradación más rápida y menor resistencia a la tracción en comparación con el PLLA, convirtiéndolos en materiales ideales para aplicaciones de liberación de drogas o fármacos [Hu, 2003].

Características físicas

Las principales propiedades físicas de los polímeros incluyen, peso molecular, viscosidad, cristalinidad y temperaturas de fusión y transición vítrea. Estas propiedades tienen una influencia notoria en ciertas características de interés para las aplicaciones biomédicas como por ejemplo el peso molecular tiene una influencia directa en las velocidades de degradación y propiedades mecánicas. Por otro lado los procesos de fabricación pueden modificar esta propiedad así como también otros parámetros que pueden afectar su comportamiento [Vélez, 2012]. Para el caso del ácido poliláctico la estereoquímica y el historial térmico tienen una gran influencia en la cristalinidad y sus dependientes. Las propiedades como la densidad, capacidad calorífica, mecánicas y reológicas tienen una gran dependencia de la temperatura de transición. La entalpía de fusión del PLA, en forma enantiomérica, ha sido reportada en 93J/g. Algunas de sus propiedades físicas se pueden observar en la siguiente tabla (Tabla 1.2):

Tabla 1.2: Propiedades físicas del polímero de ácido láctico [Vélez, 2012]

| Polímero | ρ (g/cm ³) | Temperatura de transición vítrea (T _g) °C | Temperatura de fusión (T _m) °C |
|----------|-----------------------------|---|--|
| PLLA | 1,36 | 55-80 | 173-178 |
| PDLA | 1,25 | 40-50 | 120-150 |
| PDLLA | 1,33 | 43-53 | 120-170 |

Además el PLA posee cierta solubilidad en solventes del tipo orgánico como por ejemplo el dioxano, acetonitrilo, cloroformo, cloruro de metilo, 1,1,2-tricloroetano y ácido dicloroacético. El etil benceno, tolueno, acetona y tetrahidrofurano disuelven parcialmente las poliláctidas en frío, no obstante, son fácilmente solubles en estos disolventes cuando están cerca de su temperatura de ebullición. Por otro lado el PLA no es soluble en agua, alcoholes o hidrocarburos no sustitutos [Vélez, 2012].

Propiedades mecánicas.

Es importante considerar las propiedades mecánicas si se planea utilizar al PLA como material para implante médicos. Sus propiedades pueden variar de un rango de materiales plásticos elásticos hasta rígidos y de alta resistencia. Entre los tipos de PLA descritos se recomienda el PLLA cuando se requiere altas propiedades mecánicas debido a su cristalinidad. Además si se planea utilizarlo como implantes

ortopédicos debe cubrirse un requerimiento de peso molecular de al menos 100 KDa. Otras propiedades del PLLA se muestran en la **Tabla 1.3**.

Tabla 1.3: *Propiedades mecánicas del PLLA* [Morej, 2012]

| <i>Propiedad mecánica</i> | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| Porcentaje de elongación (ductilidad) | 85-105% | (Vroman & Tighzert, 2009) |
| | 2-6% | (Dee, Puleo, & Bizios, 2002) |
| Resistencia a la tracción | 45-70 MPa | (Vroman & Tighzert, 2009) |
| | 11,4-82,7 MPa | (Athanasίου et al., 1998) |
| | 50-70 MPa | (Södergård & Stolt, 2002) |
| | 20-50 MPa | (Dee, Puleo, & Bizios, 2002) |
| Resistencia a la compresión | 2,7 MPa | (Lee & Shin, 2007) |
| Resistencia a la flexión | 45-145 MPa | (Athanasίου et al., 1998) |
| | 100 MPa | (Södergård & Stolt, 2002) |
| Módulo | 4,8 GPa | (Yu et al., 2010) |
| | 1,2-3,0 GPa | (Rezwan et al., 2006) |
| | 3 GPa | (Södergård & Stolt, 2002) |
| | 2-4 GPa | (Bueno & Glowacki, 2009) |
| | 1,2-3 GPa | (Dee, Puleo, & Bizios, 2002) |

Degradación

La degradación del PLA genera monómeros de ácido láctico, un producto presente en la contracción muscular [Yang, 2001]. Que es posteriormente transformado en subproductos no tóxicos que se eliminan a través del metabolismo celular o la orina [Li, 1999]. La secuencia del proceso de degradación es la misma que realiza el ácido tricarbóxico la que se descompone en forma de agua y dióxido de carbono [Mitra, 2004]. Los poli- α -hidroxi ésteres, entre ellos el PLA, se degradan siguiendo el proceso de hidrólisis de los enlaces éster de la cadena principal. El desenlace de dicha cadena forma grupos carboxilos terminales las cuales generan el incremento de acidez aumentando la hidrólisis.

Las muestras de grandes de ácido poliláctico suelen presentar una degradación heterogénea, debido a la inhabilidad de difusión de los productos de degradación a través del material. Lo cual genera un gradiente de degradación a diferentes tasas, de donde al inicio la superficie y exteriores se degradan a velocidad rápidas mientras que en el interior a velocidades lentas. Mientras pasa el tiempo el interior de la pieza que también empezó a degradarse empieza a acumular grupos carboxilo que incrementan su acidez la cual genera velocidades de degradación elevadas que alcanzan la velocidad de degradación del exterior. En caso de que se tratase de un armazón de liberación de fármacos una liberación súbita de estos ácidos acumulados como

productos de degradación pueden generar reacción inflamatoria no infecciosa, debido a la saturación de la capacidad del cuerpo de liberar estos productos. Por tal motivo se recomienda fabricar prototipos de armazones con bajos espesores de pared para secretar correctamente estos tipos de residuos y evitar la generación de reacciones adversas o inflamatorias [Lee, 2014].

1.3.2 Polietilenglicol

El Polietilenglicol es un polímero de tipo poliéster neutral. Disponible en el mercado en forma lineal, ramificada y también en una gran variedad de pesos moleculares. Además, es soluble en agua y en una variedad de solventes orgánicos.

A pesar de su simplicidad la molécula del Polietilenglicol se convirtió en el centro de atención en las comunidades biotecnológicas y biomédicas etc [Gui, 2012]. En principio esto es debido a que el Polietilenglicol, cuando esta diluido en agua, evita la disolución de otros tipos de polímeros, esto en la aplicaciones prácticas se traduce observa en la biología cuando se desea retener proteínas, formación de sistemas bifásicos. Además el polímero no es toxico y por lo tanto no daña las proteínas activas de las células. Su capacidad de modificación y predisposición a ser adherida a superficies, moléculas no modifica en mucho su química molecular.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales utilizados en el presente trabajo fueron filamentos y granzas de dos tipos de polímeros:

- Filamento de PLA NatureWorks 4043D
- Granzas de poli(ácido láctico) NatureWorks 4043D (**Figura 2.2**)
- Granzas de polietilenglicol Sigma Aldrich 3550 (**Figura 2.3**)

Cabe mencionar que estos polímeros poseen la capacidad de poder realizar mezclas poliméricas en diferentes proporciones de peso que a su vez poseerán diferentes propiedades mecánicas y físicas.

2.1.1 Ácido poliláctico 4043D (PLA)

El ácido poliláctico utilizado en el presente trabajo tiene su origen en la fábrica NatureWorks (USA) y su grado comercial es el 4043D (**Figura 2.1**). Este se compró en la tienda Revolve 3D USA proporcionado en bolsas con contenido de 2 libras.



Figura 2.1: PLA Natureworks 4043D



Figura 2.2: Granza de PLA 4043D

El Polietilenglicol utilizado pertenece a la firma Sigma Aldrich y su peso molecular comercial es el 3550. Este Polietilenglicol posee una alta pureza por tal motivo su utilización está restringida solo a laboratorios, a diferencia de los comercializados en diferentes farmacias este no posee elementos o aditivos laxantes para tratamientos médicos.

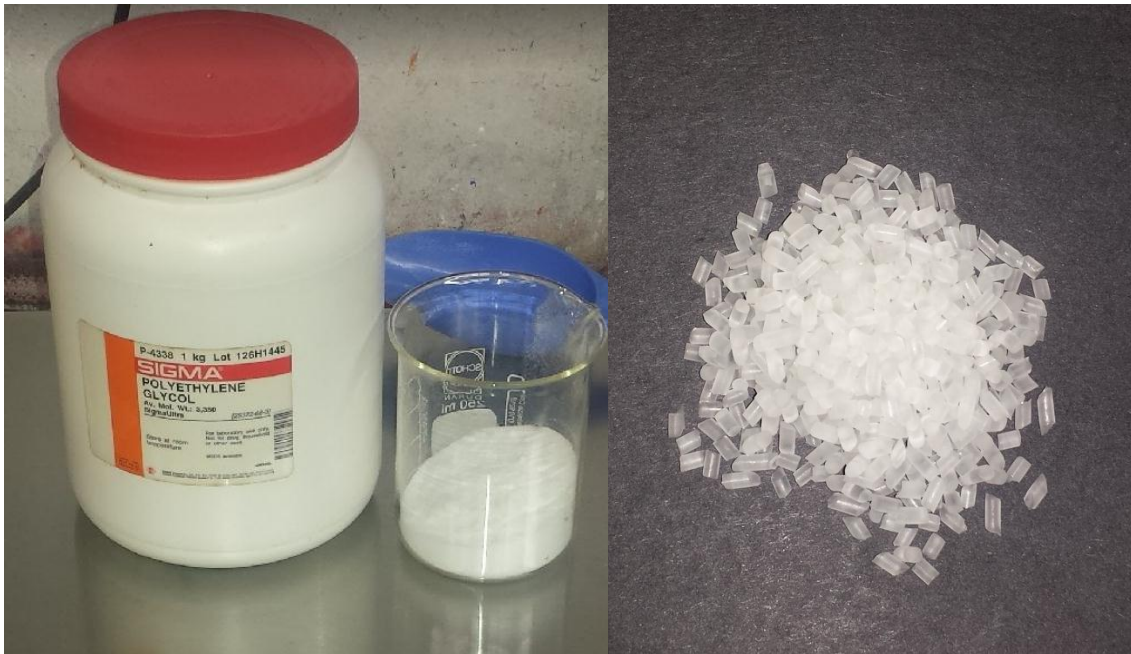


Figura 2.3: Polietilenglicol Sigma Aldrich 3550

Figura 2.4: Granzas de Polietilenglicol (PEG)

2.2 PREPARACIÓN DE LOS FILAMENTOS

Para la obtención de los filamentos tanto de PLA puro así como de las mezclas poliméricas se recurrió a solicitar los servicios de una empresa dedicada al servicio de masterbatch. Dicha empresa cuenta con diferentes equipos para el moldeo por inyección y extrusión de polímeros.

Los filamentos se obtuvieron en una extrusora de doble husillo marca LABTECH modelo LTF 26-40. El diámetro de tornillo fue de 26 mm, la relación L/D fue 40 con giros en el mismo sentido (co-rotacional) y con ocho zonas de calentamiento con control independiente.

2.2.1 Proceso de extrusión

El proceso de extrusión desarrollado comprendió la utilización de la extrusora, una batea de agua para enfriamiento y una peletizadora (**Figura 2.5**). Los parámetros utilizados en la extrusora fueron

- Velocidad de tornillo 160 RPM
- Velocidad de alimentador 14 RPM
- Perfil de temperaturas del barril (°C)

Tabla 2.1: Perfil de temperaturas utilizado para el moldeo de filamentos en la extrusora

| T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 215 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 190 | 60 |

El perfil de temperaturas empleado en el tornillo (**Figura 2.6**) se muestra en la **Tabla 2.1** donde T8 y T1 son las temperaturas la alimentación en la extrusora (**Figura 2.7**) y del dado (**Figura 2.8**) respectivamente. La velocidad lineal de los rodillos de la peletizadora fue de 13 m/min



Figura 2.5: Línea de extrusión que comprende la Extrusora la enfriadora por agua y la granuladora



Figura 2.6: Configuración del tornillo de extrusión para la fabricación de los filamentos.



Figura 2.7: Tolva de alimentación de la extrusora.



Figura 2.8: Dado extrusor de cuatro salidas. Para procesar múltiples filamentos a la vez.

Finalmente se obtienen los filamentos (**Figura 2.9**) utilizando el moldeo por extrusión, los cuales serán posteriormente evaluados para su utilización en la impresión 3D



Figura 2.9: Filamento extruido al cual se extrae la humedad por medio de unas boquillas de succión.

2.3 FABRICACIÓN DE PROBETAS UTILIZANDO EL PROCESO DE IMPRESIÓN 3D

Las probetas y muestras para el estudio fueron fabricadas en sala de manufactura digital VEO, se utilizó la impresora Makerbot modelo Replicator 2X que utiliza el proceso de modelado por deposición de material fundido (FDM)

2.3.1 Simplify3D 3.01

El software Simplify 3D es un programa creado para facilitar los procesos de fabricación 3D mediante su interfaz semejante a un programa CAD (**Figura 2.10**): Es compatible con un gran número de modelos de impresoras 3D entre las Homemade (hechas en casa) y de serie (como la DaVinci, Makerbot, etc). El programa tiene como dato de entrada un modelo tridimensional en formato STL al cual le realizara cortes por capas para generar un código G que pose información de posición y parámetros de temperatura para llevar a cabo la fabricación del modelo por modelado de fundido.

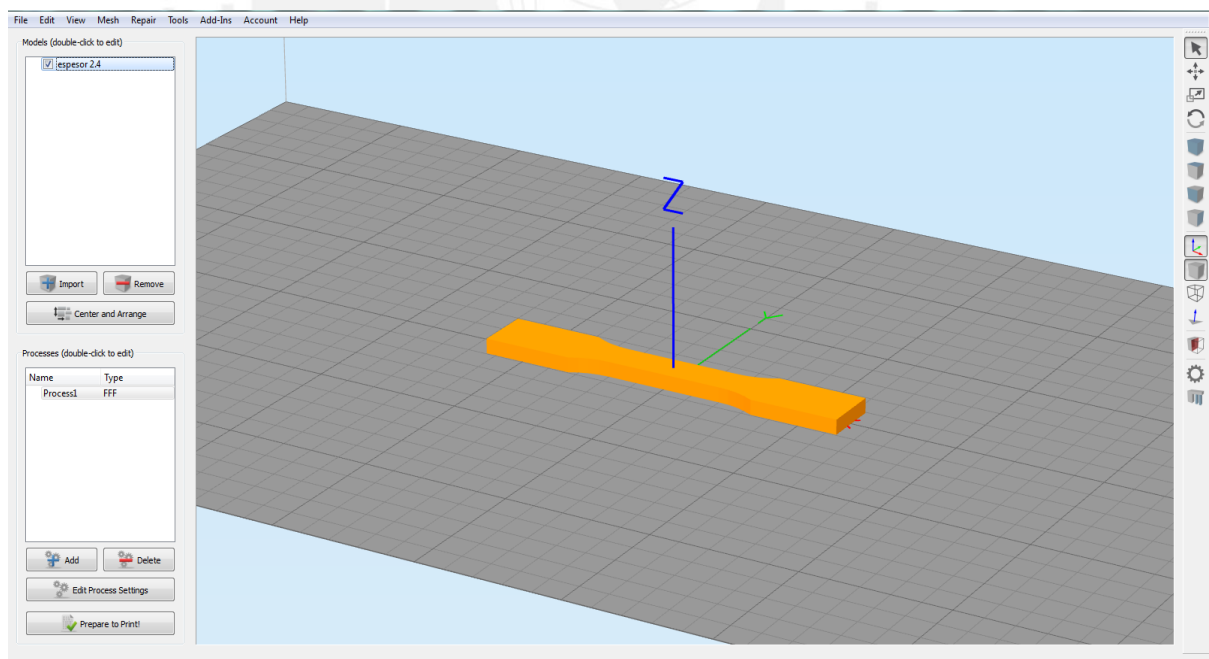


Figura 2.10: Interfaz de usuario del programa Simplify3D

2.3.2 Makerbot Replicator 2X

La impresora Makerbot Replicator 2X (**Figura 2.11**) trabaja con filamentos hechos de polímeros termoplásticos los cuales utiliza aplicando el principio de fabricación FDM para la fabricación de componentes. El proceso FDM (Fused deposition modeling) consiste en hacer pasar un filamento a través de una boquilla con un orificio muy pequeño la cual extruye un filamento muy delgado del orden de 0.4 mm para ser depositado en diferentes posiciones según la morfología de la pieza a desarrollar. La Replicator 2X posee dos cabezales (2 extrusores) (**Figura 2.12**), movimientos en 3 direcciones (ejes X,Y,Z), temperaturas máximas de cabezales de 260 °C y de cama de 110 °C. La resolución máxima de este equipo en las direcciones X,Y y Z es de 0.1 mm.

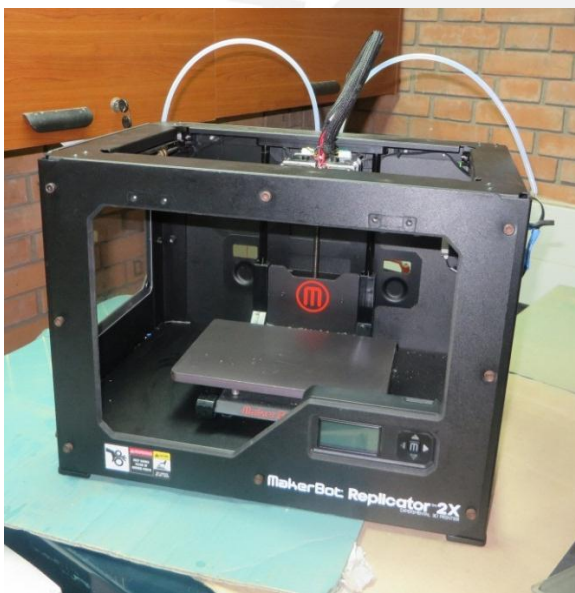


Figura 2.11: Impresora Makerbot Replicator 2X

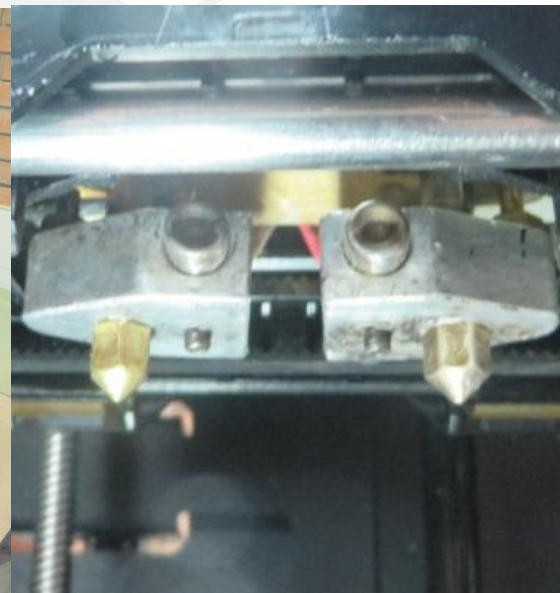


Figura 2.12: Cabezal y boquillas de impresión.

a) Parámetros asociados al proceso de impresión

Extrusor

El extrusor posee diferentes parámetros para ser configurado de tal modo que se pueden variar las características físicas y volumétricas del material depositado. El principal parámetro modificado para el presente trabajo fue el siguiente:

Extrusion width (Ancho de extrusión): El ancho de extrusión (**Figura 2.14**) es el ancho del filamento extruido por la boquilla, en otras palabras el diámetro de este. Con este parámetro se puede regular el acabado del filamento de relleno del componente a fabricar, mientras menor sea en ancho de extrusión se podrán obtener paredes o interiores de pieza más delgadas.

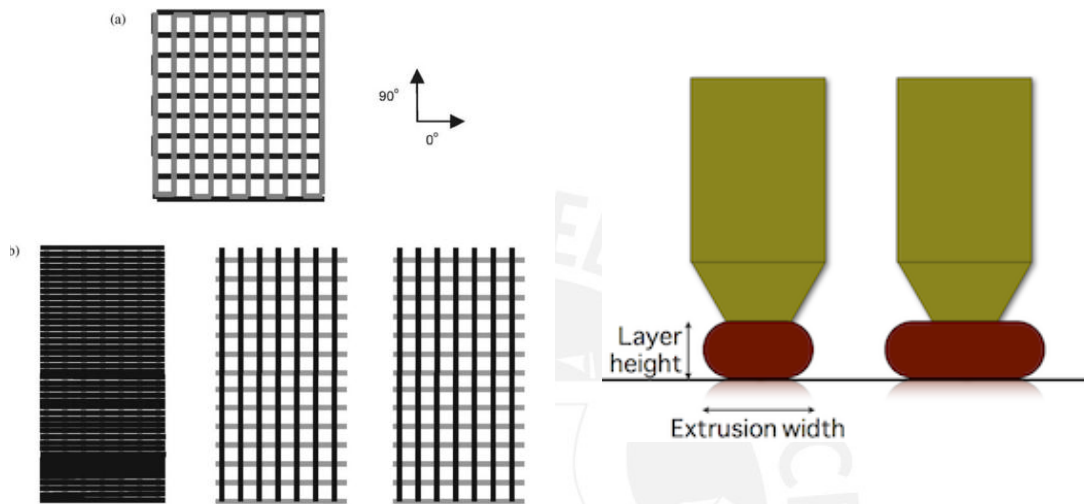


Figura 2.13: Arreglo rectilíneo interior de relleno (Zein, 2002)

Figura 2.14: Ancho de extrusión y altura de capa ([Canessa, 2013])

Infill (Relleno)

El relleno viene a ser el material que vendrá a ser depositado en el interior de una pieza. En algunos trabajos de impresión existen piezas solidas que teóricamente tendrían que ser llenas al 100% de material, pero para fines prácticos, ahorro de material, energía y tiempo el material en el interior puede ser reducido modificando los parámetros asociados al relleno manteniendose exteriormente el aspecto físico final de la pieza a fabricar.

Internal fill pattern (Arreglo interior de relleno): Este parámetro modifica y establece el tipo de morfología que tendrá en el relleno en la pieza. Entre algunos de ellos tenemos rectilínea (rectilíneo), honeycomb (panal de abeja), wiggle (zig zag) etc (**Figura 2.13**). Dependiendo del tipo de arreglo se puede establecer diferentes propiedades físicas y mecánicas del componente a fabricar.

Interior fill percentage (porcentaje interior relleno): Este parámetro define la cantidad de material que ocupara el interior de la pieza en unidades de porcentaje. El rango varia de 0-100% donde un cero por ciento significa una pieza completamente vacía en el interior y un 100% que la pieza es sólida en otras palabras completamente llena de material.

Infill angle offsets (Angulos de rellenos): Este parámetro permite la modificación de la dirección angular de las líneas de los rellenos. Este parámetro permite registrar una lista de ángulos que el cabezal de impresión utilizara para su depósito de material. Cabe mencionar que cada ángulo será aplicado a una capa del componente de forma sucesiva. De tal manera que el primer ángulo será aplicado a la primera capa el segundo ángulo a la segunda capa y así sucesivamente.

Layer Primary layer height (Altura de capa): La altura de capa viene a ser la altura del filamento que viene a ser depositado por la boquilla, el conjunto de filamentos que es depositado por la boquilla viene a ser la capa. Como todos estos poseen la misma altura entonces la capa viene a tener también la misma altura.

Top solid layers (capas sólidas superiores): este parámetro indica el número de capas solidas en la parte superior del componente a fabricar; en otras palabras asegura que las últimas capas de fabricación del componente sean completamente sólidas, según el número de capas deseadas contando a partir de la última.

Bottom solid layers (capas sólidas inferiores): similarmente a las superiores este parámetro establece el número de capas inferiores solidas contando a partir de la primera.

Outline/perimeter Shells (Numero de bordes): el número de bordes indica el número de bordes sólidos que se imprimirán en el perímetro cada capa del componente. El borde siempre se aplica al inicio de la impresión de la capa brindando estabilidad y definiendo de manera adecuada el exterior del componente.

Temperaturas: las temperaturas controladas en la impresora son dos: la temperatura de las boquillas (en caso de las impresoras con doble boquilla) y la temperatura de cama.

Temperatura de boquilla: La temperatura de la boquilla o también llamada de impresión viene a ser la temperatura a la que se extruye el filamento. Está muy relacionada a la temperatura de fusión del material depositar pero para fines prácticos esta es aumentada 10 a 15°C a la temperatura de fusión del material debido a las altas velocidades de extrusión de la impresora.

Temperatura de cama: La temperatura de cama es la temperatura de la base sobre la cual se fabricara los componentes, dependiendo del tipo de material a procesar esta temperatura puede ser elevada o simplemente la de ambiente. Frecuentemente este parámetro coincide con la temperatura de transición vítrea de cada material, esto para ablandar el material y garantizar que la primera capa depositada se adhiera correctamente.

Velocidad de impresión: La velocidad de impresión es la velocidad de desplazamiento lineal con la cual el cabezal se desplazara durante la fabricación de los componentes. Está muy relacionada con la velocidad y calidad que se desea obtener en el componente. A mayor velocidad menores tiempos de impresión con calidad regular a baja y para velocidades menores se puede mejorar la calidad de las impresiones notablemente.

Velocidad de extrusión: La velocidad de extrusión es la velocidad lineal del filamento que sale a través de la boquilla, esta regula el flujo de material y por lo tanto la cantidad de material a depositar. El trabajo conjunto de este parámetro con la velocidad de movimiento de cabezal puede establecer el ancho del extruido el cual idealmente viene a ser el ancho de la salida de la boquilla (0.4 mm).

2.3.3 Fabricación de las muestras y probetas

Una vez que nos hayamos relacionado con la interfaz del software simplify3D podemos configurar los parámetros de impresión introduciendo los mismos a la interfaz del software (**Figura 2.15**). Una vez ingresados el modelo y los parámetros al software (**Figura 2.16**) este se encuentra lista para generar la secuencia del código de

fabricación G. La cual contiene instrucciones para el desplazamiento de cabezales, deposición de material, control de temperaturas y otros. Se pueden imprimir de dos modos: uno es enviando el código G directamente desde el computador a la impresora 3D y otro es guardando el código G generado por el software en un disco SD el cual posteriormente puede ser ingresado a una impresora, que cuente con un lector de tarjetas SD, para leer el código y ejecutar las instrucciones del mismo.

Cabe mencionar que estos parámetros son limitados y su configuración depende del modelo de impresora a utilizar, según esto los parámetros anteriormente puede que no estén disponibles y su configuración sea errada. Además de estos parámetros de fabricación se pueden configurar las características físicas del material así como también su precio por kilogramo, de tal manera que para la preparación de impresión los datos de costo y peso se muestran instantáneamente.

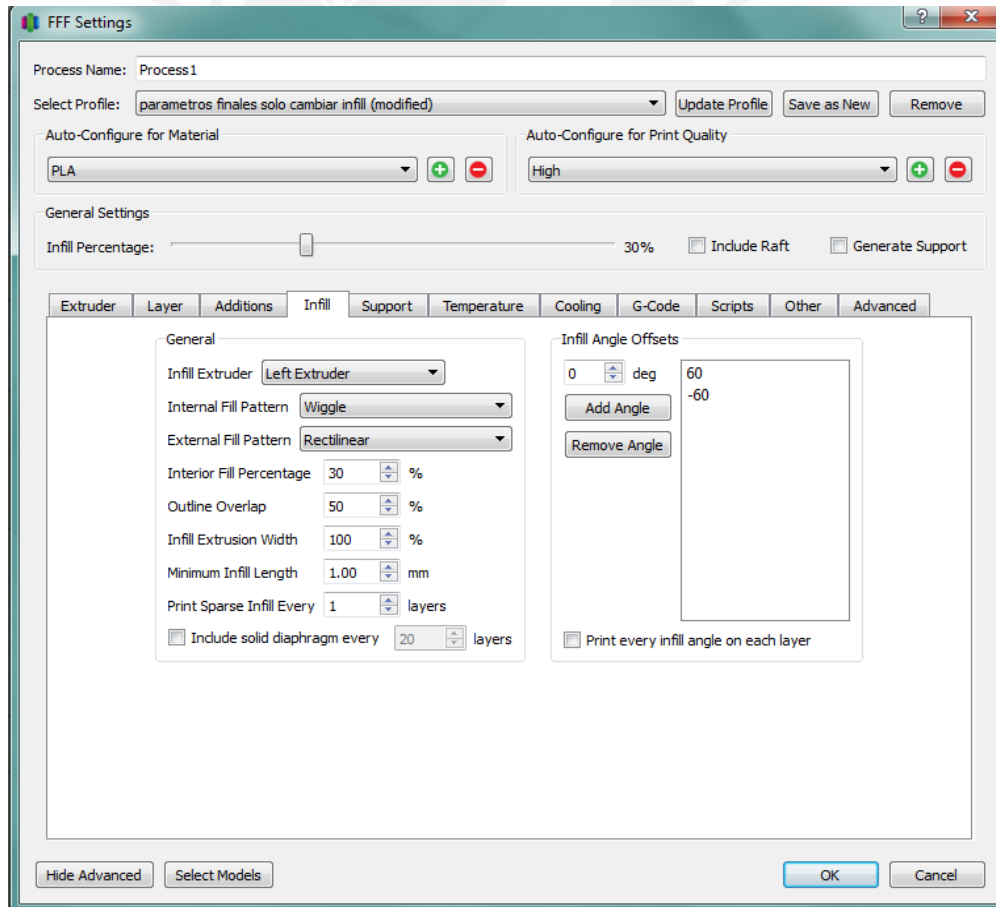


Figura 2.15: Panel de configuración de parámetros de impresión

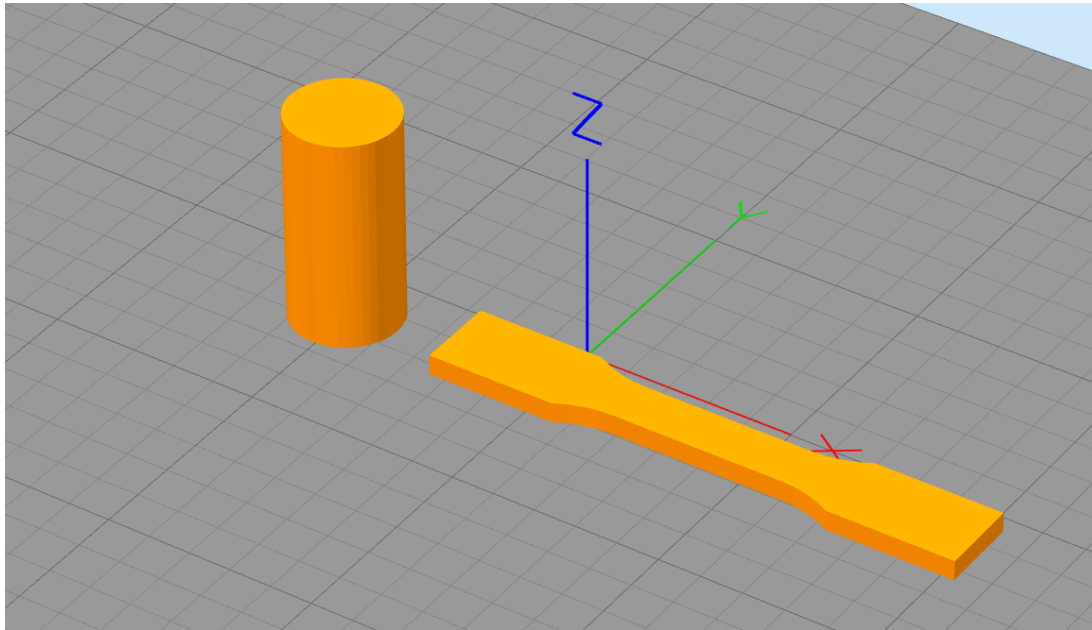


Figura 2.16: Modelos generados para las probetas de tracción y compresión.

2.4 MÉTODOS DE ENSAYO

A continuación se describirán los métodos de ensayos mecánicos aplicados en el presente trabajo.

2.4.1 Ensayo de tracción

a) Objetivos

El ensayo tiene por objetivo evaluar las propiedades a la tensión de plásticos reforzados y sin reforzar aplicando para esto cargas longitudinales. Se aplica a una gran variedad de plásticos entre los más comunes: los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

b) Normas

ASTM D638 *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* (ASTM, 2004)

c) Dimensiones de la probeta

De los tipos de probetas proporcionadas utilizo como referencia la tipo V la cual contempla la utilización mínima de material para espesores menores a 4 mm. Debido al poco ancho de la zona calibrada se incrementó ligeramente a 5

mm de tal forma se puede evaluar un área representativa del arreglo a estudiar.

d) Materiales y equipos

Equipo de ensayo universal Zwick Roell Z050 (**Figura 2.17**)

Mordazas de sujeción para probetas pequeñas (carga máxima 500N)

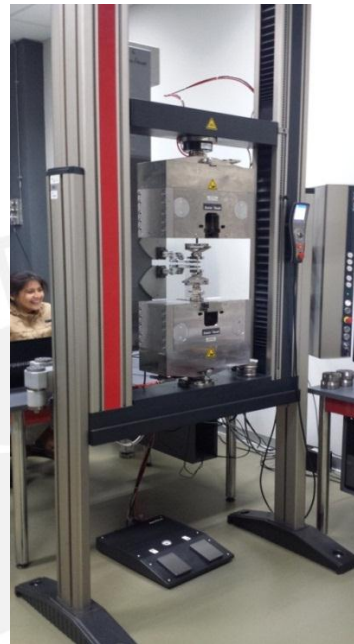


Figura 2.17: Equipo de ensayo de tracción Zwick/Roell Z050.

e) Metodología de ensayo

Se mide el espesor y el ancho real de la sección calibrada de tal manera que se obtenga un área aparente. La parte inferior y superior de la probeta se colocan en las mordazas del equipo, las mordazas deben de cubrir completamente las caras de la probeta, los extensómetros deben de colocarse entre los bordes de la sección calibrada distanciándose entre ellos 18 mm. El equipo se calibra para realizar el ensayo a una velocidad de 5mm/min. Realizar el ensayo a la velocidad establecida, una vez fracturada la probeta esta se retira y se registran los datos para su evaluación.

f) Cálculos y resultados

- Esfuerzo de tracción

Se tiene como objetivo calcular el esfuerzo máximo de tracción que puede soportar la probeta.

$$\sigma = \frac{F_m}{e * a}$$

Donde

σ : esfuerzo de la muestra (MPa)

F_m : Fuerza máxima (N)

a : ancho de la sección calibrada (mm)

e : espesor de la sección calibrada (mm)

- Módulo de rigidez

Se calcula el módulo de rigidez de la probeta, la cual depende de la geometría de esta. Se toman dos puntos de la zona lineal que se muestren en la gráfica de fuerza-deformación

$$E = \frac{(P_2 - P_1)}{(y_2 - y_1)}$$

Dónde:

E: Módulo de rigidez

P2 y P1: Cargas tomadas de dos puntos de la zona lineal

Y2 y Y1: deformaciones correspondientes a la zona lineal

Elongación a la rotura

La deformación plástica se calculara para las muestras que muestren claramente su zona de rotura. Esta será calculada trazando una paralela de la zona líneal a partir del último punto de la curva fuerza – deformación.

2.4.2 Ensayo de Compresión

a) Objetivos

Determinar el esfuerzo de compresión de probetas cilíndricas o cúbicas moldeadas en superficies lisas

b) Normas

ASTM D695 “*Standard test Method for Compressive Properties of Rigid Plastic*” (ASTM, 2008)

c) Dimensiones de la probeta

Las probetas son elementos de forma cilíndrica con un diámetro de 12,7 mm (1/2”) y de largo 25,4 mm (1”)

d) Materiales y equipos

Cabezales con caras circulares planas paralelas y endurecidas, con diámetro mayor a las caras de las probetas.

Equipo de ensayo universal Zwick Roell Z250 (**Figura 2.18**)



Figura 2.18: Equipo de ensayo universal Zwick Roell Z250

e) Metodología de ensayo

Se mide el mínimo diámetro de la sección transversal de la muestra para utilizarla en los cálculos posteriores, el diámetro medido se realizara a la mitad de la altura de la probeta.

Colocar el bloque de apoyo inferior y superior cuidadosamente sobre los asientos esféricos. Limpiar las superficies de apoyo de los bloques de apoyo superior e inferior de la probeta, colocar la probeta sobre el bloque de apoyo inferior. Cuidadosamente alinear el eje de la muestra con el centro del bloque

de apoyo inferior. Antes de realizar el ensayo verificar que el sensor de fuerza muestre el valor de 0, en caso no sea así ajustar el indicador. Realizar el ensayo utilizando una velocidad de ensayo de 1.3 mm/min. Mantener la velocidad de ensayo cuando se alcance la fuerza máxima y durante el decrecimiento de la misma.

f) Cálculos y resultados

- **Calculo de esfuerzo de compresión**

Se tiene como objetivo calcular el esfuerzo de fluencia de compresión que puede soportar la probeta.

$$\sigma = \frac{F_m}{A}$$

Donde

σ : esfuerzo de fluencia de la muestra (MPa)

F_m : Fuerza de fluencia (N)

A: área de la sección calibrada (mm²)

- **Módulo de rigidez**

Se calcula el módulo de rigidez de compresión de la probeta, la cual depende de la geometría de esta. Se toman dos puntos de la zona lineal de compresión que se muestre en la gráfica fuerza-deformación.

$$E = \frac{(P_2 - P_1)}{(y_2 - y_1)}$$

Dónde:

E: Módulo de rigidez a la compresión

P2 y P1: Cargas tomadas de dos puntos de la zona lineal

Y2 y Y1: deformaciones correspondientes a la zona lineal

2.4.3 Calorimetría diferencial (DSC)

a) Objetivos

Identificar las propiedades térmicas de los polímeros y mezclas poliméricas.

b) Normas

ASTM D3418-15 *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry* además se tomó como referencia el trabajo desarrollado en el artículo desarrollado por Tiziano Serra (2013)(ASTM, 1999)

c) Dimensiones de la probeta

Las muestras necesarias para este ensayo son muy pequeñas, aproximadamente de 20 mg de peso y que ingresen al portamuestra de aluminio.

d) Materiales y equipos

Crisoles de aluminio para análisis térmico y el equipo de calorimetría diferencial marca NETZSCH modelo Júpiter STA 449 F3. El equipo puede trabajar en el rango de -150°C a 1000°C con velocidades de $0.001^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Además estas velocidades aplican para el ensayo termogravimétrico que también está disponible en el equipo.

e) Metodología de ensayo

Según los parámetros el ensayo se realiza en dos calentamientos y un enfriamiento. El primer calentamiento brindara información relevante sobre las características iniciales del polímero en su estado de materia prima a la vez este calentamiento borrara cualquier historial térmico que haya tenido el polímero. El primer enfriamiento ayudara a regresar el material a la temperatura de inicio pero a su vez puede mostrar información relevante como cristalización al enfriamiento (en realidad esto depende del polímero). El segundo calentamiento brindara la información térmica requerida del material como temperatura de inicio, final y máxima de fusión, así como también las de cristalización y transición vítrea. Las áreas bajo la curva que vienen a ser los calores de fusión brindaran información sobre la cristalinidad del material de tal forma que podremos clasificarlo como semicristalino o amorfo.

2.4.4 Índice de fluidez

a) Objetivos

Este ensayo tiene el objetivo de medir el índice de fluidez del PLA y de las mezclas poliméricas. Esta medida nos indica la cantidad de masa que fluye a través de la boquilla en un determinado tiempo.

b) Normas

ASTM D1238 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. (ASTM, 2014)

c) Dimensiones de la probeta

En este ensayo se utilizan pellets como muestra para su realización. Los pellets pueden tener un tamaño máximo de 3 mm. La cantidad de muestra por ensayo se encuentra en el rango de 3 a 5 g y depende del volumen que ocupe el mismo.

d) Materiales y equipos

Se utilizara el equipo para ensayo de fluidez Zwick Roell BMF-003 (**Figura 2.19**) el cual cuenta con pesas de variada masa para ensayos de diversos materiales. El tipo de reloj que maneja es analógico y la configuración para los ensayos en la presente investigación son masa 2,16 kg y 210°C.



Figura 2.19: Equipo para medición del índice de fluidez Zwick Roell BMF-003

e) Metodología de ensayo

Se seleccionan 5 gramos de muestra del polímero, en caso de ser necesario secarlas en el horno por 8 horas a 60°C. Verificar que el dado de extrusión este limpio de impurezas. Ajustar la temperatura del equipo a la del ensayo,

una vez alcanzada esperar 15 minutos para que estabilice. Ingresar las muestras al barril y colocar el pistón en la parte superior, esperar a que el pistón por su propio peso compacte la muestra ingresada. Una vez conseguido eso colocar la masa seleccionada para el ensayo y esperar que la marca inferior del pistón llegue a la parte superior del barril. Cuando la marca del pistón desaparezca empezar el ensayo y tomar todas las medidas posibles. Una vez obtenidas las masas calcular el promedio y convertirlo a g /10m de tal forma que se obtiene el índice de fluidez.

2.4.5 Degradación

a) Objetivos

Medir la velocidad de degradación del material en ambientes alcalinos para su rápida degradación.

b) Normas

Astm F1634, 2000 *Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants*. Recomendaciones y parametros por el trabajo de Huang, (2014)

c) Dimensiones de la probeta

En esta caso las probetas poseen las formas en las que entraran a trabajar o servicio según su aplicación. Para fines prácticos se utilizaron las probetas estándar de compresión para realizar el estudio con dimensiones en largo de 25,4 mm y diámetro de 12,7 mm.

d) Materiales y equipos

Para este ensayo se utilizaron tubos portamaletas de capacidad de 20 ml, balanza analítica, horno de convección, agua desionizada e hidróxido de sodio.

e) Metodología de ensayo

El ensayo consiste básicamente en sumergir las probetas en la solución alcalina, esto promoverá su degradación acelerada. La relación entre la solución y el peso de las probetas será de 10 según sugerencia de [ASTM, 2011] y Jukola et al., (2008).

2.4.6 Porosidad

a) Objetivos

Medir la porosidad de los armazones, la cual viene a ser el volumen de vacío en su interior.

b) Normas

ASTM F2450-13 *Assessing Microstructure of Polymeric Scaffolds for Use in Tissue-Engineered Medical Products*. Recomendaciones y parámetros por el trabajo de [Tomlins, 2004] [Choren, 2013]

c) Dimensiones de la probeta

Las probetas no poseen una forma determinada, pero se recomienda tener paralelepípedos de dimensiones conocidas. En este trabajo se imprimieron cilindros con diámetro de media pulgada (12,7mm) y altura de una pulgada (25,4mm).

d) Materiales y equipos

Para este ensayo se utilizó vernier y balanza analítica.

e) Metodología de ensayo

El ensayo consiste en realizar la medición del volumen de la probeta para esto se toman las dimensiones principales. Asumiendo que la pieza es completamente sólida se calcula su peso. Luego se pesa la muestra y es restada al peso ideal. La diferencia viene a ser el peso del vacío, está la dividimos entre la masa completa y tenemos la porosidad.

$$V_p = V_t - \frac{m_x}{\rho_x}$$

Donde :

ρ_x : densidad del material

m_x : masa de la muestra

V_t : Volumen total

V_p : Volumen de poros

2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

En esta sección se explica el procedimiento seguido para obtener los diferentes arreglos de las estructuras porosas para su observación y evaluación como armazones (*scaffolds*).

2.5.1 Parámetros de impresión

Se buscaran los parámetros óptimos de impresión de tal forma que se pueda obtener un componente de buen acabado superficial, libre de discontinuidades, buenas propiedades mecánicas y de más baja resolución (espaciamiento entre cavidades pequeña). El espaciamiento entre los extruidos de material influye notablemente en las características de porosidad, tamaño de poro, área superficial (Seitz, 2005), etc. de una estructura porosa, por tal motivo mientras se tenga un espaciamiento menor o baja resolución estas mejoraran.

A continuación se explicaran las consideraciones que se tuvieron para cada parámetro modificable para su contribución en la disminución de espacios en las cavidades de las estructuras porosas. Además se explicara brevemente que tipo de valores tomaran cada parámetro para su evaluación en el presente estudio.

- **Ancho de extrusión:** a pesar de que es ideal que el ancho de extrusión coincida con el diámetro de la boquilla este resultara en una estructura porosa de muy baja resolución. De tal manera que se evaluara su posible disminución. Cabe mencionar que está muy relacionada a la altura de capa por tal motivo la selección de este parámetro se realizara en conjunto con la altura de capa la cual será descrita más adelante.
- **Patrón interior de relleno:** de los patrones interiores de relleno disponibles en el programa se trabajara con el rectilinear (rectilíneo) y wigggle (zigzag). Los demás tipos de arreglos brindaban tipos de estructuras porosas no interconectadas, el cual es un requisito e indispensable para una armazón.
- **Porcentaje interior rellenado:** El estudio inicial consistirá en ir observando el comportamiento de las estructuras porosas conforme se va incrementando este parámetro.

- **Ángulos de rellenos:** los ángulos de rellenos poseen alta influencia en las propiedades físicas y mecánicas de las piezas por tal motivo para los estudios iniciales de las estructuras porosas se realizaron el estudio de diferentes arreglos y combinaciones de estas.
- **Altura de capa:** la altura de capa recomendada según la bibliografía era de 0.2 mm, de forma alternativa se evaluó la posibilidad de utilizar una altura de cama 0.1 para mejorar la resolución de impresión. Por otro lado por recomendación del programa de impresión para poder realizar una buena adherencia del filamento extruido por la boquilla a la cama y capas anteriores se exige que el ancho de extruido tenga una dimensión no mayor a la altura de capa pero para fines prácticos se debe cumplir la siguiente relación:

$$\frac{\text{Ancho de extrusión}}{\text{Altura de de capa}} \geq 1.2$$

Para una altura de capa de 0.1 mm podíamos tener como ancho de extrusión mínimo 1.2 mm , pero para fines prácticos se seleccionó 0.2 mm como prueba. Durante la utilización de un ancho de extrusión de 0.2 mm las impresiones de prueba los filamentos extruidos mostraron discontinuidades notorias que mostraban la poca estabilidad del filamento extruido (**Figura 2.20**) por la boquilla debido al tamaño del mismo. De tal forma que se realizó una prueba aumentando el ancho de extrusión a 0,3, dicho aumento, a pesar de ser menor que la salida de la boquilla de la impresora (0,4 mm), mostro un depósito de material constante y uniforme (**Figura 2.21**), por tal motivo se seleccionó el ancho de extrusión de 0,3 mm. Ahora respetando la relación entre el ancho de extrusión y la altura de capa debemos utilizar una altura de capa menor a 0,25 mm lo cual redondeando nos resulta en una altura de capa de 0,2 mm, la cual será el parámetro de altura de capa a utilizar en la fabricación de las muestras y probetas.

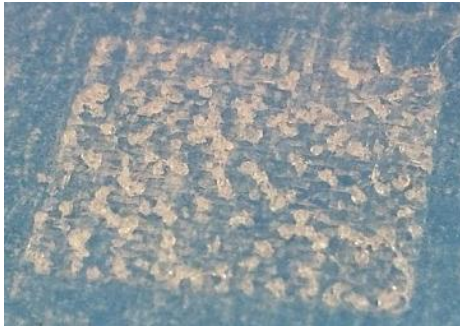


Figura 2.20: Inestabilidad por el ancho de extrusión 0,2mm

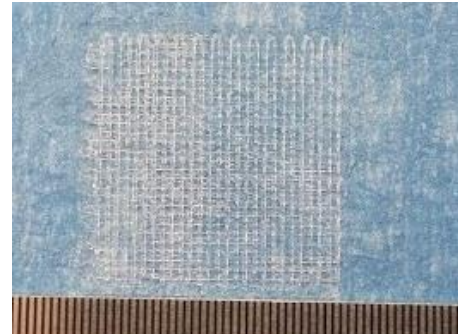


Figura 2.21: Estabilidad para ancho de extrusión de 0,3mm

- **Capas sólidas superiores:** debido a que se estudiara el interior resultante por el parámetro de relleno, el valor de este parámetro será 0. De esta manera el resultado del trabajo de impresión será una estructura porosa con posibilidad de ser considerada un armazón.
- **Capa sólida inferior:** de la misma manera que las capas superiores el parámetro de las capas inferiores también será de 0.
- **Numero de bordes:** Al inicio los bordes mostraban una apariencia de una línea adicional que no mostraría influencia alguna en las propiedades mecánicas de la estructura porosa, pero realizando los ensayos iniciales y comparándola con una muestra sin bordes esta muestra mostraba propiedades mecánicas que duplicaban al de la muestra sin estas. Por tal motivo en el presente estudio se estableció que este parámetro tenga un valor de 0, lo cual resultara en la producción de una estructura porosa sin algún tipo de refuerzo como lo vendría a ser este borde.
- **Temperatura de impresión:** La temperatura de impresión no mostro alguna influencia en el acabado de las muestras de prueba; pero para temperaturas por debajo de 200°C se observó que la frecuencia de obstrucción en la boquilla aumentaba por falta de fusión del polímero. [Korpela, 2013] reporto que las propiedades mecánicas de las piezas impresas eran influenciadas por la temperatura de impresión pero que estas no tenían un incremento significativo a partir de 220°C de tal forma que se estableció que la temperatura de impresión será de 210°C.

- **Temperatura de cama:** nuevamente Korpela et al., (2013) utilizó diferentes tipos de temperatura de cama en sus piezas impresas y no reportó alguna variación significativa en las propiedades mecánicas de los componentes impresos de tal manera que se estableció que la temperatura de cama sea de 60°C permanentemente durante todo el periodo de impresión y para las demás mezclas poliméricas.
- **Velocidad de impresión:** De Ciurana et al., (2013) recomendó utilizar una velocidad de impresión de 65 mm/s lo cual se traduce en el software Simplify3D una velocidad de 4000 mm/min, de tal forma se obtiene una estructura uniforme de buen acabado y con una reducción considerable de aparición de discontinuidades por la utilización de velocidades muy elevadas.

2.5.2 Estudio preliminar de las estructuras porosas

Como parte inicial del presente trabajo se estableció el estudio inicial de las estructuras porosas obtenidas variando el parámetro de porcentaje de relleno. El rango de trabajo, en que se variara el porcentaje de relleno, fue establecido en 30-70%.

Se plantea realizar ensayos mecánicos de tracción para observar la variación las propiedades mecánicas de estas estructuras porosas así como también sus características morfológicas.

Los parámetros: arreglo interior de relleno, porcentaje interior de rellenado y de ángulos de relleno serán variados durante este primer estudio mientras que los demás anteriormente mencionados serán mantenidos de forma constante.

A continuación en la **Tabla 2.2** se muestra el resumen de los parámetros de fabricación que no tendrán alteración alguna durante todo el presente trabajo de investigación.

Tabla 2.2: Resumen de los parámetros a mantener constantes

| Parámetro | Valor |
|--------------------------|-------------|
| Ancho de extrusión | 0.3 mm |
| Altura de capa | 0.2 mm |
| Capas sólidas superiores | 0 |
| Capas sólidas inferiores | 0 |
| Numero de bordes | 0 |
| Temperatura de impresión | 210°C |
| Temperatura de cama | 60°C |
| Velocidad de impresión | 4000 mm/min |

Para este estudio inicial los parámetros de arreglo interior de relleno, porcentaje interior de relleno y de ángulos de relleno se modificaran según la disponibilidad brindada en la **Tabla 2.3**. Cabe mencionar que solo algunas de ellas cumplirán requerimientos para su posibilidad de utilización como armazones, por lo que además del ensayo de tracción se realizara pre ensayos de microscopia y porosidad.

Tabla 2.3: Parámetros a ser modificados para evaluar su influencia en las estructuras porosas

| Parámetro | Valor |
|--------------------------------|---|
| Arreglo interior de relleno | Rectilíneo |
| | ZigZag |
| Porcentaje interior de relleno | 30-70% con intervalos de variación de 10% |
| Ángulos de relleno | [0/90] |
| | [45/-45] |
| | [0/45/-45] |
| | [60/-60] |
| | [0/60/-60] |
| | [0/45/90/135] |

La combinación de estos parámetros se pueden observar mejor en la **Figura 2.22**.

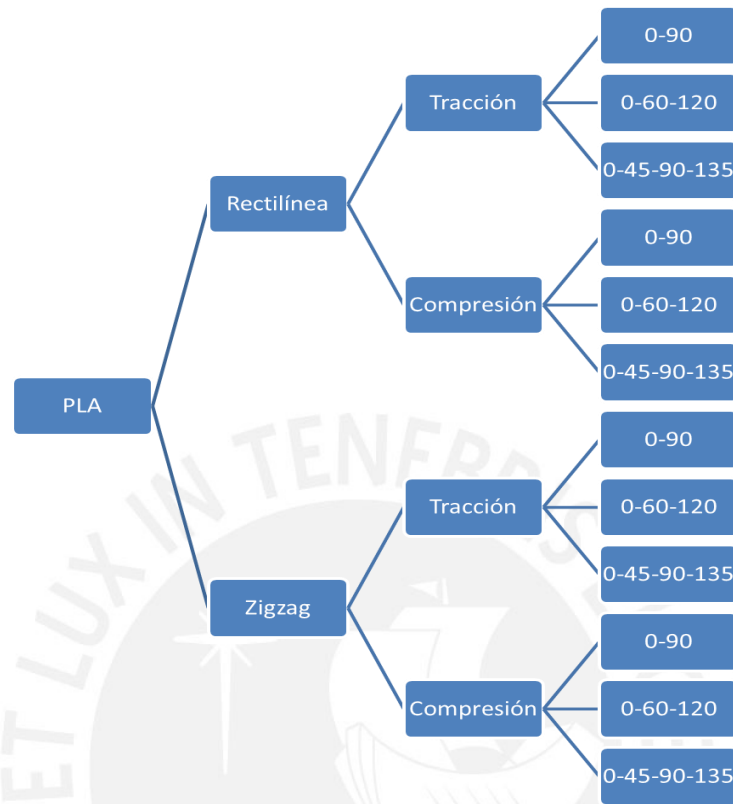


Figura 2.22: Tipos de probetas a fabricar.

Además de los ensayos mecánicos se realizarán observaciones morfológicas de las estructuras resultantes y se evaluarán si estas reúnen ciertas condiciones para poder ser utilizadas como armazones. Además se realizara una evaluación de cómo varia la porosidad de las mismas y si poseen coherencia con el parámetro de porcentaje de relleno.

2.5.3 Selección de direcciones y su evaluación a cargas de compresión

Una vez identificada las direcciones y el relleno óptimos que brinden la fabricación de una estructura porosa que reúna las características de un armazón, se fabricaran las probetas para realizar el ensayo de compresión que viene a ser una de las características más evaluadas de los armazones porosos. Esto con la intención de evaluar su integridad durante servicio y así como también su posible aplicación en medicina.

2.5.4 Fabricación de armazones utilizando mezclas poliméricas

El PLA posee bajas características de biocompatibilidad por tal motivo se realizara una mezcla polimérica de este polímero con PEG para mejorarlo. La influencia en las propiedades físicas y mecánicas de la adición de este polímero se estudiara en esta parte final del presenta trabajo de investigación. La fabricación de probetas (**Figura 2.23**) comprende las proporciones a estudiar entre los porcentajes de 5, 10, 20 y 30% de composición en peso.



Figura 2.23: Fabricación de probetas utilizando mezclas poliméricas (carrete) empleando la técnica de modelado por deposición de fundido

CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE FILAMENTOS

Los filamentos obtenidos y fabricados mediante moldeo por extrusión fueron caracterizados utilizando los ensayos de tracción, índice de fluidez (MFI) y calorimetría diferencial (DSC) a continuación se muestran los procedimientos y resultados obtenidos.

3.1.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción realizado a los filamentos se realizaron de acuerdo a lo establecido la norma ASTM D638, de donde se obtuvieron los parámetros y procedimientos recomendados. La velocidad de ensayos fue de 5mm/min y se utilizaron mordazas planas para la sujeción de los filamentos (**Figura 3.2**). Se midieron los diámetros respectivos y se realizaron marcas para longitudes calibradas de 50 mm, (**Figura 3.1**) luego se ensayaron en el equipo Zwick-Roell Z050. Los filamentos mostraban diámetros con mínima variación ($\pm 0,05$) por lo que se asumieron constantes para el momentos de su ensayo.



Figura 3.1: Filamento con marcas de longitud calibrada.

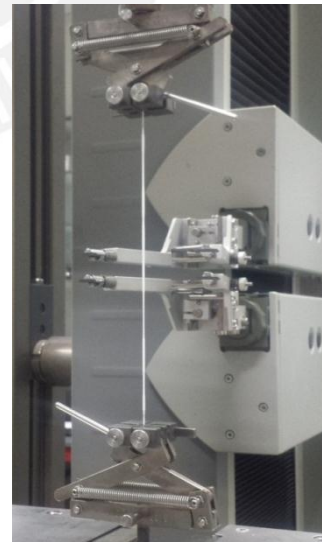


Figura 3.2: Configuración de mordazas para el ensayo de tracción de filamentos.

Las composiciones que conformaban los filamentos estudiados se muestran en la siguiente tabla (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1: Composiciones de los filamentos estudiados

| Material | PLA (%) | PEG (%) |
|-------------|---------|---------|
| PLA puro | 100 | 0 |
| Compuesto 1 | 95 | 5 |
| Compuesto 2 | 90 | 10 |
| Compuesto 3 | 80 | 20 |
| Compuesto 4 | 70 | 30 |

Cada filamento fue ensayado, obteniéndose las respectivas curvas esfuerzo-deformación de cada una. Estas se muestran a continuación (**Figura 3.3 y 3.4**):

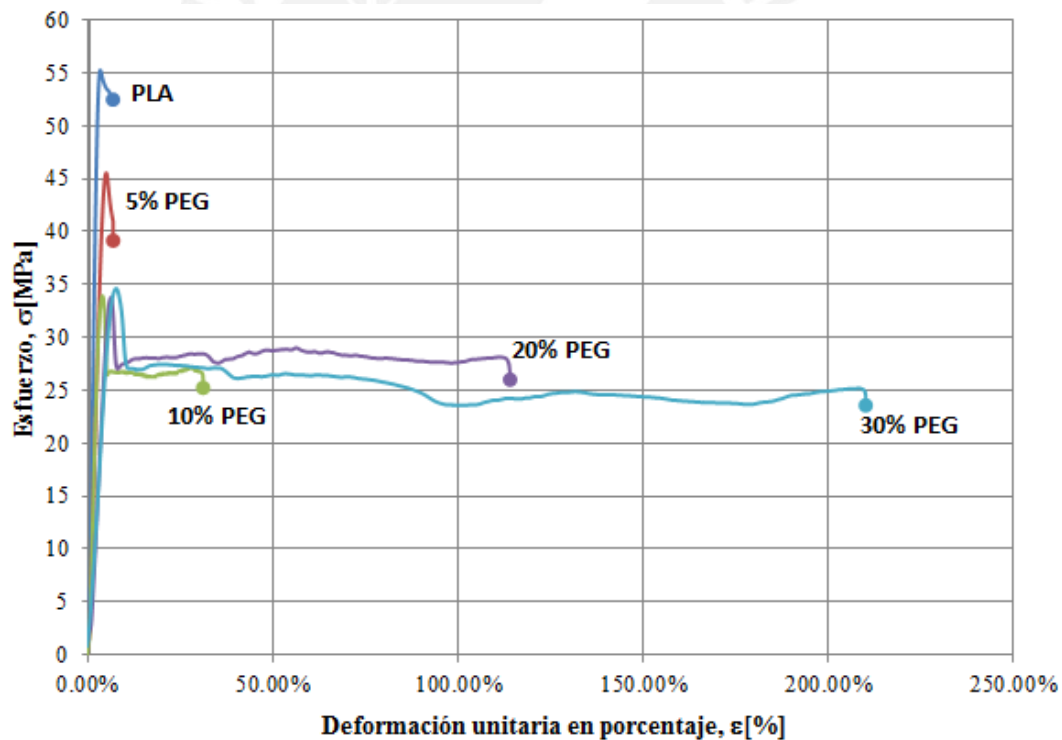


Figura 3.3: Gráfica esfuerzo deformación de los filamentos

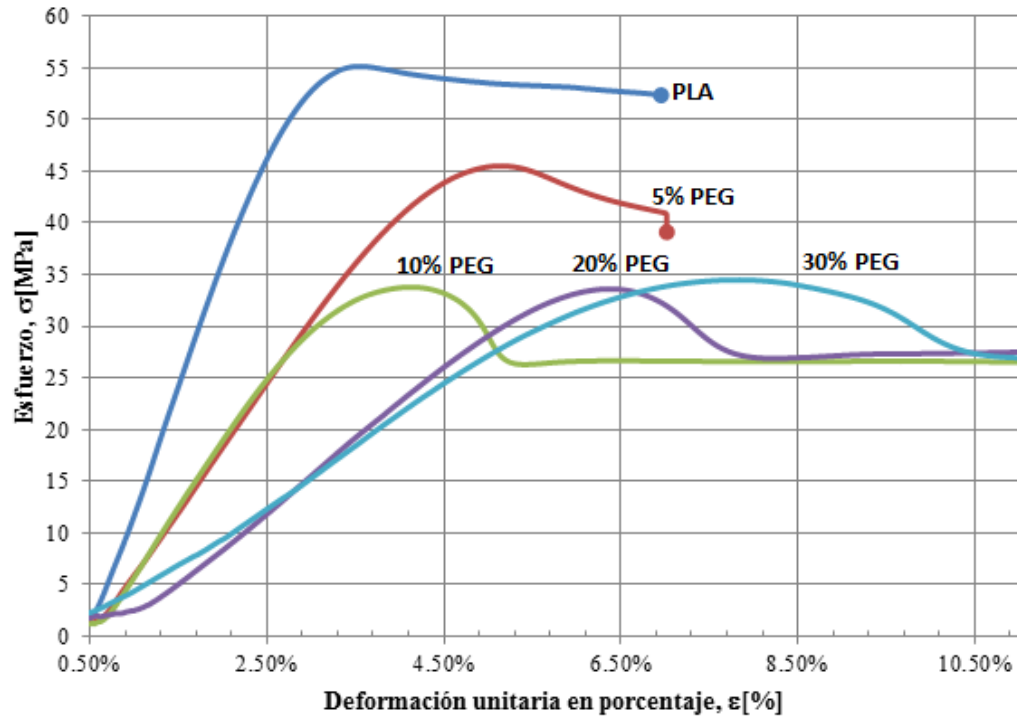


Figura 3.4: Ampliación de la gráfica esfuerzo-deformación hasta 11%

Los resultados del ensayo de tracción (Figura 3.3 y Figura 3.4) donde se pueden obtener los valores de resistencia a la tracción (σ_M) y módulo elástico (E) de los filamentos hechos con mezclas poliméricas se muestran a continuación en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resultados del ensayo de tracción de filamentos.

| %PEG | σ_M [MPa] | s [σ_M] | E [MPa] | s[E] | ϵ [%] | s[ϵ] |
|------|------------------|------------------|---------|-------|----------------|-----------------|
| PLA | 53.7 | 2.2 | 2530.8 | 43.1 | 4% | 4% |
| 5% | 44.5 | 1.1 | 2076.8 | 114.5 | 5% | 1% |
| 10% | 34.1 | 1.1 | 1155.6 | 123.7 | 75% | 63% |
| 20% | 38.0 | 3.7 | 777.6 | 57.0 | 83% | 43% |
| 30% | 34.4 | 1.2 | 665.4 | 41.9 | 160% | 70% |

s: Desviación estándar/ σ_M : Esfuerzo máximo/E: Módulo elástico/ ϵ [%]: Elongación a la rotura

De la tabla mostrada (**Tabla 3.2**) se puede observar una clara muestra de la influencia del PEG en las propiedades mecánicas del PLA. Teniendo como punto de partida de resistencia a la tracción de 53,65 MPa para el PLA puro y como resistencia más baja de 34,43 MPa para una composición de 30% de PEG.

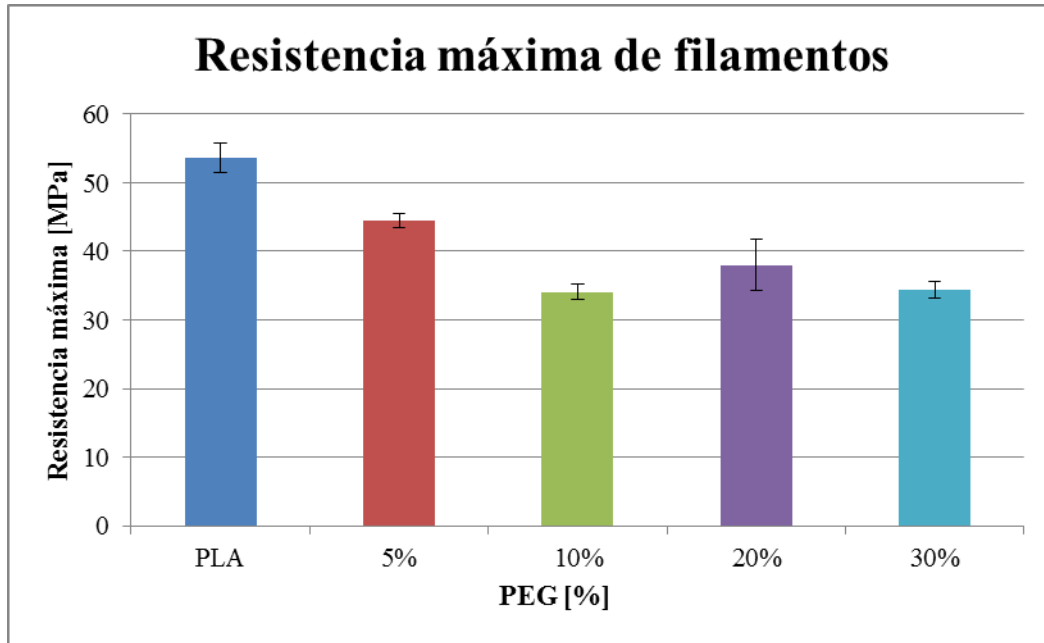


Figura 3.5: Resistencia máxima a la tracción promedio de filamentos de PLA puro y mezclas poliméricas.

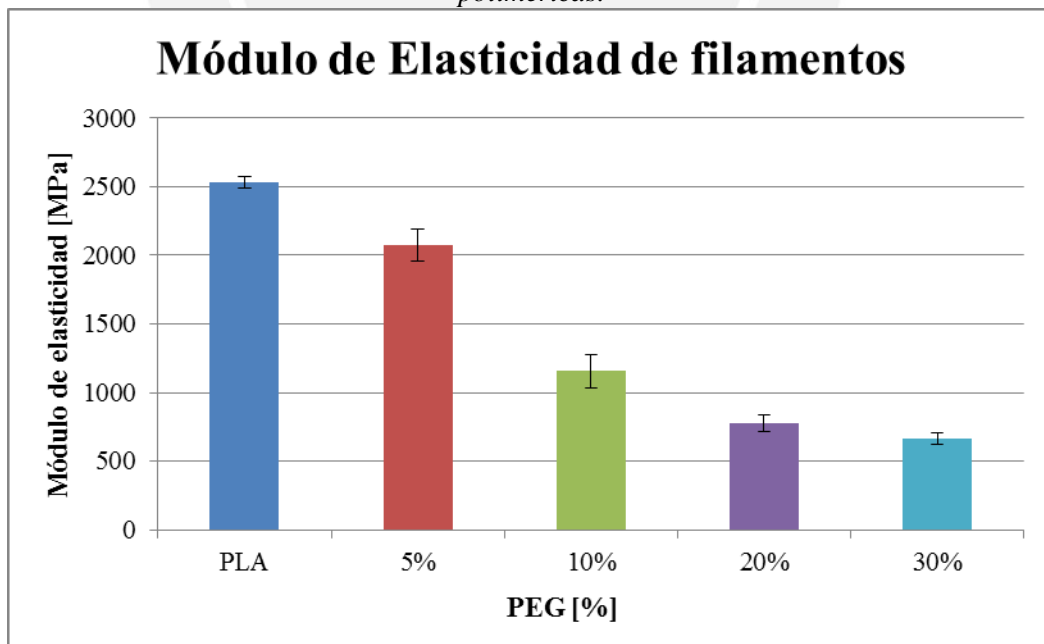


Figura 3.6: Módulos de elasticidad promedio de los filamentos ensayados.

De las **Figura 3.5** y **Figura 3.6e** observa la tendencia de las propiedades mecánicas de las mezclas poliméricas de PLA y PEG. Mientras se incrementa la proporción de

PEG en la mezcla, esta tiende a disminuir las propiedades de resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad.

La resistencia a la tracción disminuye gradualmente de 54 MPa (PLA) hasta 35 MPa (30% PEG). Esto es comparable con los valores obtenidos por [Kutikov, 2013.] y [Fallis, 2013] quienes fabricaron sus filamentos a partir de PLA con distintas concentraciones de PEG, obteniendo valores cercanos a 30 MPa para concentraciones mayores a 30% de PEG. Así mismo, el módulo elástico disminuye desde 2531 MPa (PLA) hasta 665 MPa (30% PEG). Mientras que la ductilidad se incrementa desde 4,3% (PLA) hasta 160% (30% PEG). Estos resultados evidencian el efecto plastificante del PEG en las mezclas poliméricas estudiadas, dándole tenacidad a los filamentos frágiles de PLA.

3.1.2 Ensayo de índice de fluidez (MFI)

El ensayo de índice de fluidez (**Figura 3.7**) se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D1238, la cual brinda diferentes configuraciones en la utilización de masas y temperaturas para el poli (ácido láctico). Se utilizaron granzas de las diferentes mezclas poliméricas de tamaño aproximado de 2 mm. La configuración del equipo empleado para el ensayo con PLA comprende la utilización de una masa de 2,16 kg y temperatura de 210°C (ASTM D1238). Para las mezclas poliméricas con PEG se mantuvieron estos parámetros debido a que la matriz del compuesto viene a ser el PLA, además también para la comparación entre ellos (**Figura 3.8**).



Figura 3.7: Ensayo de MFI



Figura 3.8: Muestras obtenidas en el ensayo de índice de fluidez, antes del corte

Tabla 3.3: Resultados del ensayo de índice de fluidez para los diferentes filamentos.

| Material | % PEG | #Muestra | Masa [g] | Tiempo [s] | g/10min | MFI | s |
|----------|-------|----------|----------|------------|---------|-------|--------|
| PLA | 0 | 1 | 0.1735 | 10 | 10.4100 | 12.89 | 3.25 |
| | | 2 | 0.1585 | 10 | 9.5100 | | |
| | | 3 | 0.2567 | 10 | 15.4020 | | |
| | | 4 | 0.2609 | 10 | 15.6540 | | |
| | | 5 | 0.2787 | 10 | 16.7220 | | |
| | | 6 | 0.2996 | 10 | 17.9760 | | |
| | | 7 | 0.1557 | 10 | 9.3420 | | |
| | | 8 | 0.1687 | 10 | 10.1220 | | |
| | | 9 | 0.1887 | 10 | 11.3220 | | |
| | | 10 | 0.2068 | 10 | 12.4080 | | |
| 5% PEG | 5% | 1 | 0.2968 | 10 | 17.8080 | 21.22 | 5.02 |
| | | 2 | 0.2806 | 10 | 16.8360 | | |
| | | 3 | 0.3641 | 10 | 21.8460 | | |
| | | 4 | 0.405 | 10 | 24.3000 | | |
| | | 5 | 0.4538 | 10 | 27.2280 | | |
| | | 6 | 0.4967 | 10 | 29.8020 | | |
| | | 7 | 0.2145 | 10 | 12.8700 | | |
| | | 8 | 0.3159 | 10 | 18.9540 | | |
| | | 9 | 0.3398 | 10 | 20.3880 | | |
| | | 10 | 0.37 | 10 | 22.2000 | | |
| Material | % PEG | #Muestra | Masa [g] | Tiempo [s] | g/10min | MFI | s[MFI] |
| 10% PEG | 10% | 1 | 0.259 | 10 | 15.5400 | 25.14 | 5.64 |
| | | 2 | 0.349 | 10 | 20.9400 | | |
| | | 3 | 0.4372 | 10 | 26.2320 | | |
| | | 4 | 0.4876 | 10 | 29.2560 | | |
| | | 5 | 0.3608 | 10 | 21.6480 | | |
| | | 6 | 0.399 | 10 | 23.9400 | | |
| | | 7 | 0.4366 | 10 | 26.1960 | | |
| | | 8 | 0.45 | 10 | 27.0000 | | |
| | | 9 | 0.5922 | 10 | 35.5320 | | |
| 20% PEG | 20% | 1 | 0.5102 | 10 | 30.6120 | 33.59 | 5.09 |
| | | 2 | 0.5543 | 10 | 33.2580 | | |
| | | 3 | 0.5821 | 10 | 34.9260 | | |
| | | 4 | 0.7374 | 10 | 44.2440 | | |
| | | 5 | 0.5106 | 10 | 30.6360 | | |
| | | 6 | 0.5681 | 10 | 34.0860 | | |
| | | 7 | 0.6323 | 10 | 37.9380 | | |
| | | 8 | 0.434 | 10 | 26.0400 | | |
| | | 9 | 0.4701 | 10 | 28.2060 | | |
| | | 10 | 0.5291 | 10 | 31.7460 | | |
| | | 11 | 0.6292 | 10 | 37.7520 | | |

s: desviación estándar/ %PEG: porcentaje de PEG/MFI: Índice de fluidez

Los resultados que se aprecian en la

Tabla 3.3 muestran la influencia del PEG en el índice de fluidez de las mezclas poliméricas. La influencia del PEG en el índice de fluidez es notable, pues para los porcentajes de 10 y 20% de PEG el índice de fluidez prácticamente se duplica (25 g/10min) y casi se triplica (34 g/10min) respectivamente en comparación con el PLA (13 g/10min), lo cual muestra que el PLA es efectivamente plastificado por el PEG. Las desviaciones estándar calculadas muestran una relativa variación del índice de fluidez medidas para las diferentes proporciones, representando en algunas ocasiones hasta el 20%; probablemente porque no se obtuvo una mezcla homogénea a lo largo del filamento.

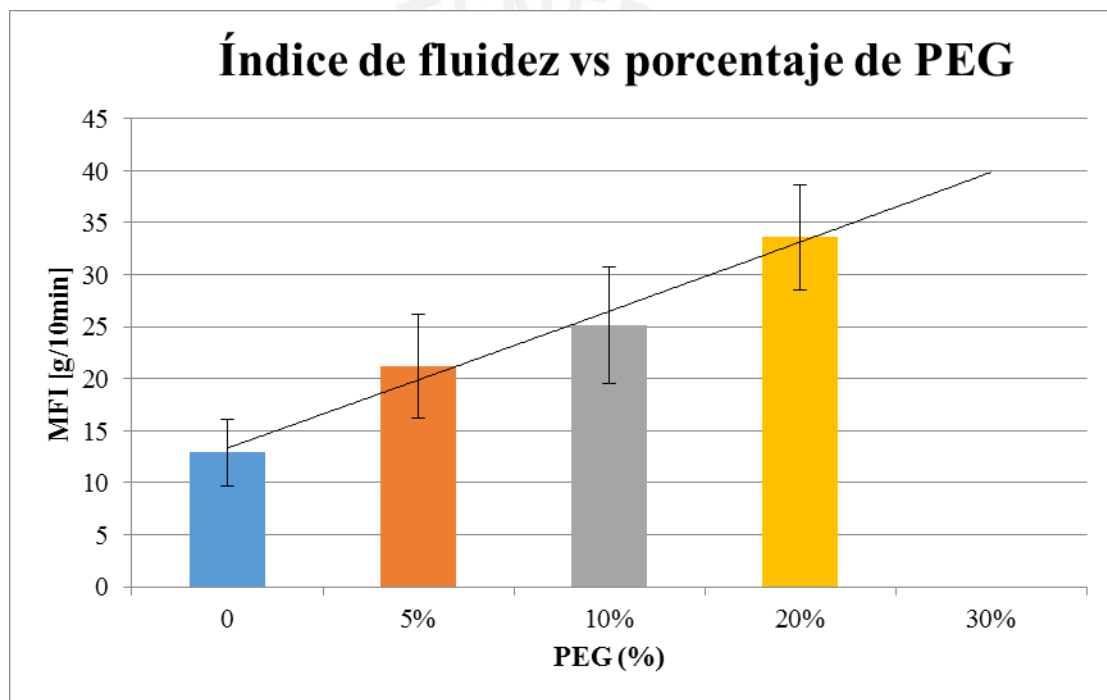


Figura 3.9: Índice de fluidez vs porcentaje de PEG

En la Figura 3.9 se muestra las gráficas de barras que representan el valor promedio del MFI obtenido para cada proporción de PEG estudiada así como también las barras de desviación estándar correspondientes. Cabe resaltar la ausencia en el dicho gráfico de la proporción que contiene 30% de PEG, debido a la excesiva fluidez de esta mezcla polimérica en las condiciones establecidas, lo cual no hizo posible el ensayo. Pero realizando una línea de tendencia lineal como la mostrada en la Figura 3.9 se puede predecir que su valor será aproximadamente 40 g/10 min (2,16kg/210°C).

Cabe mencionar que el problema anterior también se evidencio en menor magnitud para las mezclas con menor proporción de PEG; por ejemplo para la mezcla de 20% de PEG se llegó a obtener 2 muestras por ensayo y, por tanto, fue necesario realizar en total 4 ensayos para obtener las 11 mediciones que exige la norma.

3.1.3 Ensayo de calorimetría diferencia de barrido (DSC)

El ensayo de calorimetría diferencial fue realizado para las muestras de PLA puro, PEG puro y una mezcla polimérica de PLA con 20% de PEG. Los parámetros utilizados para la realización del ensayo se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: *Parámetros utilizados para el ensayo de DSC*

| | |
|----------------------------|----------|
| Caudal de nitrógeno | 5 ml/min |
| Velocidad de calentamiento | 10°C/min |
| Peso muestra | 5 mg |

La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue establecida en 10°C/min, la cual fue extraída de la investigación realizada por [T. Serra, 2013] quien estudio mezclas poliméricas de PLA y PEG utilizando solventes orgánicos. En el presente trabajo las mezclas poliméricas se fabricaron utilizando una extrusora de doble tornillo con una temperatura de extrusión mayor a la temperatura de fusión del PLA. A continuación se muestran los termogramas obtenidos de los diferentes polímeros estudiados.

El ensayo de calorimetría diferencial del PLA (Figura 3.10) brinda información sobre la temperatura de fusión, la cual es de 153,7°C. La cristalinidad del material resulta 34.64%, considerando la entalpia de fusión de la muestra según el diagrama igual a 32.25 J/g y la entalpia de fusión del PLA 100% cristalino igual a 93,1 J/g [Tiziano Serra, 2013]. El valor de cristalinidad se ve reflejado en la poca opacidad del filamento, observado a simple vista, debido a la relativa baja cristalinidad que posee. Por otro lado es importante señalar que su temperatura de transición vítrea es 63,7°C.

En la Figura 3.11 se aprecia el termograma para la muestra de PEG puro, de donde se puede identificar su temperatura de fusión en 66,7 °C. Según Hu, (2003) la temperatura de transición vítrea del PEG se encuentra entre -60 y -40 °C bajo cero, por tal motivo este polímero tiene un comportamiento muy viscoso a temperatura de ambiente donde es frecuente su uso como plastificante de polímeros como el PLA.

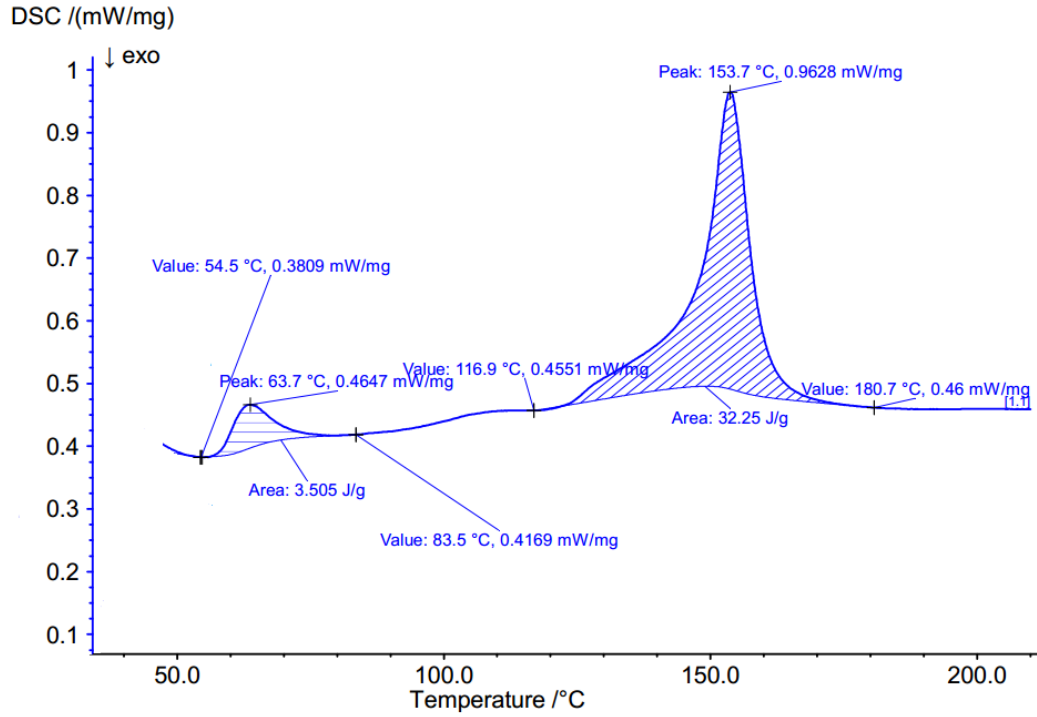


Figura 3.10: Termograma de la muestra de PLA

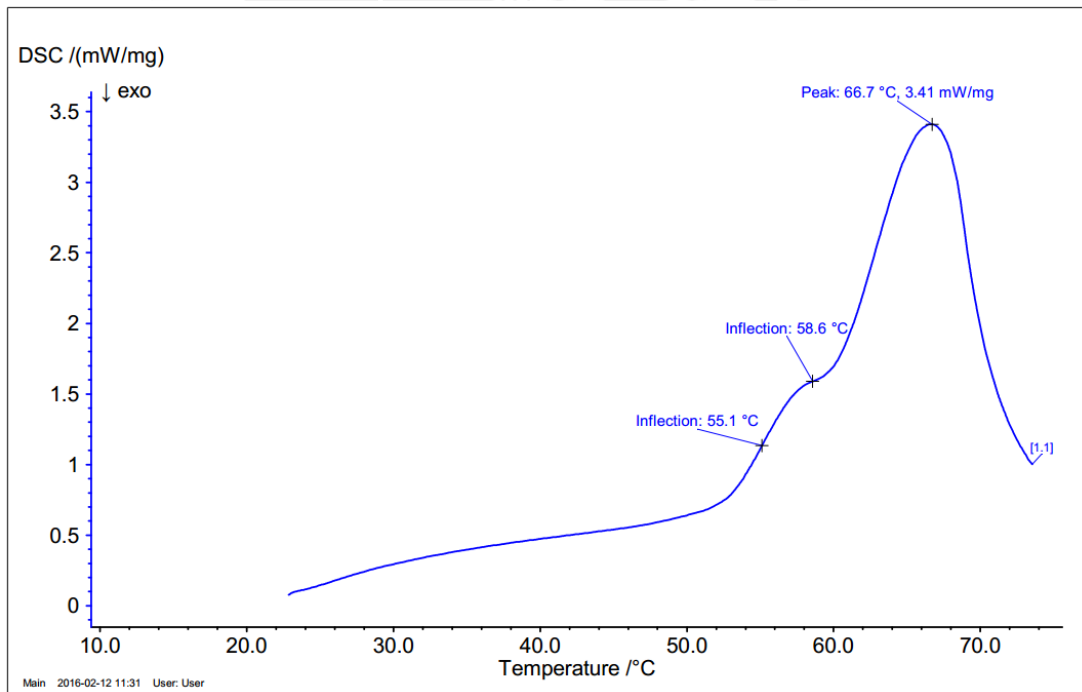


Figura 3.11: Termograma para la muestra de PEG

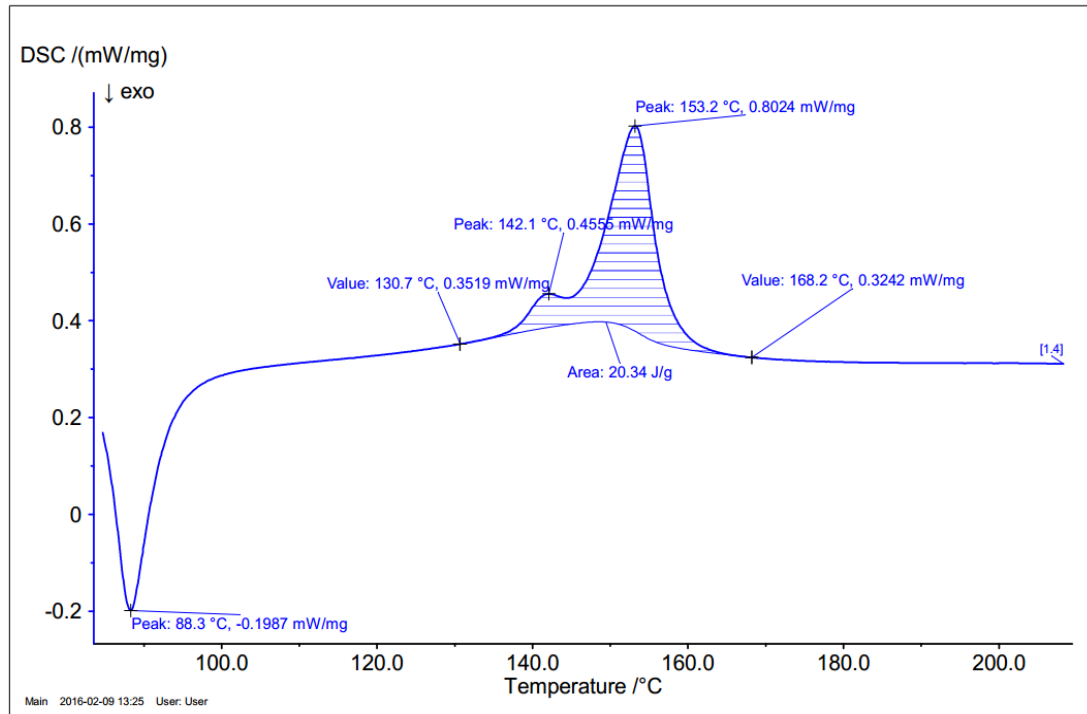


Figura 3.12: Termograma para el compuesto de PLA con 20% de PEG

En la **Figura 3.12** se muestra el termograma para la mezcla polimérica de PLA compuesta de 20% de PEG en peso, donde se observa que la temperatura de fusión es 153.2°C. En comparación con el termograma del PLA, esta mezcla polimérica presenta una misma temperatura de fusión (valor máximo), mientras que el inicio de la fusión se retarda aproximadamente en 20°C. Adicionalmente se observa un pico exotérmico a 88,3°C, denotando posiblemente un proceso de cristalización. Autores como Sungsanit (2010) y Rahman et al., (2013) denominan este comportamiento como cristalización en frío, el cual se caracteriza por un incremento notable de la cristalinidad del polímero sobre su temperatura de transición vítrea originada por la adición de PEG. Además los autores como Baiardo et al., (2003) y Liu, Xia, (2007) reportaron una disminución de la temperatura de transición vítrea de la mezcla polimérica por debajo de 60°C (T_g del PLA), lo cual facilitaría aún más la cristalización en frío del polímero compuesto.

3.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Una vez obtenidos los filamentos estos fueron utilizados para la fabricación de probetas de tracción y de compresión (**Figura 3.13**) tanto para el PLA puro como para cada mezcla polimérica, variando los respectivos parámetros y patrones de impresión según lo establecido en la metodología.

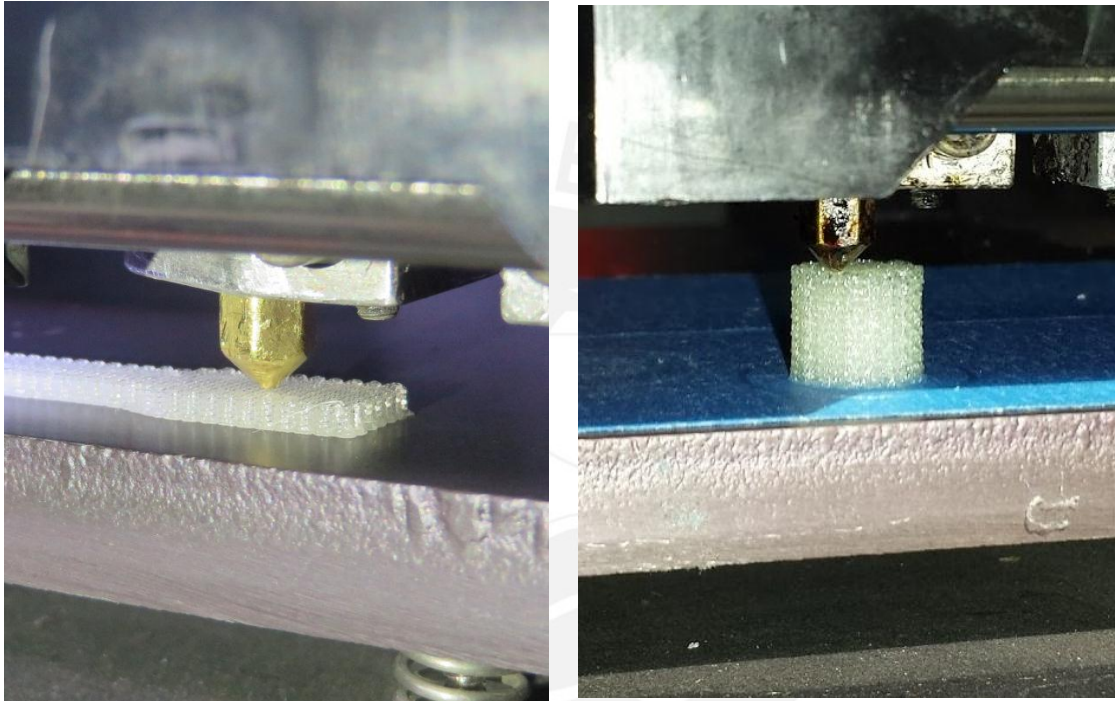


Figura 3.13: Fabricación de probetas de tracción y compresión.

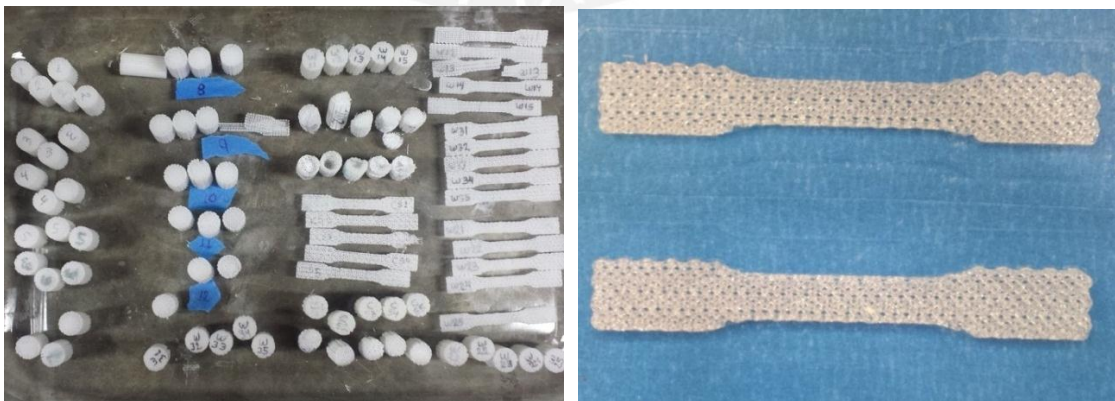


Figura 3.14: Probetas de tracción y compresión impresas.

3.3 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS

Para este estudio inicial se fabricaron probetas de tracción utilizando filamentos de PLA puro a las cuales se les cambiaron las direcciones de impresión y porcentajes de relleno.

3.3.1 Ensayo de tracción

Las probetas de tracción fueron moldeadas siguiendo las recomendaciones de forma descritas en la parte 2.4.1 Ensayo de tracción y siguieron el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D638.

Se realizó la medición de la sección calibrada de las probetas, espesor y ancho (área aparente). Una vez realizadas las marcas, las probetas fueron ensayadas en la máquina de tracción universal Zwick/Roell Z050 (**Figura 3.16**) del Laboratorio de Materiales.

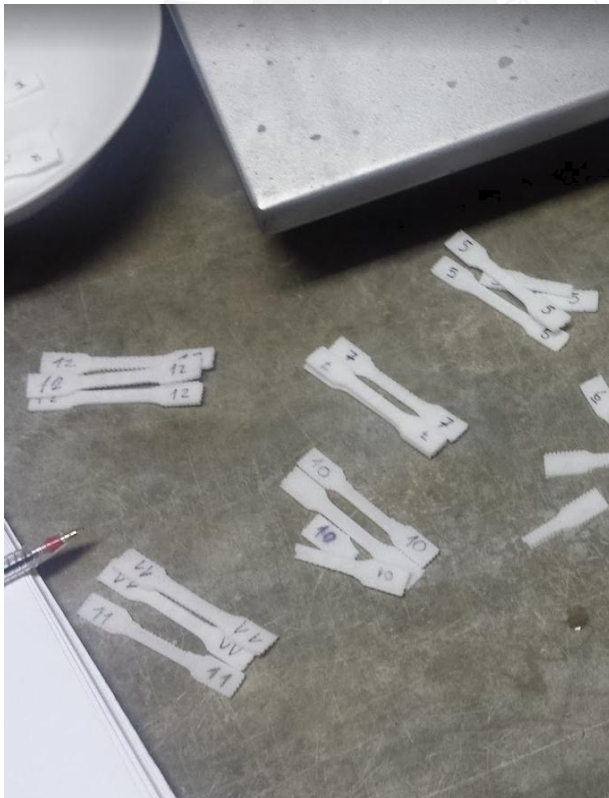


Figura 3.15: Probetas de tracción fabricadas.

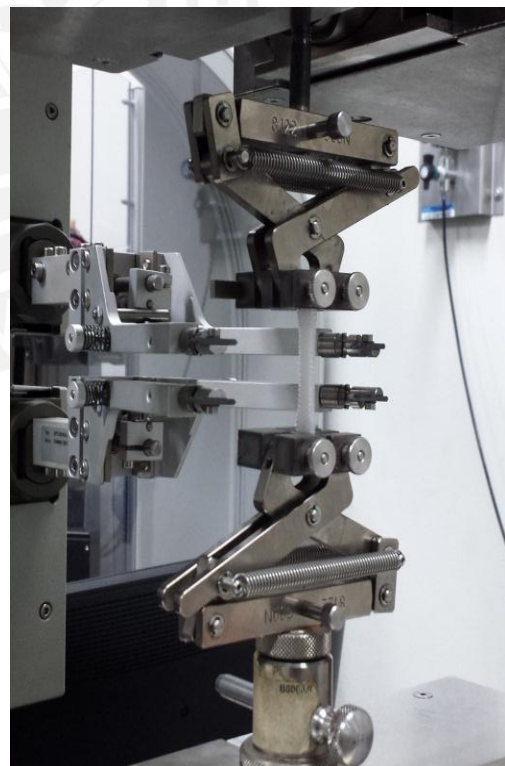


Figura 3.16: Configuración de mordazas para el ensayo de tracción.

Para las muestras de tracción la velocidad de ensayo fue de 5 mm/min establecida por la normas ASTM D638.

Se realizaron pruebas preliminares y se consultó a la bibliografía para establecer los límites en el “porcentaje de relleno”, de tal manera que estos serán trabajados en el rango de 30-70%, estudiándolos en intervalos de 10%.

Las probetas mostraron cierta fragilidad en el momento de sus ensayos, fracturándose en la zona de cambio de sección para porcentajes de relleno de 30%. (**Figura 3.17**), mientras que para rellenos superiores las fracturas empezaron a realizarse en las zonas calibradas como se muestran en la figura Figura 3.18. Por otro lado gran parte de las probetas con patrón de impresión zigzag fracturaron en la zona la calibrada a pesar de estar en porcentajes de relleno bajos como 30-40%.



Figura 3.17: Probeta fabricada con 30% de relleno.

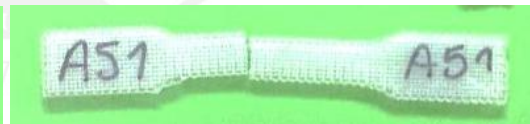


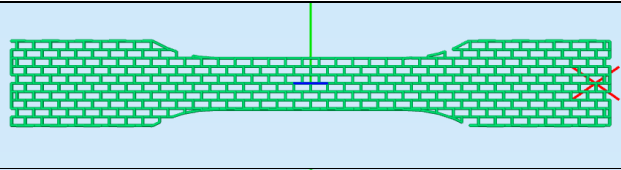
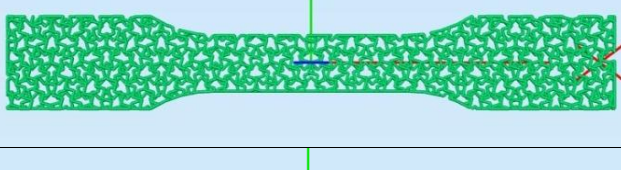
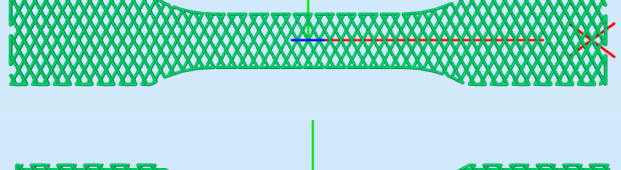
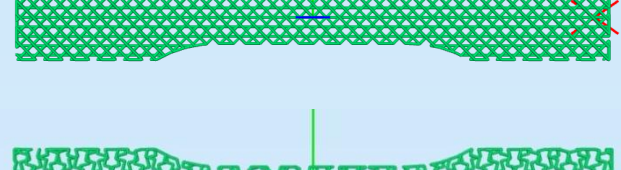
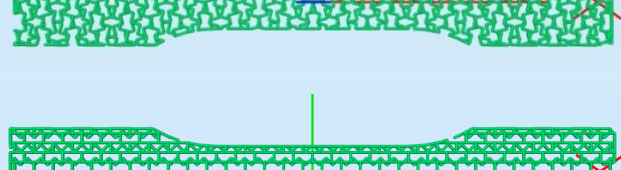
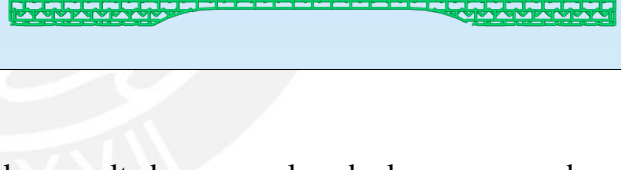
Figura 3.18: Probeta fabricada con 50% de relleno.

En la siguiente tabla se muestra las diferentes configuraciones de ángulos y patrones de impresión fabricados en el estudio preliminar.

Tabla 3.5: Configuraciones de direcciones y patrones fabricados.

| | | |
|------------------------|------------|--|
| Dirección de impresión | [0/90] | |
| Patrón de relleno | Rectilíneo | |
| Dirección de impresión | [45/-45] | |
| Patrón de relleno | Rectilíneo | |
| Dirección de impresión | [0/60/-60] | |
| Patrón de relleno | Rectilíneo | |
| Dirección de impresión | [0/90] | |
| Patrón de relleno | Zigzag | |

Continuación de la tabla 3.5

| | | |
|------------------------|------------|--|
| Dirección de impresión | [45/-45] |  |
| Patrón de relleno | Zigzag | |
| Dirección de impresión | [0/60/-60] |  |
| Patrón de relleno | Zigzag | |
| Dirección de impresión | [60/-60] |  |
| Patrón de relleno | Rectilíneo | |
| Dirección de impresión | [0/45/-45] |  |
| Patrón de relleno | Rectilíneo | |
| Dirección de impresión | [60/-60] |  |
| Patrón de relleno | Zigzag | |
| Dirección de impresión | [0/45/-45] |  |
| Patrón de relleno | Zigzag | |

En las tablas siguientes se muestran los resultados generales de los ensayos de tracción aplicados a los diferentes porcentajes de rellenos, patrones y dirección de impresión.

Tabla 3.6: Resultados para la configuración Rectilínea-[0/90].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| R[0/90] | 30 | 7.1 | 0.6 | 526.3 | 116.5 |
| | 40 | 11.5 | 0.6 | 649.9 | 113.7 |
| | 50 | 15.3 | 0.8 | 870.4 | 96.7 |
| | 60 | 19.6 | 1.0 | 1038.6 | 165.1 |
| | 70 | 28.5 | 0.1 | 1328.4 | 58.7 |

Tabla 3.7: Resultados para la configuración Rectilínea-[45/-45].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| R[45/-45] | 30 | 5.5 | 0.4 | 163.4 | 9.1 |
| | 40 | 9.3 | 0.2 | 438.1 | 13.4 |
| | 50 | 9.7 | 0.4 | 404.8 | 55.2 |
| | 60 | 18.1 | 1.4 | 842.4 | 63.8 |
| | 70 | 26.4 | 3.1 | 1080.9 | 166.6 |

Tabla 3.8: Resultados para la configuración Rectilínea-[0/60/-60].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| R[0/60/-60] | 30 | 5.7 | 0.5 | 447.6 | 138.3 |
| | 40 | 9.4 | 1.3 | 597.9 | 82.4 |
| | 50 | 14.2 | 0.9 | 685.3 | 6.5 |
| | 60 | 23.0 | 2.0 | 1064.0 | 74.5 |
| | 70 | 29.6 | 1.2 | 1184.8 | 86.6 |

Tabla 3.9: Resultados para la configuración zigzag-[0/90].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| W[0/90] | 30 | 5.8 | 0.7 | 354.6 | 53.0 |
| | 40 | 9.7 | 1.3 | 656.0 | 121.7 |
| | 50 | 18.0 | 0.6 | 1043.3 | 31.6 |
| | 60 | 22.2 | 0.4 | 1124.6 | 153.2 |
| | 70 | 30.8 | 3.3 | 1644.1 | 84.7 |

Tabla 3.10: Resultados para la configuración zigzag-[45/-45].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| W[45/-45] | 30 | 6.1 | 1.3 | 354.2 | 104.9 |
| | 40 | 10.8 | 0.9 | 555.9 | 193.9 |
| | 50 | 18.1 | 0.3 | 835.5 | 76.0 |
| | 60 | 24.6 | 2.6 | 1043.8 | 26.3 |
| | 70 | 32.9 | 1.6 | 1438.1 | 71.5 |

Tabla 3.11: Resultados para la configuración zig-zag-[0/60/-60].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| W[0/60/-60] | 30 | 5.0 | 1.1 | 306.6 | 27.9 |
| | 40 | 9.5 | 0.2 | 475.1 | 54.8 |
| | 50 | 15.8 | 0.7 | 777.2 | 73.8 |
| | 60 | 23.4 | 0.8 | 1152.8 | 104.0 |
| | 70 | 32.0 | 1.0 | 1286.7 | 44.6 |

Tabla 3.12: Resultados para la configuración Rectilíneo-[60/-60].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|------|
| R[60/-60] | 30 | 2.1 | 0.3 | 95.1 | 17.2 |
| | 40 | 5.6 | 0.5 | 242.4 | 9.2 |
| | 50 | 6.5 | 0.8 | 308.4 | 33.9 |
| | 60 | 13.8 | 1.0 | 737.8 | 62.9 |
| | 70 | 20.2 | 0.5 | 933.2 | 24.6 |

Tabla 3.13: Resultados para la configuración Rectilíneo-[0/45/-45].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|------|
| R[0/45/-45] | 30 | 5.8 | 0.5 | 304.9 | 48.1 |
| | 40 | 11.5 | 0.7 | 528.0 | 38.2 |
| | 50 | 14.4 | 1.2 | 665.2 | 9.3 |
| | 60 | 23.4 | 0.4 | 1023.0 | 67.1 |
| | 70 | 30.5 | 1.5 | 1164.3 | 71.6 |

Tabla 3.14 Resultados para la configuración zigzag-[60/-60].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-----------|-------------|------------------|------------------|----------|------|
| W[60/-60] | 30 | 2.6 | 0.1 | 110.0 | 19.6 |
| | 40 | 6.0 | 0.6 | 310.1 | 32.7 |
| | 50 | 10.3 | 1.4 | 539.5 | 39.4 |
| | 60 | 15.7 | 1.6 | 769.3 | 46.5 |
| | 70 | 18.5 | 1.7 | 1006.2 | 12.8 |

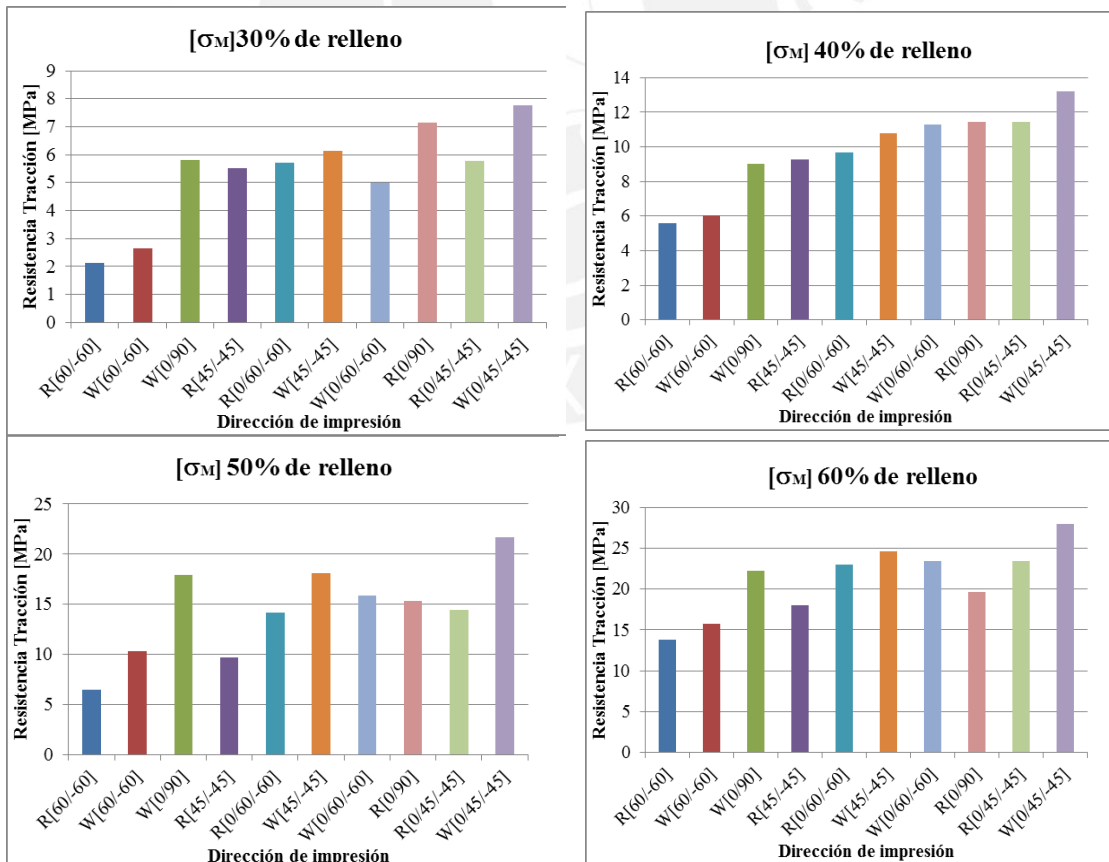
Tabla 3.15: Resultados para la configuración zigzag-[0/45/-45].

| Dirección | Relleno (%) | σ_M [MPa] | s [σ_M] | K [N/mm] | s[K] |
|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|-------|
| W[0/45/-45] | 30 | 7.7 | 0.5 | 349.8 | 48.5 |
| | 40 | 13.2 | 0.0 | 615.7 | 39.8 |
| | 50 | 21.7 | 1.1 | 1003.8 | 102.5 |
| | 60 | 27.9 | 0.8 | 1147.2 | 63.6 |
| | 70 | 36.8 | 1.5 | 1439.0 | 39.6 |

s: Desviación estándar/ σ_M : Esfuerzo máximo/K: Módulo de rigidez
 ϵ [%]: Elongación a la rotura en porcentaje

De las tablas anteriores (**Tabla 3.6 a Tabla 3.15**) se observa notoriamente que el esfuerzo a la tracción de las diferentes estructuras porosas se incrementa conforme se aumenta el porcentaje de relleno, el incremento es gradual y la mayoría de veces

obedece a una regresión del tipo cuadrática. Este incremento de resistencia es debido al aumento de material depositado en la estructura, ya que para un determinado porcentaje de relleno se tiene un espaciamiento entre líneas de impresión y mientras el porcentaje se incremente el espaciamiento entre líneas disminuye lo que hace efectivo el incremento de resistencia. Se registró una resistencia máxima para la configuración siguiente: zigzag, 70% de relleno y dirección [0/45/-45] con un valor de 36,83 MPa (**Figura 3.19**). Así mismo para los módulos de rigidez registrados la tendencia es similar con un incremento de su valor, en este caso los incrementos registran un aumento de valor que obedece a regresiones lineales en la mayoría de casos. En esta propiedad el mayor valor fue registrado para la siguiente configuración: zigzag, 70% de relleno y dirección [0/90] (**Figura 3.19** y **Figura 3.20**). Por otro lado los tamaños de poros y porosidad para estas configuraciones con altas propiedades mecánicas son bajos y en la mayoría de casos tendrían aplicación limitada.



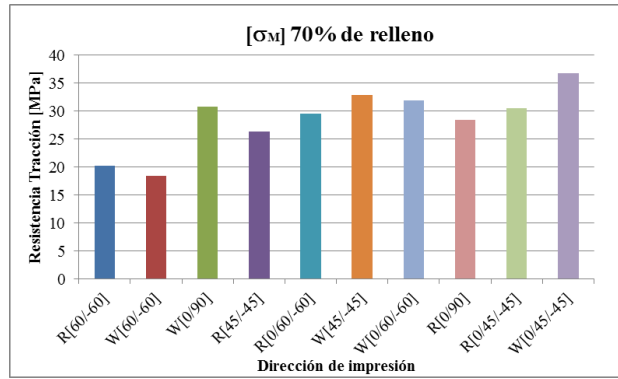


Figura 3.19: Resultados generales para la resistencia a la tracción de probetas impresas

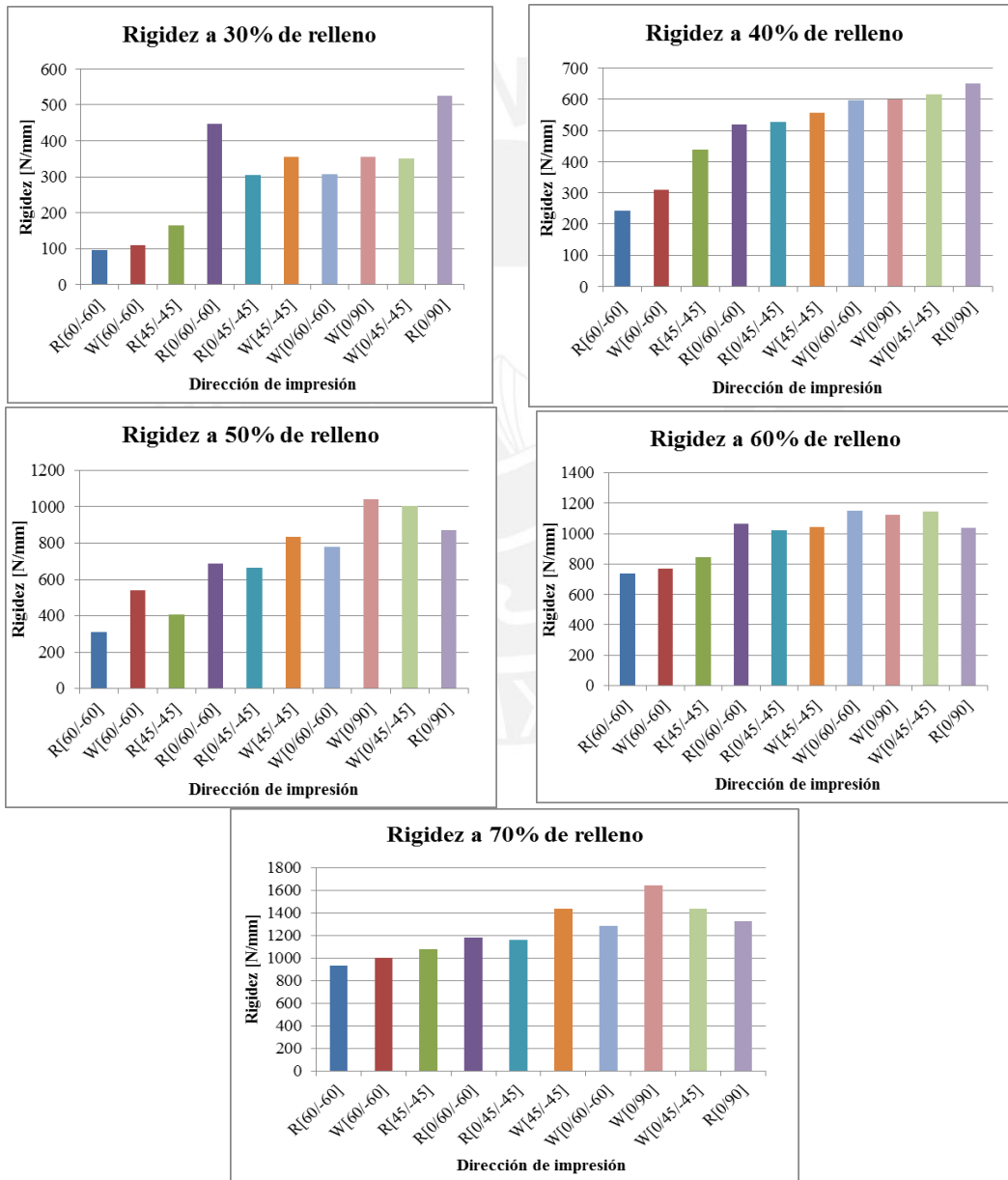


Figura 3.20: Resultados generales para los módulos de rigidez

3.3.2 Selección del porcentaje de relleno

Para poder obtener armazones porosos funcionales varios autores como Kramschuster & Turng, (2010) proponen una serie de requisitos para que algunas estructuras porosas puedan denominarse verdaderos armazones (*scaffolds*), entre ellos se menciona que sea una estructura tridimensional con alta porosidad, con poros interconectados además de ser biocompatible y absorbible. La porosidad debe ser muy alta para permitir a las células ingresar fácilmente a toda la estructura del armazón por lo que recomienda porosidades entre 55 a 74% como también los tamaños de poros deben ser adecuados para la proliferación adecuada de estos. El tamaño de los poros óptimo depende del tipo de tejido; como por ejemplo para aplicaciones de regeneración de tejido en general y de preferencia óseo se necesitan poros en el rango de 50-710 micras [Kramschuster, 2010] [ASTM, 2013b]. Así mismo, para aplicaciones donde se necesitan regenerar tejido cartilaginoso se requieren tamaños entre 200-300 micras.

Por las recomendaciones anteriormente expuestas se procederá a seleccionar las estructuras porosas estudiadas de tal forma que estas puedan tener una alta posibilidad de ser utilizadas como armazones. El principal filtro para seleccionar estas estructuras es la porosidad, la porosidad aceptable se encuentra entre los 55-74% lo cual se traduce a (como complemento para llegar a 100%) 26-45% de material sólido en el interior del armazón. En este caso el material sólido en el interior del armazón viene a ser el parámetro de porcentaje de relleno que vendría ser un equivalente entre el 26-45% de relleno. Del rango propuesto el máximo porcentaje de relleno que se puede utilizar es de 45% ya que si se utiliza uno mayor se está saliendo del rango recomendado para un armazón, esto se puede observar mejor en la **Tabla 3.16**. De los porcentajes estudiados y que se encuentran en el rango anterior (26-45%) solo cumplen con la recomendación mencionada los que tienen rellenos de 30% y 40%; lo cual quiere decir que las estructuras porosas fabricadas con estos porcentajes de relleno tienen gran posibilidad de ser utilizadas como armazones (*scaffolds*).

Tabla 3.16: Tabla que muestra la relación entre la porosidad el porcentaje de relleno

| Porosidad recomendada | Porcentaje lleno (100%-% porosidad) | Porcentaje de relleno (parámetro de impresión) |
|-----------------------|-------------------------------------|--|
| 74% | 26% | ≈26% |
| 55% | 45% | ≈45% |

Se realizaron observaciones previas en los tamaños de poros de las estructuras con 30% y 40% de relleno para las direcciones de impresión de [0/90], encontrándose poros con forma cuadrada con lados de 583 micras para el relleno de 30% y lados de 413 micras para el relleno de 40% (**Figura 3.21** y **Figura 3.22**). Si bien ambos tamaños se encuentran en el rango recomendado para células óseas (50-710 micras), la posibilidad de su uso como armazones para otras aplicaciones (piel, ligamentos, etc) se incrementa mientras muestren poros de menor tamaño. En otras palabras se busca explorar otras posibilidades de aplicación aparte de la ósea, como por ejemplo para tejidos cartilagosos o blandos, con requerimientos de tamaño un poco más exigentes, sería conveniente utilizar el porcentaje de relleno de 40%. De esta manera, en las siguientes partes del presente trabajo se fijara el parámetro de porcentaje de relleno en 40% para observar el cambio de morfología y propiedades de los armazones debido a los otros parámetros como dirección de impresión y patrón de impresión.

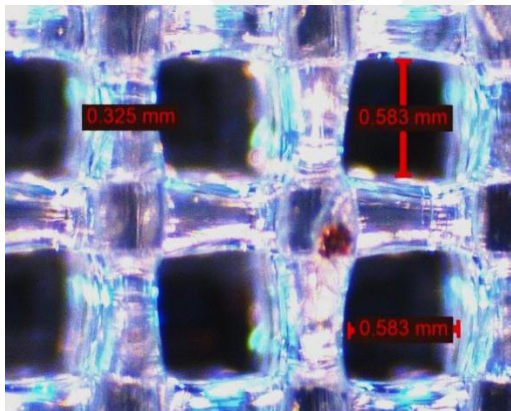


Figura 3.21: Poros para una impresión con 30% de relleno

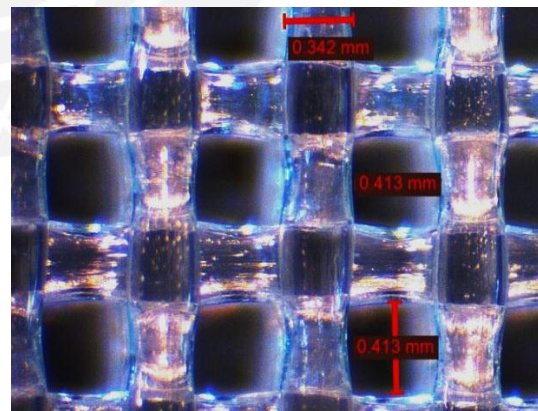


Figura 3.22: Poros para una impresión con 40% de relleno

3.3.3 Selección de direcciones

Teniendo en consideración los resultados de las evaluaciones preliminares a las estructuras porosas y los requerimientos para que sean considerados como armazones

(porosidad y tamaño de poro), se puede realizar una selección de las que presenten las más altas resistencias a la tracción de tal forma que se identifiquen las direcciones y patrones de impresión más apropiados. A continuación se presentara un resumen de las propiedades a la tracción de las estructuras porosas con 40% de relleno (**Figura 3.23** y **Figura 3.24**).

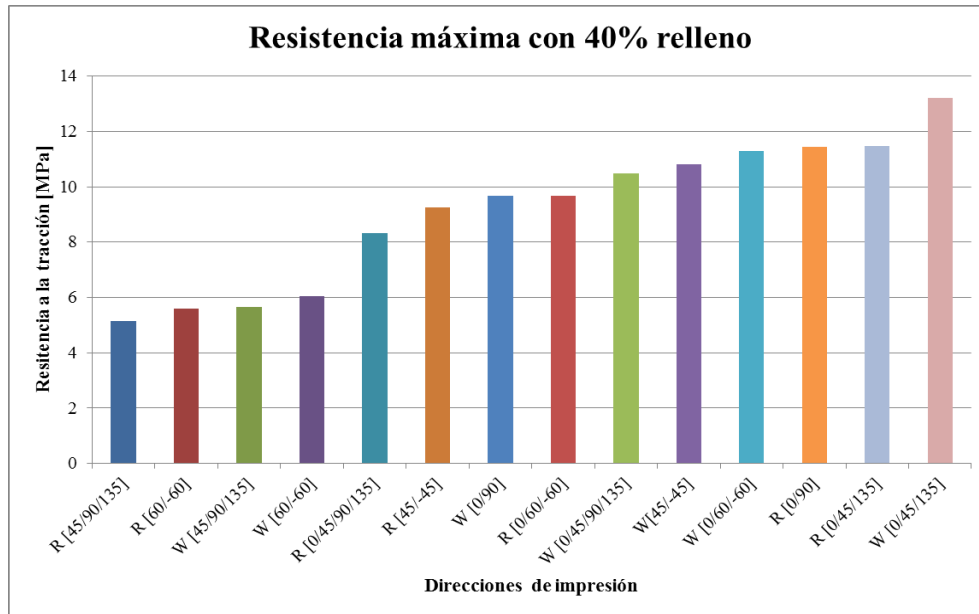


Figura 3.23: Resistencia a la tracción de los armazones a 40% de relleno ordenados de menor a mayor.

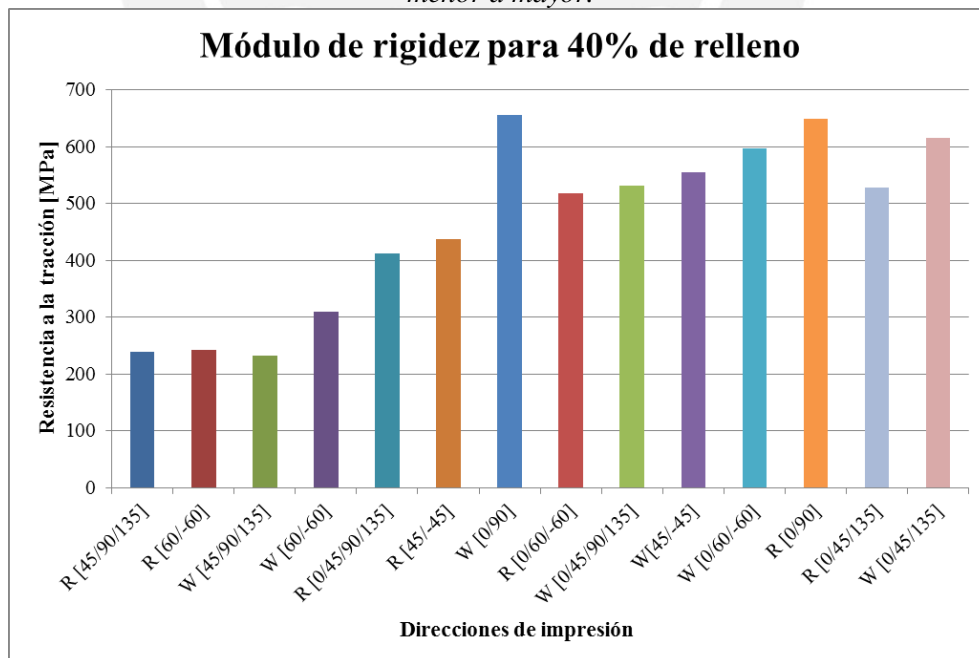


Figura 3.24: Módulos de rigidez de los armazones a 40% de relleno ordenados según su resistencia.

En las anteriores se puede observar que la dirección [0/45/135] presenta las más altas resistencias a la tracción para las estructuras estudiadas tanto para el patrón Rectilíneo y Zigzag (W) con valores de 13,21 y 11,47 MPa respectivamente, luego de esta dirección se tiene a la [0/90] con el patrón Rectilíneo con un valor de 11,46 MPa, seguido de la dirección [0/60/-60] y patrón Zigzag con 11,28 MPa y por último se tiene a las direcciones [45/-45] y [0/45/90/135] las cuales obtuvieron valores de resistencia de 10,81 y 10,48 MPa respectivamente en patrón Zigzag. Los resultados mencionados fueron ordenados en la **Tabla 3.17**.

Tabla 3.17: Tabla resumen de las direcciones más resistentes en el eje X

| Arreglo y Dirección | Resistencia | Dirección a utilizar |
|--------------------------|-------------|----------------------|
| W (zigzag) [0/45/135] | 13,21 | [0/45/135] |
| Rectilíneo [0/45/135] | 11,47 | |
| Rectilíneo [0/90] | 11,46 | [0/90] |
| W (zigzag) [0/60/-60] | 11,28 | [0/60/-60] |
| W (zigzag) [45/-45] | 10,81 | [45/-45] |
| W (zigzag) [0/45/90/135] | 10,48 | [0/45/90/135] |

Luego de identificar las direcciones que presentaron mejor comportamiento a tracción se puede seleccionar algunas para evaluar su comportamiento a la compresión. La dirección de impresión [0/45/135], si bien presentó los mayores valores de resistencia a la tracción en la dirección X (eje X) esta no es mantenida en su dirección Y (eje Y rotada 90°) (**Figura 3.25**). El valor de resistencia en esta dirección Y viene representada por la dirección de impresión [45/90/135], la cual fue estudiada previamente, y sus valores son de 5,64 MPa y 5,16 MPa para los arreglos Zigzag y rectilíneo respectivamente. Esta diferencia muy pronunciada en resistencia (aproximadamente 8 MPa) entre sus direcciones genera una anisotropía muy notable en el armazón. Por tal motivo autores como [Hutmacher, 2001] y [Fallis, 2013] adecuaron sus diseños para reducir en lo máximo la anisotropía en sus diseños de

armazones. Mencionan además que en un proceso como FDM en el cual es posible controlar los diferentes modos de fabricar y depositar material es recomendable utilizar una distribución uniforme de ángulos y que una distribución asimétrica de la impresión es posible pero para casos específicos.

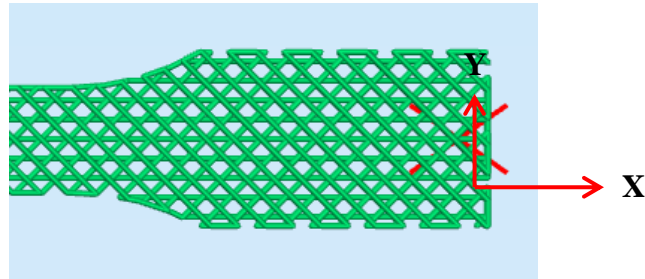


Figura 3.25: *Probeta modelada con dirección de impresión [0/45/135] con sus respectivos ejes X e Y.*

Por tal motivo la dirección de impresión [0/45/135] queda un poco en desventaja respecto a las otras que brindan una mejor distribución equilibrada de resistencias

La dirección de impresión [45/-45] (**Figura 3.26**) que presento una de las mayores resistencias con 10,81 MPa es más que una dirección de impresión [0/90] rotada 45° (**Figura 3.27**). Por tal motivo viene a ser realmente una dirección [0/90].

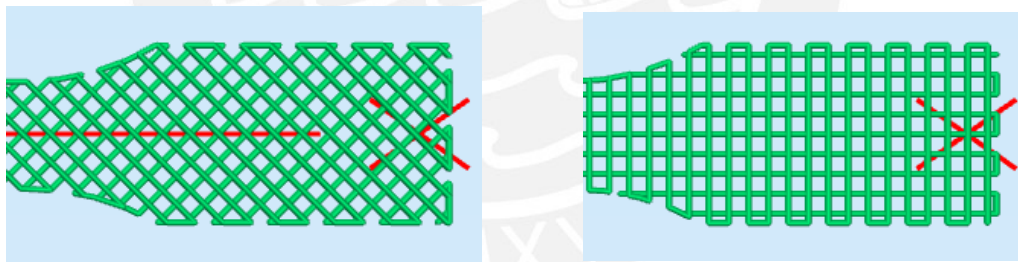


Figura 3.26: *Impresión con dirección [45/45]* **Figura 3.27** *Impresión con dirección [0/90]*

Además los armazones fabricados con una dirección de impresión así sea de [45/-45] o [0/90] presentaran las mismas propiedades a la compresión por el hecho de presentar esencialmente los mismos patrones de impresión. De tal forma que ahora en adelante la dirección [45/-45] será representada por la [0/90]. De la misma manera la dirección de impresión [0/60/-60] en su eje Y presenta una disminución de su resistencia pero no tan pronunciada como para poder descartarla. Por otro lado la dirección [0/45/90/135] si presenta una buena distribución de sus resistencia en sus ejes X e Y, ya que esta posee líneas de impresión a los 45° y 90° haciéndolo el menos

anisotropico de todas las direcciones estudiadas. Luego de ver las ventajas y desventajas de cada dirección de impresión finalmente se elijan 3 direcciones de estudio [0/90], [0/60/-60] y [0/45/90/135], cuyas propiedades mecánicas son mostradas en las **Figura 3.28** y **Figura 3.29**.

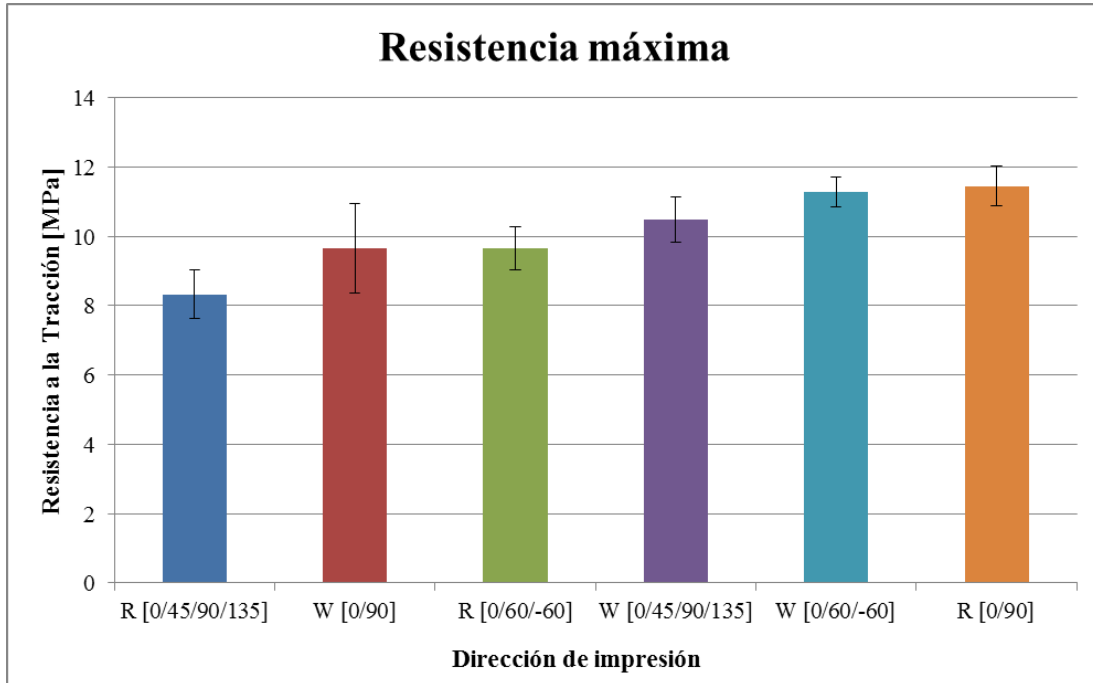


Figura 3.28: Resistencia a la tracción de las direcciones a estudiar

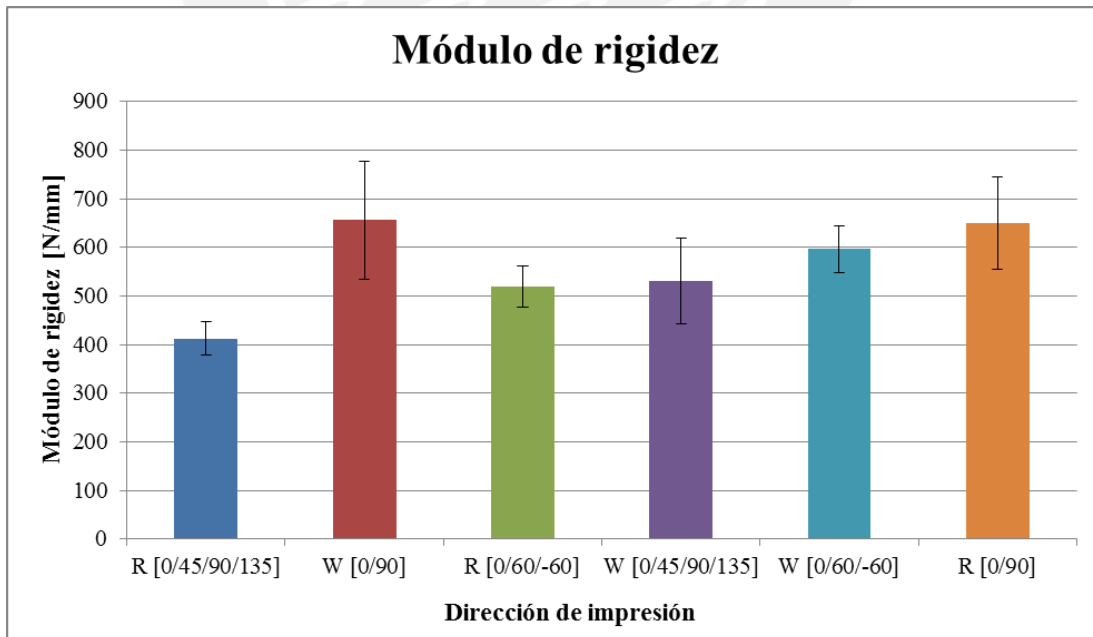


Figura 3.29: Módulo de rigidez de las direcciones a estudiar

Si bien la tendencia mostrada en la **Figura 3.28** refleja el orden de resistencia a la tracción de las direcciones estudiadas es poco probable que esta se mantenga cuando los armazones se estudien a compresión. Por tal motivo se incorporó en la metodología experimental evaluar los armazones a cargas de compresión.

A continuación se muestra una tabla resumen sobre la metodología experimental que se siguió para evaluar las muestras fabricadas según a las direcciones seleccionadas, cabe mencionar que además de variar la dirección de impresión también se variara el patrón de impresión (Rectilíneo y Zigzag).

Tabla 3.18: *Diseño experimental para las direcciones a evaluar a cargas de compresión*

| Patrón de impresión | Dirección de impresión | Número de probetas |
|---------------------|------------------------|--------------------|
| Rectilíneo | [0/90] | 5 |
| | [0/60/-60] | 5 |
| | [0/45/90/135] | 5 |
| Zigzag | [0/90] | 5 |
| | [0/60/-60] | 5 |
| | [0/45/90/135] | 5 |

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS DIRECCIONES DE ESTUDIO

3.4.1 Ensayo de compresión

El ensayo de compresión aplicado siguió las normativas de la norma ASTM D695 la cual recomienda fabricar probetas cilíndricas con diámetro de 12,7 milímetros con un largo de 25,4 milímetros.

Así como las probetas de tracción, las de compresión fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de parámetros de impresión. A excepción de los parámetros de porcentaje de relleno, que se mantiene invariable (40%), los patrones de impresión serán evaluados en sus dos configuraciones (Rectilíneo y Zigzag), por otro lado, las direcciones de impresión tendrán 3 variables que fueron las direcciones seleccionadas anteriormente (**Tabla 3.18**).

Una vez fabricadas las probetas estas fueron ensayadas en el equipo de tracción universal Zwick/Roell Z250 colocando la muestra sobre dos platos de posicionamiento paralelos (**Figura 3.30 y 3.31**).

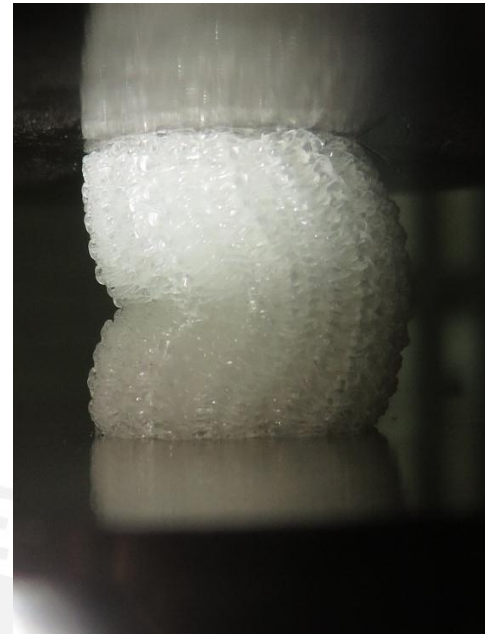
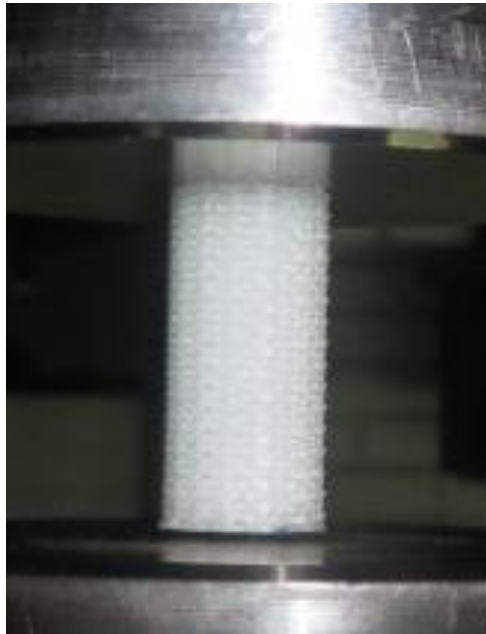


Figura 3.30: Probeta antes de ser ensayada **Figura 3.31:** Probeta de compresión que fallo al pandeo

A continuación se presenta las Tabla 3.19 y Tabla 3.20 que muestran los valores obtenidos en los ensayos de compresión para los patrones y direcciones seleccionadas:

Tabla 3.19: Tabla de resultados para probetas de compresión con arreglo rectilíneo

| Patrón y dirección | Área [mm ²] | F _{máx} [N] | σ [Mpa] | σ_{prom} | s | K [Mpa] | K _{tprom} | s |
|------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|-----------------|------|---------|--------------------|-------|
| R [0/90] | 116.7 | 1624.9 | 13.9 | 13.96 | 0.25 | 2411 | 2506 | 104.6 |
| | 116.9 | 1644.1 | 14.1 | | | | | |
| | 117.9 | 1688.2 | 14.3 | | | | | |
| | 117.7 | 1610.9 | 13.7 | | | | | |
| | 118.4 | 1631.8 | 13.8 | | | | | |
| R [0/60/-60] | 116.7 | 1256.4 | 10.8 | 11.01 | 0.37 | 2070 | 2150 | 53.0 |
| | 117.1 | 1334.5 | 11.4 | | | | | |
| | 117.3 | 1312.6 | 11.2 | | | | | |
| | 117.5 | 1233.4 | 10.5 | | | | | |
| | 118.6 | 1328.8 | 11.2 | | | | | |
| R [0/45/90/135] | 116.9 | 754.2 | 6.5 | 6.15 | 0.20 | 1304 | 1247 | 82.4 |
| | 116.7 | 699.2 | 6.0 | | | | | |
| | 119.0 | 727.0 | 6.1 | | | | | |
| | 118.4 | 739.0 | 6.2 | | | | | |
| | 118.1 | 703.2 | 6.0 | | | | | |

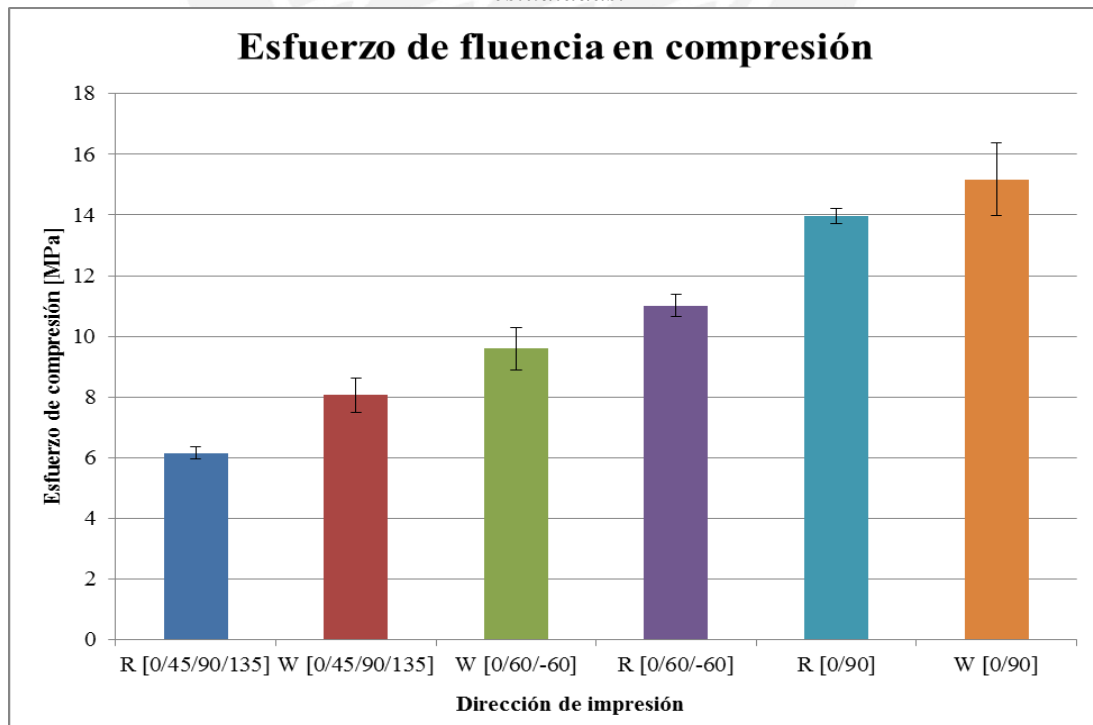
F_{máx}: fuerza en fluencia/ σ : Esfuerzo a la fluencia en compresión/K: Módulo de rigidez en compresión/s: Desviación estándar

Tabla 3.20: Tabla de resultados de compresión para probetas con arreglo Zigzag (W)

| Patrón y dirección | Área [mm ²] | F _{máx} [N] | σ [Mpa] | σ_{prom} | s | κ [Mpa] | K _{tprom} | s |
|------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|-----------------|-----|----------------|--------------------|-------|
| W [0/90] | 109.2 | 1783.4 | 16.3 | 15.2 | 1.2 | 2970 | 2878 | 211.8 |
| | 109.2 | 1812.2 | 16.6 | | | | | |
| | 113.7 | 1624.3 | 14.3 | | | | | |
| | 112.2 | 1633.5 | 14.6 | | | | | |
| | 113.7 | 1599.3 | 14.1 | | | | | |
| W [0/60/-60] | 113.9 | 985.4 | 8.7 | 9.6 | 0.7 | 1475 | 1731 | 200.7 |
| | 113.3 | 1048.4 | 9.3 | | | | | |
| | 115.9 | 1175.9 | 10.1 | | | | | |
| | 114.8 | 1094.8 | 9.5 | | | | | |
| | 115.9 | 1201.7 | 10.4 | | | | | |
| W [0/45/90/135] | 115.4 | 876.8 | 7.6 | 8.1 | 0.6 | 1345 | 1352 | 90.2 |
| | 114.6 | 932.0 | 8.1 | | | | | |
| | 115.8 | 870.4 | 7.5 | | | | | |
| | 115.0 | 937.9 | 8.2 | | | | | |
| | 115.2 | 1027.4 | 8.9 | | | | | |

Los resultados obtenidos nos indican que la dirección de impresión [0/90] presenta los mayores valores de resistencias a la compresión, así como también los valores más altos en módulo de rigidez. A continuación se muestran los gráficos de barras que representaran las tendencias y orden de resistencia de menor mayor de las direcciones de impresión estudiadas.

Figura 3.32: Fluencia a la compresión de las direcciones y patrones de impresión estudiadas.



Tal como se observa en Figura 3.32 la dirección de impresión [0/90] posee el más alto valor (15,17 MPa) utilizando el patrón Zigzag. Además la misma dirección de impresión posee el segundo valor más alto (13,96 MPa) utilizando el patrón rectilíneo. Mientras tanto la dirección de impresión [0/45/90/135] posee las más bajas resistencias a la fluencia tanto en el patrón rectilíneo y Zigzag. Estas altas y bajas resistencias según algunos autores como Moroni (2006) y Wu et al. (2012) es debido al modo de apilar las láminas que conforman la impresión, en nuestro caso las capas de impresión. Similarmente como la teoría de laminados, mientras una capa posea una muy próxima capa similar a esta su apoyo sobre ella será notable y aumentando la resistencia del conjunto mientras que si la capa similar se aleja el apoyo no es efectivo y la resistencia disminuirá. La misma tendencia se observa en la rigidez de las estructuras, donde nuevamente el arreglo [0/90] muestra ser la mayor de todas con un valor de 2878 N/mm. Lo que justifica su alta resistencia si bien se ha mencionado es por la efectividad del apilamiento de sus capas.

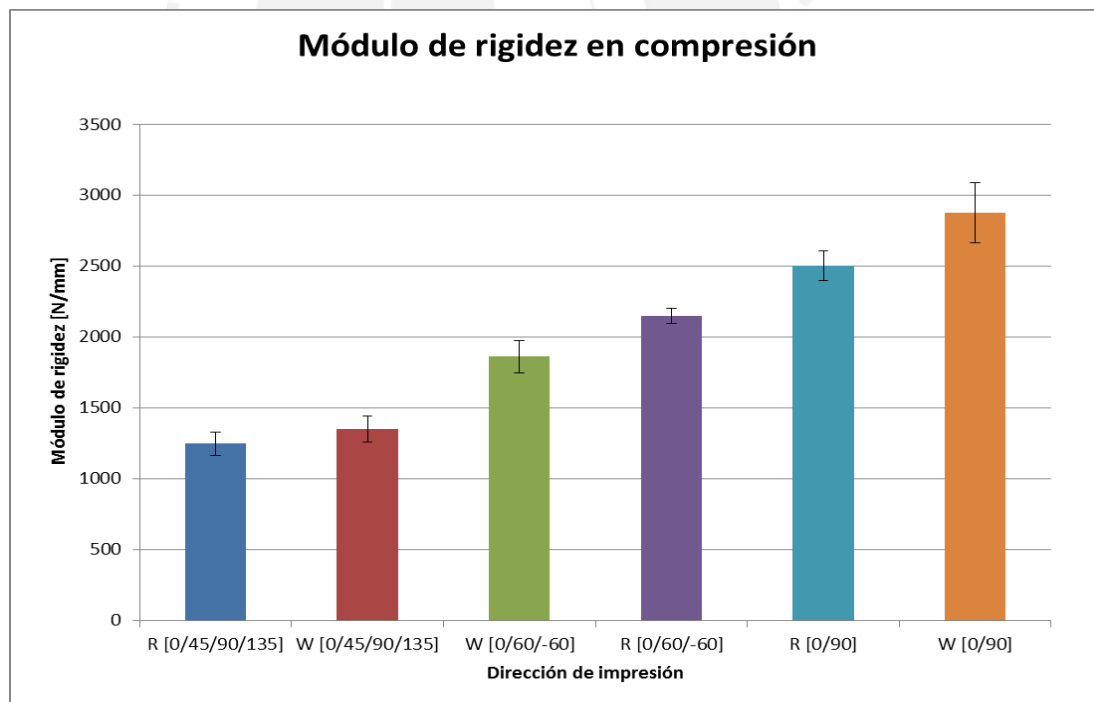


Figura 3.33: Módulos de rigidez para las direcciones estudiadas

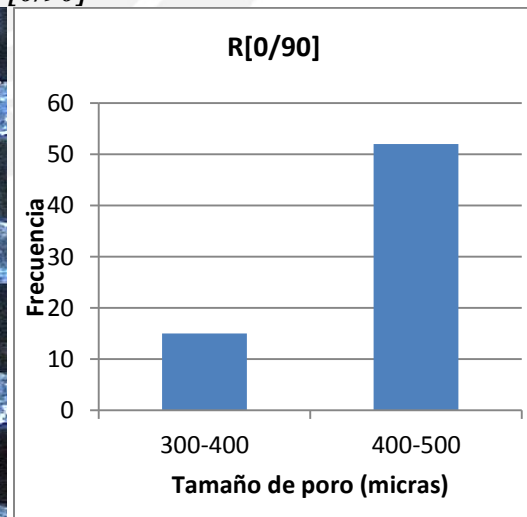
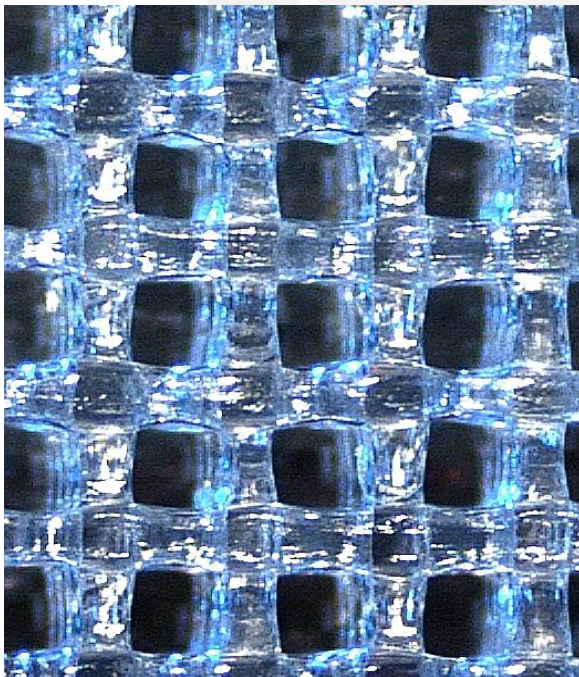
Si bien la efectividad del refuerzo en conjunto es notable en la impresión con dirección [0/90] el patrón Zigzag mostro ser más efectivo soportando este tipo de

cargas respecto al rectilíneo por un poco más de 8%. Lo contrario sucedió con la dirección [0/60/-60] donde el patrón rectilíneo mostro ser más efectivo en un 12.8%. Para la dirección de impresión [0/45/90/135] se vuelve a observar que el patrón Zigzag es más efectivo que el rectilíneo para este tipo de cargas.

3.4.2 Microscopia estereoscópica y tamaño de poros

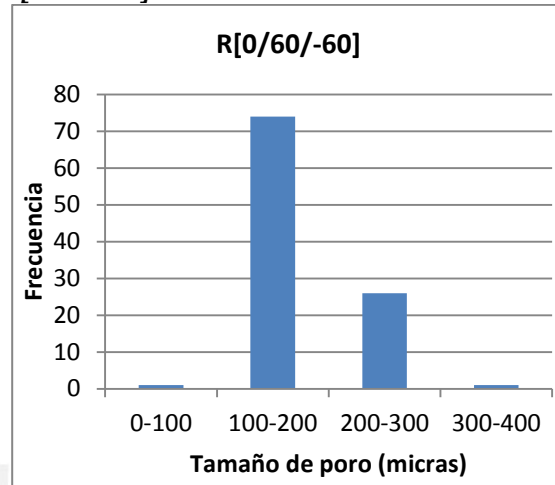
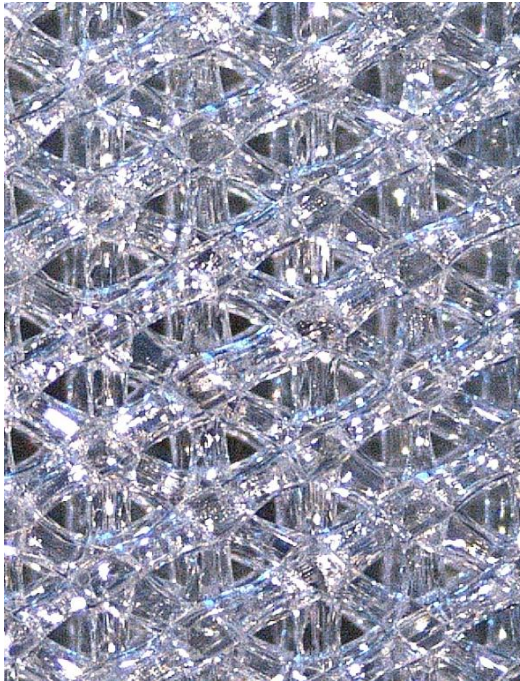
La microscopia estereoscópica permite obtener imágenes magnificadas de la superficie de los armazones. Gracias a ello se puede observar la morfología y así poder cuantificar sus características como tamaño de poros, frecuencias tamaño máximo, tamaño mínimo, etc. La cuantificación del tamaño de poro se realizó de manera indirecta analizando las imágenes obtenidas. Las áreas de los poros fueron medidas utilizando un software de análisis de imágenes “ImageJ” las cuales fueron asumidas como circunferenciales para poder calcular su diámetro equivalente. El diámetro equivalente calculado fue la medida utilizada para realizar los análisis estadísticos requeridos en los estudios. A continuación se muestran las imágenes que representan la morfología obtenidas de las diferentes direcciones y patrones de impresión de los armazones, además de su grafica de frecuencias para sus diferentes tamaños de poros

Rectilíneo [0/90]



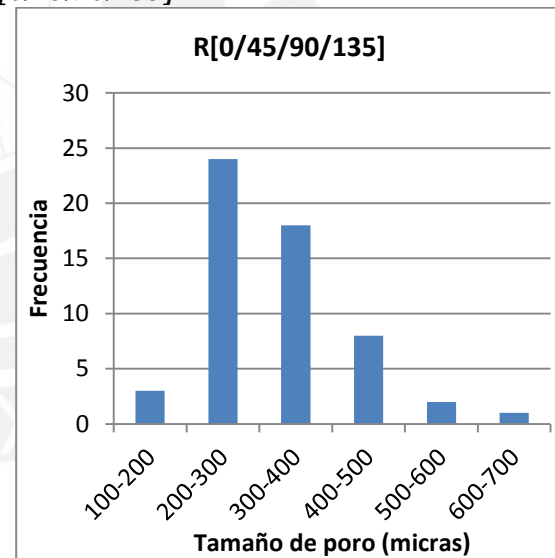
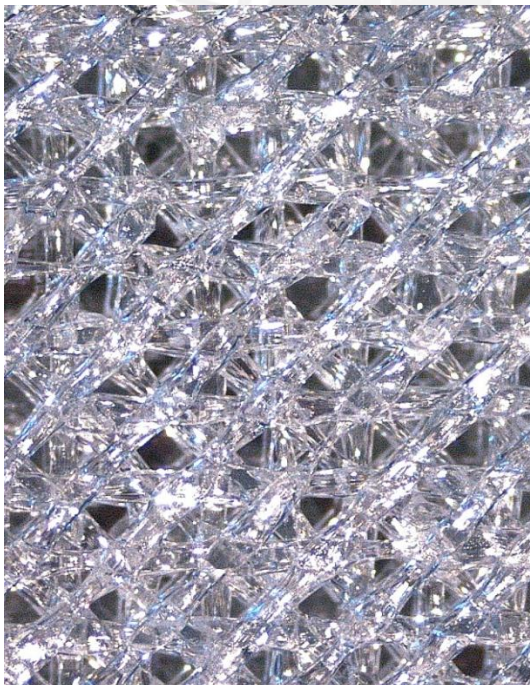
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 469 | 353 | 417 \pm 23 |

Rectilíneo [0/60/-60]



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 307 | 94 | 176 \pm 41 |

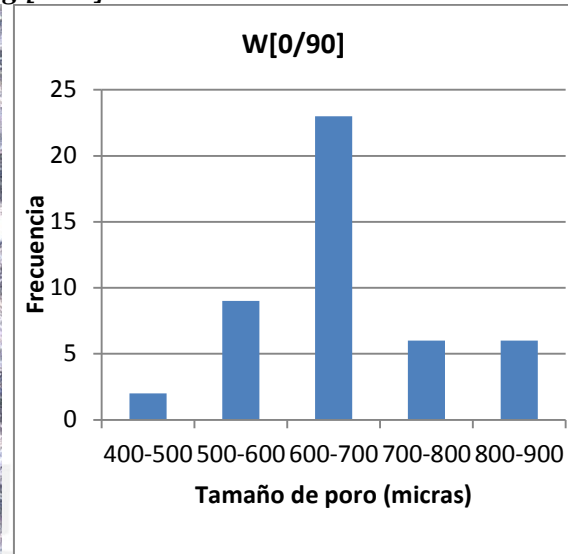
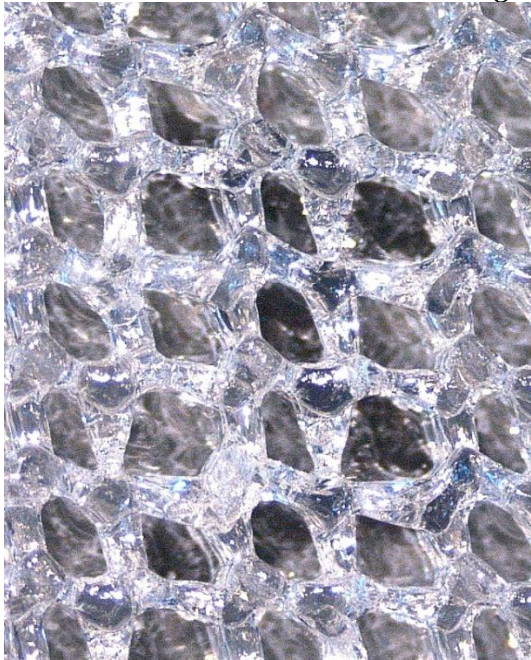
Rectilíneo [0/45/90/135]



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 638 | 171 | 327 \pm 97 |

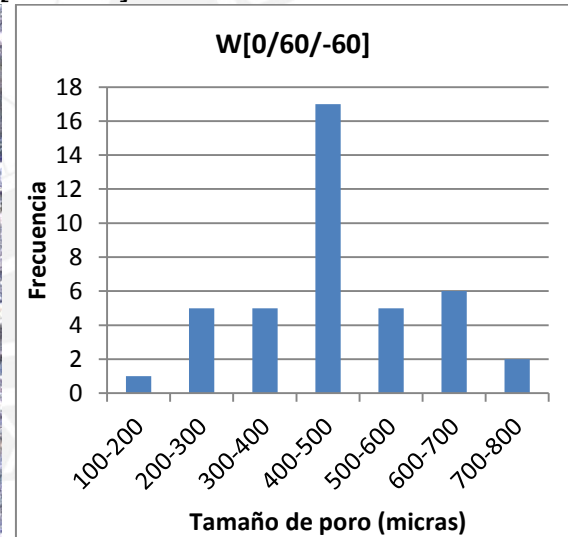
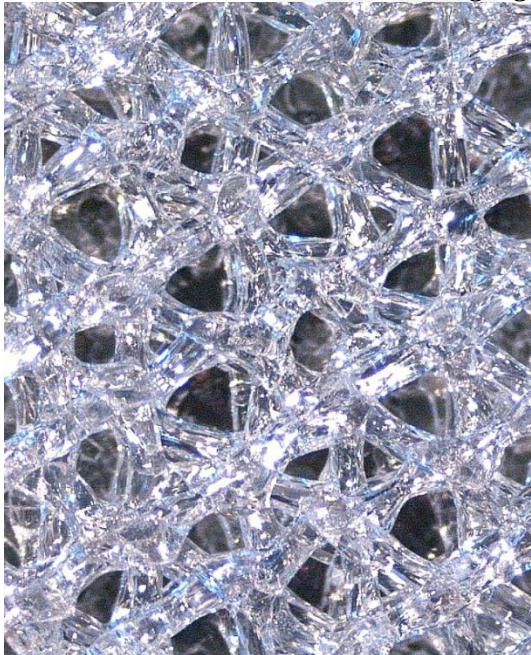
En las figuras anteriores se observan diferentes morfologías para los poros obtenidos con formas de cuadrados, triángulos e irregulares para las direcciones de impresión [0/90],[0/60/-60] y [0/45/90/135] respectivamente. Así como también los tamaños de poros en donde se alcanza un mínimo de 176 μm para la dirección [0/60/-60].

Zigzag [0/90]



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 935 | 434 | 675 \pm 112 |

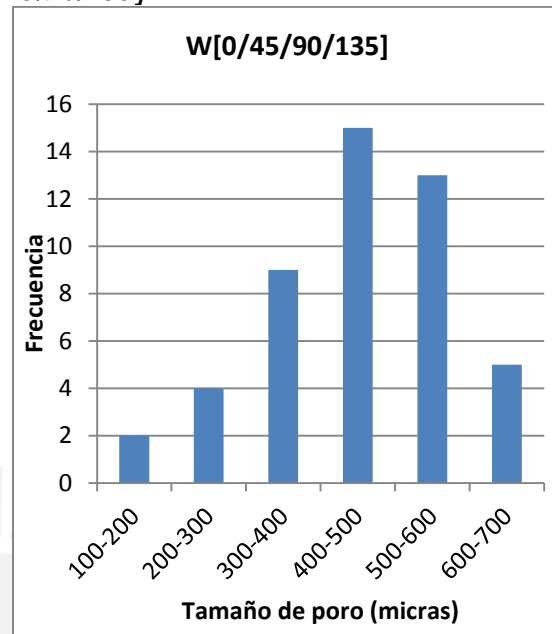
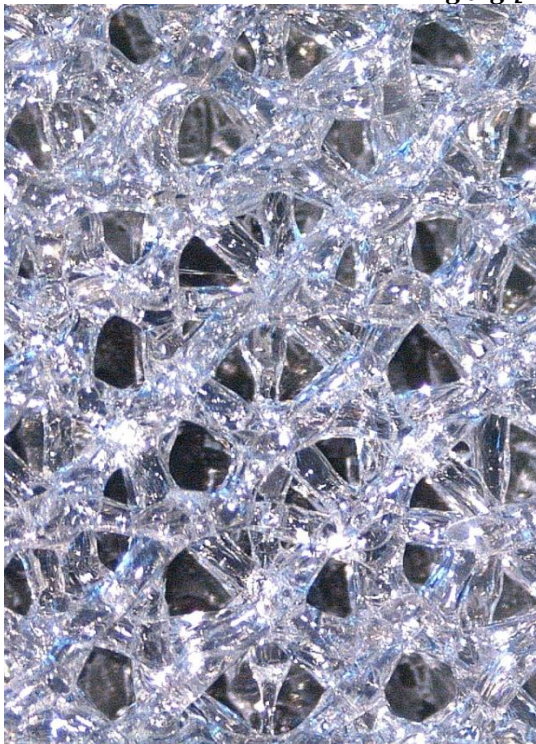
Zigzag [0/60/-60]



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 734 | 195 | 461 \pm 131 |

Para los patrones zigzag se observa una gran variación de la forma de los poros en las diferentes direcciones de impresión, donde las mismas pierden alguna forma regular. Los tamaños de poros también varían aumentando desde 417 a 675 micras para la dirección [0/90] desde 176 a 461 micras para [0/60/-60] y 327 a 454 micras para [0/45/90/135]. Así como también su dispersión de tamaños en toda la estructura.

Zigzag [0/45/90/135]



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 699 | 175 | 454 \pm 125 |

3.4.3 Ensayo de porosidad

Para el ensayo de porosidad se utilizaron las probetas de compresión que fueron previamente medidas y pesadas. Se escogieron estas probetas en vez de las de tracción porque poseen un volumen mayor, el cual sería más representativo para este tipo de mediciones. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.21**

Tabla 3.21: Resultados del ensayo de porosidad.

| R [0/90] | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso g | Diámetro mm | Largo mm | Volumen cm ³ | Densidad g/cm ³ | Peso T g | Peso/peso T | Porosidad |
| 1 | 1.42 | 12.17 | 25.29 | 2.94 | 1.24 | 3.65 | 39% | 61% |
| 2 | 1.42 | 12.12 | 25.36 | 2.93 | 1.24 | 3.63 | 39% | 61% |
| 3 | 1.42 | 12.13 | 25.30 | 2.92 | 1.24 | 3.63 | 39% | 61% |
| 4 | 1.42 | 12.26 | 25.28 | 2.98 | 1.24 | 3.70 | 38% | 62% |
| 5 | 1.43 | 12.15 | 25.34 | 2.94 | 1.24 | 3.64 | 39% | 61% |
| Promedio | | | | | | | | 61% |

| R [0/60/-60] | | | | | | | | |
|--------------|------|----------|-------|-----------------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso | Diámetro | Largo | Volumen | Densidad | Peso T | Peso/peso T | Porosidad |
| | g | mm | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | | |
| 1 | 1.31 | 12.15 | 22.56 | 2.61 | 1.24 | 3.24 | 40% | 60% |
| 2 | 1.40 | 12.30 | 25.34 | 3.01 | 1.24 | 3.73 | 38% | 62% |
| 3 | 1.34 | 12.30 | 25.34 | 3.01 | 1.24 | 3.73 | 36% | 64% |
| 4 | 1.43 | 12.10 | 25.35 | 2.92 | 1.24 | 3.62 | 39% | 61% |
| 5 | 1.42 | 12.22 | 25.41 | 2.98 | 1.24 | 3.70 | 38% | 62% |
| | | | | | | | Promedio | 62% |

| R [0/45/90/135] | | | | | | | | |
|-----------------|------|----------|-------|-----------------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso | Diámetro | Largo | Volumen | Densidad | Peso T | Peso/peso T | Porosidad |
| | g | mm | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | | |
| 1 | 1.32 | 12.25 | 25.25 | 2.98 | 1.24 | 3.69 | 36% | 64% |
| 2 | 1.37 | 12.18 | 25.23 | 2.94 | 1.24 | 3.65 | 37% | 63% |
| 3 | 1.36 | 12.15 | 25.21 | 2.92 | 1.24 | 3.63 | 38% | 62% |
| 4 | 1.37 | 12.18 | 25.24 | 2.94 | 1.24 | 3.65 | 38% | 62% |
| 5 | 1.36 | 12.26 | 25.21 | 2.97 | 1.24 | 3.69 | 37% | 63% |
| | | | | | | | Promedio | 63% |

| W [0/90] | | | | | | | | |
|----------|------|----------|-------|-----------------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso | Diámetro | Largo | Volumen | Densidad | Peso T | Peso/peso T | Porosidad |
| | g | mm | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | | |
| 1 | 1.53 | 11.89 | 25.11 | 2.79 | 1.24 | 3.46 | 44% | 56% |
| 2 | 1.48 | 11.96 | 25.16 | 2.83 | 1.24 | 3.50 | 42% | 58% |
| 3 | 1.56 | 11.99 | 25.19 | 2.84 | 1.24 | 3.53 | 44% | 56% |
| 4 | 1.60 | 11.98 | 25.12 | 2.83 | 1.24 | 3.51 | 46% | 54% |
| 5 | 1.51 | 11.97 | 25.20 | 2.84 | 1.24 | 3.52 | 43% | 57% |
| | | | | | | | Promedio | 56% |

| W [0/60/-60] | | | | | | | | |
|--------------|------|----------|-------|-----------------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso | Diámetro | Largo | Volumen | Densidad | Peso T | Peso/peso T | Porosidad |
| | g | mm | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | | |
| 1 | 1.55 | 12.13 | 25.02 | 2.89 | 1.24 | 3.59 | 43% | 57% |
| 2 | 1.55 | 12.17 | 25.04 | 2.91 | 1.24 | 3.61 | 43% | 57% |
| 3 | 1.54 | 12.13 | 25.10 | 2.90 | 1.24 | 3.60 | 43% | 57% |
| 4 | 1.53 | 12.09 | 24.94 | 2.86 | 1.24 | 3.55 | 43% | 57% |
| 5 | 1.55 | 12.15 | 25.07 | 2.91 | 1.24 | 3.60 | 43% | 57% |
| | | | | | | | Promedio | 57% |

| W [0/45/90/135] | | | | | | | | |
|------------------|------|----------|-------|-----------------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso | Diámetro | Largo | Volumen | Densidad | Peso T | Peso/peso T | Porosidad |
| | g | mm | mm | cm ³ | g/cm ³ | g | | |
| 1 | 1.55 | 12.15 | 25.12 | 2.91 | 1.24 | 3.61 | 43% | 57% |
| 2 | 1.52 | 12.13 | 25.02 | 2.89 | 1.24 | 3.59 | 42% | 58% |
| 3 | 1.55 | 12.08 | 25.00 | 2.87 | 1.24 | 3.55 | 44% | 56% |
| 4 | 1.52 | 12.15 | 24.96 | 2.89 | 1.24 | 3.59 | 42% | 58% |
| 5 | 1.55 | 12.19 | 25.08 | 2.93 | 1.24 | 3.63 | 43% | 57% |
| | | | | | | | Promedio | 57% |

De la **Tabla 3.21** no se aprecia gran variación entre las muestras del mismo grupo, esto es debido a la gran precisión que posee la impresora 3D para poder repetir las medidas de las probetas. Además se encuentra que las direcciones impresas con el patrón Rectilíneo poseen variaciones de 1 a 2% lo cual no es mucho por lo que podría considerarse constante. Así mismo para el grupo fabricado utilizando el patrón zigzag sus porosidades no muestran gran variación rondando entre los 56-57%.

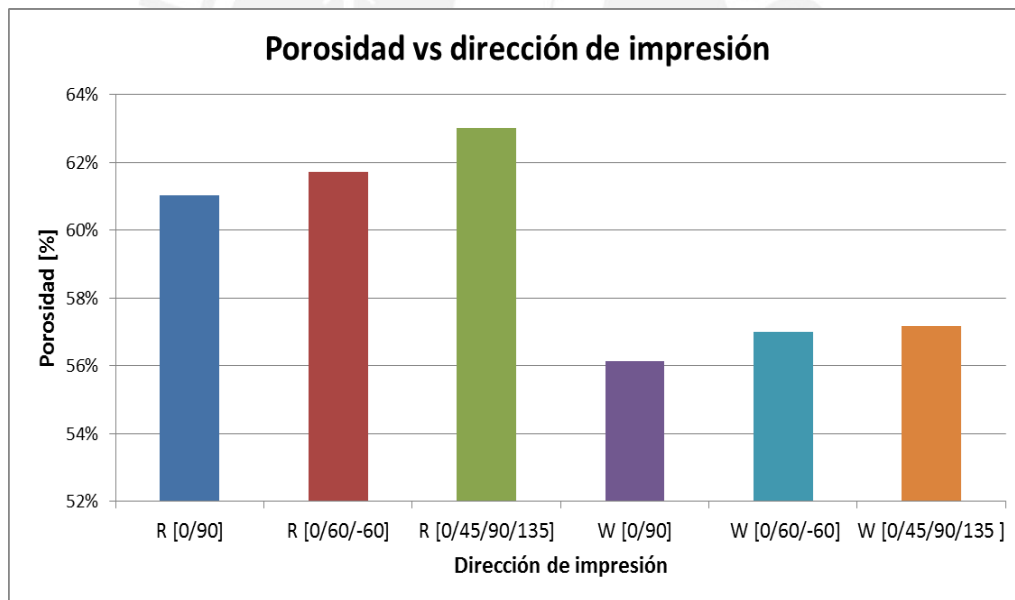


Figura 3.34: Porosidad vs dirección de impresión

De la Figura 3.34 se aprecia mejor la diferencia de porosidad entre las direcciones y los patrones de impresión, esta diferencia entre las direcciones es por la cantidad de cambio de las direcciones de impresión, pues mientras estas aumenten su variedad las cavidades y probabilidad de las discontinuidades aumenta. Ahora la diferencia de porosidad entre los patrones es debido a que uno es más desordenado que el otro, para las rectilíneas las líneas de impresión son mucho más continuas y ordenadas lo que

conlleva a obtener una estructura levemente más porosa que la de zigzag que posee un desorden en su estructura así como también la vibración que origina su uso la que también contribuye al desorden y disminución de su porosidad.

3.4.4 Ensayo de degradación

En este ensayo se evalúa el comportamiento de armazón en un ambiente alcalino de rápida degradación para polímeros. Normalmente para ensayos in-vitro se utilizan soluciones SBF (*Simulated Body Fluid*) pero estas toman mucho tiempo antes de poder reportarse cambios significativos en probetas de PLA (8 meses) [Huang, 2014].

Las muestras fueron sumergidas en una solución de 0,1 NaOH, donde la relación entre la masa de la solución y el de la probeta debe ser 10 para uniformizar las condiciones del ensayo indistintamente de la forma o tamaño de la probeta.

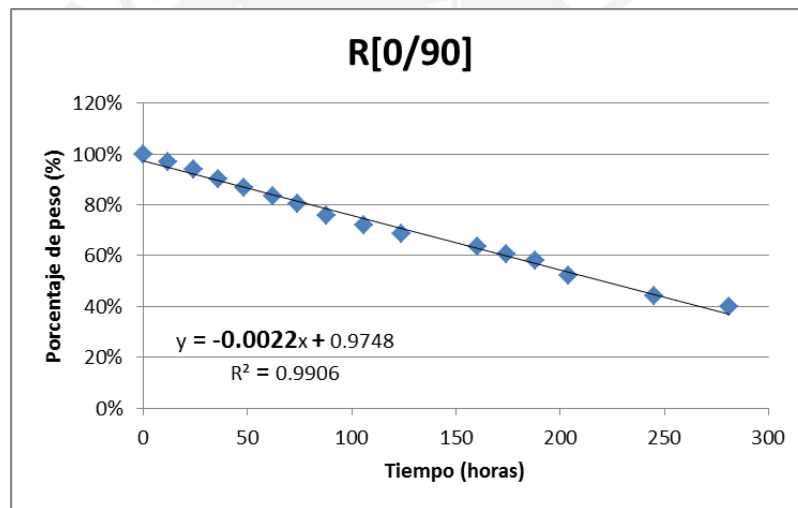


Figura 3.35: Resultado para la dirección R[0/90]

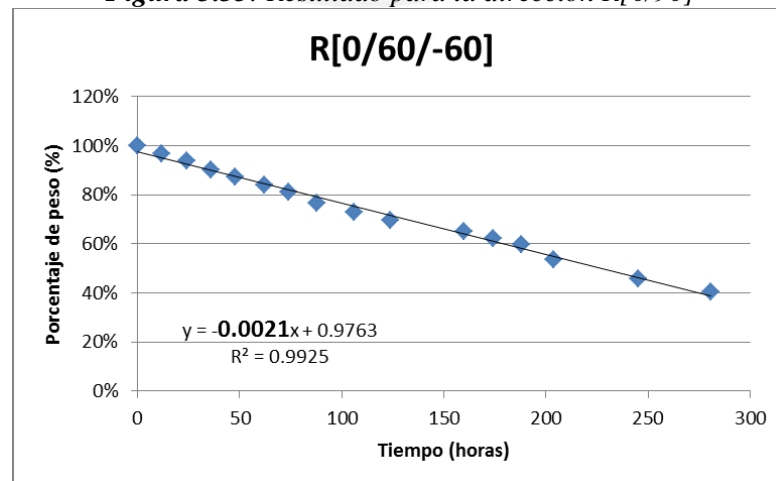


Figura 3.36: Resultado para la dirección R[0/60/-60]

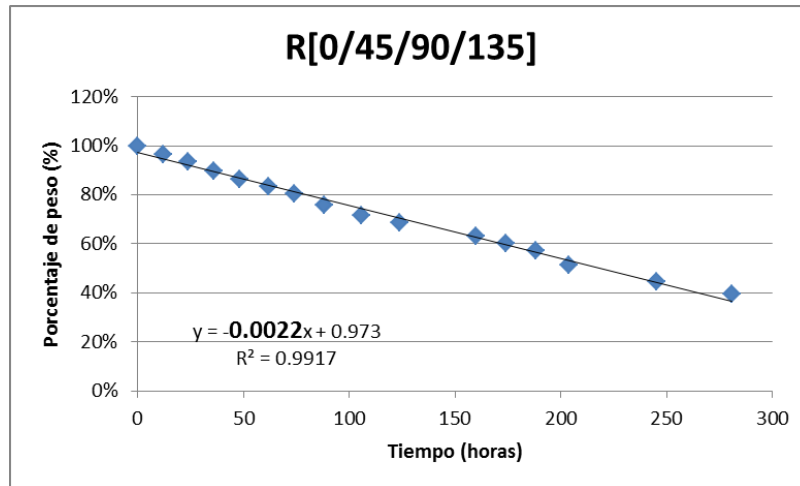


Figura 3.37: Resultado para la dirección R[0/45/90/135]

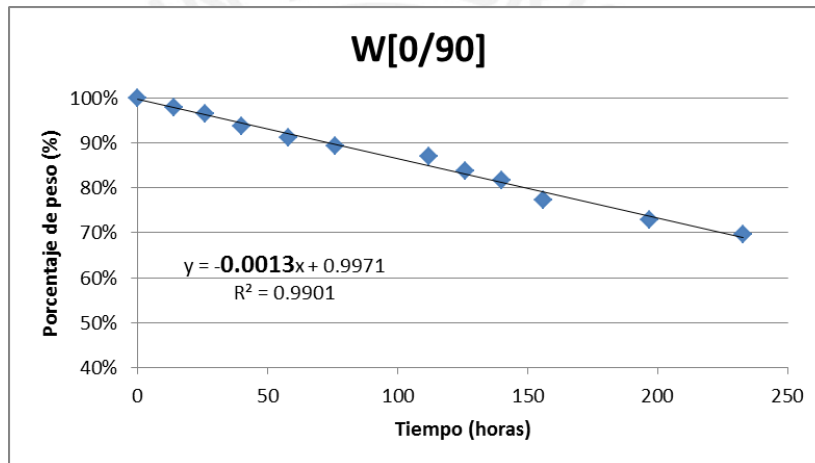


Figura 3.38: Resultado para la dirección W[0/90]

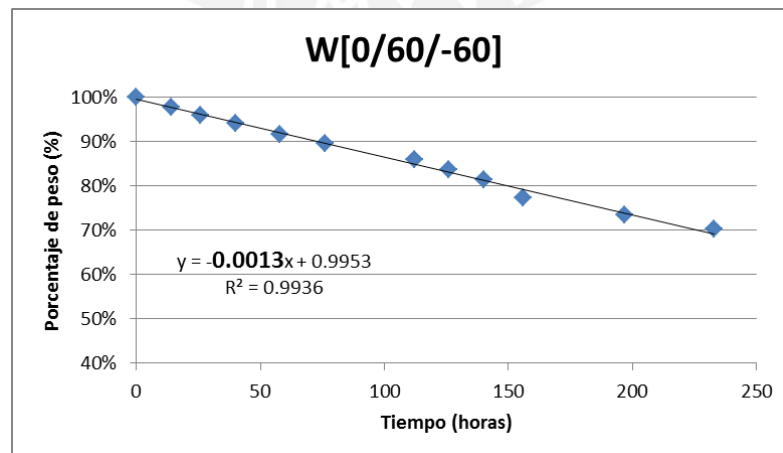


Figura 3.39: Resultado para la dirección W[0/60/-60]

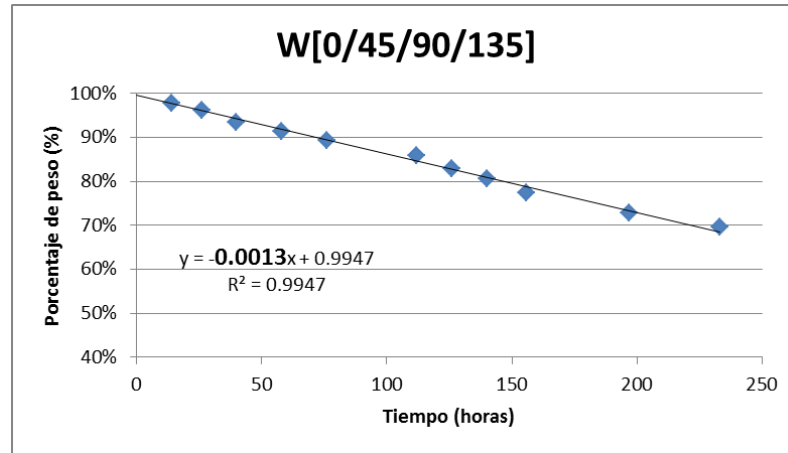


Figura 3.40: Resultado para la dirección R[0/45/90/135]

De las Figura 3.35 a la Figura 3.40 se observan las líneas de tendencia de los ensayos de degradación para cada tipo de probeta (dirección y patrón) las cuales corresponden a una regresión del tipo lineal.

Estos tipos de regresiones son coincidentes para todas las muestras, lo cual significa que la pérdida de peso es uniforme en el tiempo. Aproximadamente para 150 horas se observa una gran variación de peso, esto es debido a que para ese tiempo de degradación las probetas empezaron a perder fracciones de tamaño considerable las cuales originan variaciones de peso muy diferenciadas de las anteriores.

A continuación se mostrara el cuadro resumen de los resultados del ensayo de degradación.

Tabla 3.22: Resumen del ensayo de degradación para PLA.

| Patrón | Dirección de impresión | Pérdida de peso inicial (%) | Pendiente lineal (% /hora) | Pérdida de peso (%/día) |
|------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Rectilíneo | [0/90] | 3,14 | 0.0022 | 5.28% |
| | [0/60/-60] | 3,14 | 0.0021 | 5.04% |
| | [0/45/90/135] | 3,38 | 0.0022 | 5.28% |
| Zigzag (W) | [0/90] | 2,16 | 0.0013 | 3.12% |
| | [0/60/-60] | 2,28 | 0.0013 | 3.12% |
| | [0/45/90/135] | 2,34 | 0.0013 | 3.12% |

Se observa en la Tabla 3.22 que las impresiones con patrón rectilínea una pérdida de peso inicial similar para las direcciones de impresión [0/90] y [0/60/-60] (3,14%), a diferencia de la dirección de impresión [0/45/90/135]. Para estas direcciones de impresión se obtiene la misma velocidad de degradación que ronda al valor de 5%/día

lo cual indica que la velocidad de degradación del armazón no tiene dependencia de la dirección de impresión. Por otro lado para los patrones Zigzag de impresión se observa una pérdida de peso inicial alrededor de 2,28% y una velocidad de degradación de 3,12%, los cuales son menores respecto al patrón de impresión Zigzag en 40% menos aproximadamente. Se puede concluir que la velocidad de degradación está muy influenciada por el patrón de impresión que se utilice a comparación de las direcciones que no proporcionan mucha diferencia. Las probetas en aproximadamente 60% de su peso restante empezaron a mostrar fracturas de tipo frágil (**Figura 3.41**) en dirección paralela a los poros (**Figura 3.42**), esto es característico por el debilitamiento estructural al adelgazarse las líneas de impresión.



Figura 3.41: Probetas de PLA fracturándose de manera frágil.

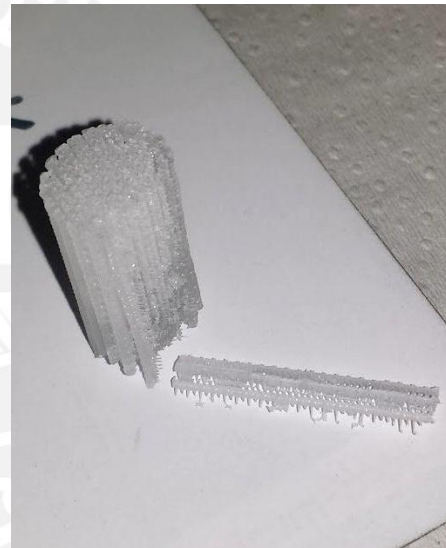


Figura 3.42: Probeta de compresión fracturada en dirección longitudinal

3.5 CARACTERIZACIÓN DE ARMAZONES FABRICADOS CON MATERIAL COMPUESTO

3.5.1 Ensayo de tracción

Siguiendo los mismos procedimientos empleados para los ensayos de tracción del estudio preliminar se ensayaron las probetas de tracción fabricadas utilizando filamentos hechos a partir de material compuesto de PLA y PEG.

La dirección de impresión [0/45/90/135] con el patrón Zigzag, fue seleccionada para evaluar su comportamiento, al ser fabricada con filamentos de material compuesto.

Los parámetros de impresión se mantuvieron a excepción de la temperatura de impresión (boquilla). Se observó durante la fabricación de las probetas que utilizando una temperatura de 210°C (la cual se utilizó durante todo el presente trabajo) el material extruido por la impresora empezaba a presentar ligeras burbujas lo cual dejaba indicios de la baja consistencia de la estructura fabricada. Por tal motivo la temperatura se redujo a 200°C de tal manera que se pudo conseguir nuevamente la consistencia de impresión mostrada en las anteriores probetas fabricadas. A continuación se muestra la **Tabla 3.23** los datos de las probetas los resultados obtenidos en el ensayo de tracción.

Tabla 3.23: Resultados del ensayo de tracción para diferentes composiciones de PEG

| W[0/90] | | | | |
|----------------|----------------|---------------|----------|-------|
| %PEG | σ [MPa] | s[σ] | K [N/mm] | s[K] |
| 5 | 5.1 | 0.7 | 437.3 | 71.5 |
| 10 | 3.7 | 0.2 | 274.9 | 1.2 |
| 20 | 3.7 | 0.2 | 211.7 | 2.4 |
| 30 | 3.8 | 0.1 | 331.9 | 4.8 |
| W[0/60/-60] | | | | |
| %PEG | σ [MPa] | s[σ] | K [N/mm] | s[K] |
| 5 | 6.40 | 0.06 | 507.09 | 90.29 |
| 10 | 3.68 | 0.40 | 256.10 | 4.05 |
| 20 | 4.38 | 0.16 | 234.13 | 13.51 |
| 30 | 4.08 | 0.16 | 235.38 | 0.24 |
| W[0/45/90/135] | | | | |
| %PEG | σ [MPa] | s[σ] | K [N/mm] | s[K] |
| 5 | 7.22 | 0.4 | 420.7 | 48.2 |
| 10 | 6.26 | 0.19 | 237.3 | 18.4 |
| 20 | 6.14 | 0.38 | 265.7 | 19 |
| 30 | 5.99 | 0.66 | 258.3 | 18.5 |

%PEG: Porcentaje de PEG / σ :Esfuerzo máximo a la tracción/ K: Rigidez a la compresión s: desviación estándar

En la **Tabla 3.23** se observa que la resistencia a la tracción de las probetas disminuye conforme se incrementa el contenido de PEG. La disminución, así como en los filamentos, ocurre de manera rápida, desde una probeta hecha de PLA puro (10,48 MPa) esta disminuye drásticamente a 7,22 MPa agregando solo 5% de PEG para la dirección [0/45/90/135]. Para las demás proporciones de PEG esta disminuye de manera menos drástica llegando hasta 6,9 MPa para un contenido de 30% de PEG

[0/45/90/135]. Esta misma tendencia se registra para las demás direcciones de impresión pero con mayores disminuciones de resistencia y rigidez.

En la Figura 3.43 se puede observar mejor la tendencia de la disminución de la resistencia explicada en el párrafo anterior. En la **Figura 3.44** se observa también la disminución gradual del módulo de rigidez de las probetas compuestas observándose una valor mínimo para el compuesto con 10% de PEG (237,2 N/mm)

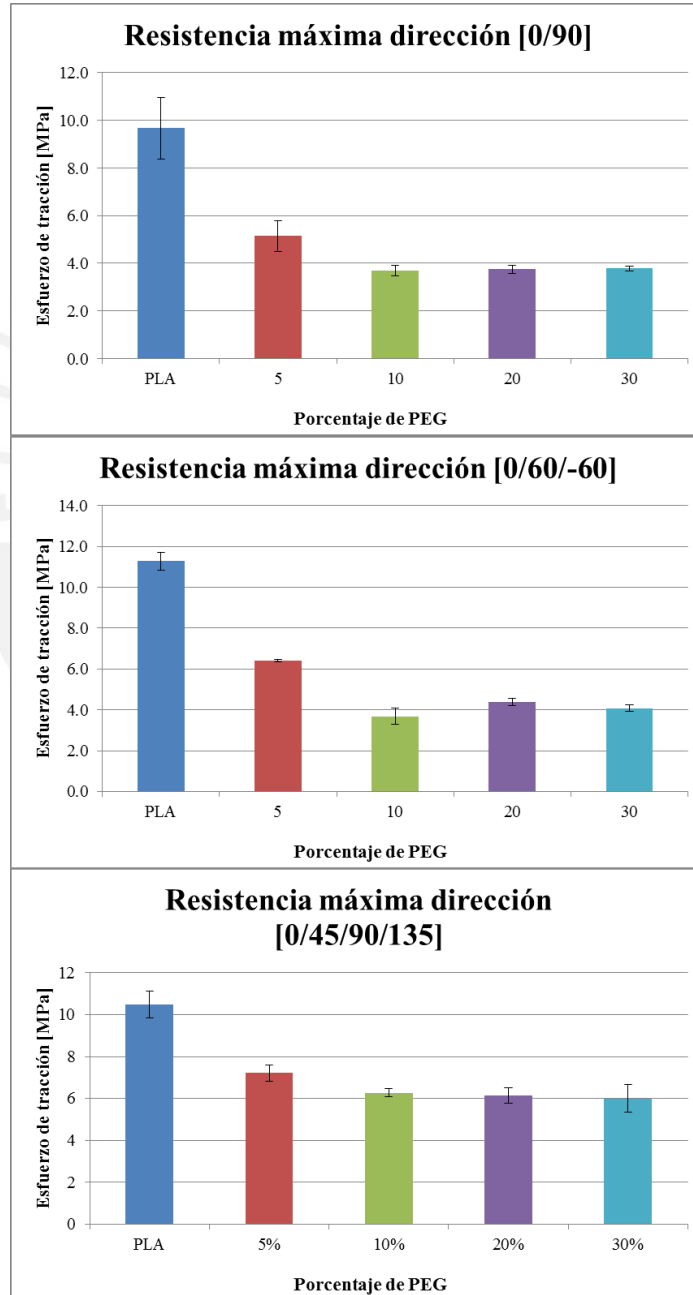


Figura 3.43: Resistencia a la tracción de las mezclas poliméricas para la dirección [0/45/90/135]

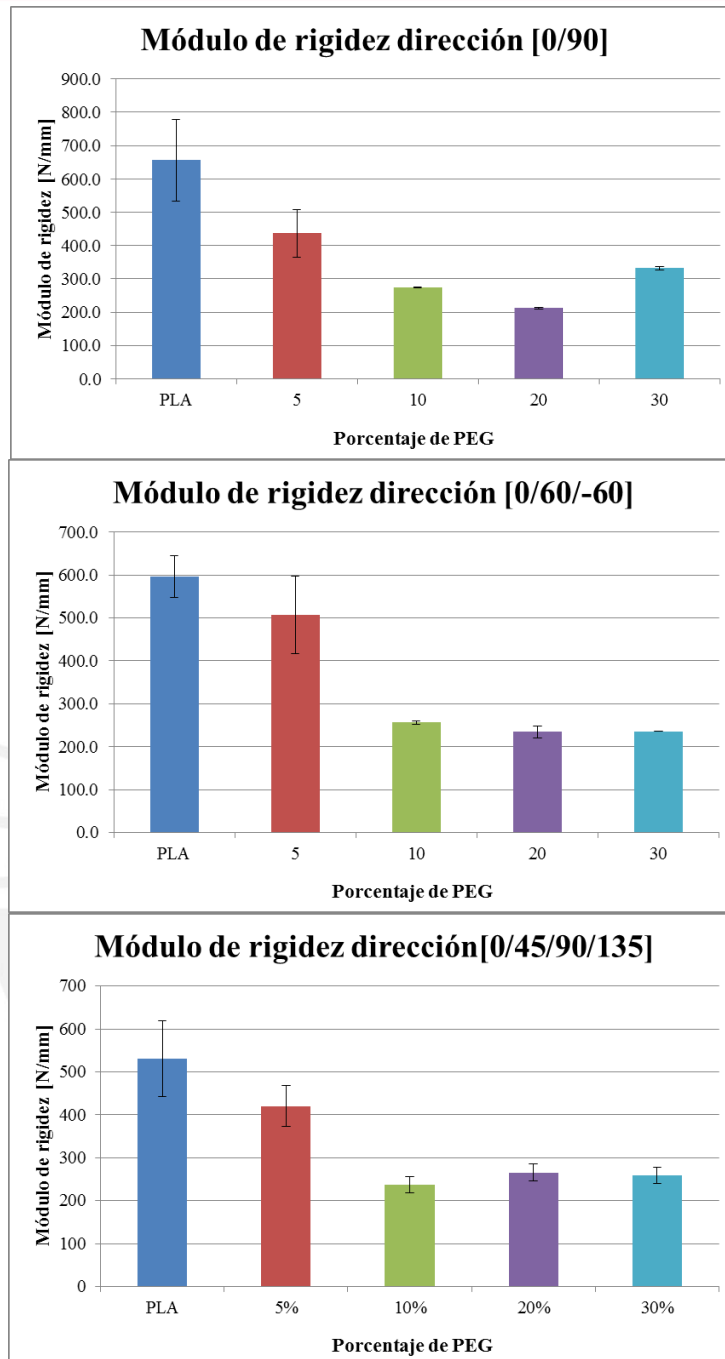


Figura 3.44: Módulo de rigidez a la tensión de los armazones fabricados con las mezclas poliméricas

3.5.2 Ensayo de compresión

Similar a los ensayos aplicados a los materiales de puro PLA se realizaron los ensayos de compresión a las mezclas poliméricas. La velocidad de ensayo se mantuvo a 1,3 mm/min.

Tabla 3.24: Resultados del ensayo de compresión para las mezclas poliméricas

| W[0/90] | | | | |
|-------------|----------|-------|----------|--------|
| %PEG | Rc [MPa] | s[Rc] | K [N/mm] | s[K] |
| PLA | 15.2 | 1.2 | 2878 | 211.8 |
| 5 | 10.3 | 0.2 | 1806 | 179.9 |
| 10 | 2.8 | 0.6 | 419 | 4.6 |
| 20 | 3.3 | 0.7 | 506 | 123.6 |
| 30 | 1.9 | 0.4 | 386 | 174.2 |
| W[0/60/-60] | | | | |
| %PEG | Rc [MPa] | s[Rc] | K [N/mm] | s[K] |
| PLA | 9.59 | 0.69 | 1862 | 111.88 |
| 5 | 5.82 | 0.10 | 982 | 5.46 |
| 10 | 1.55 | 0.16 | 260 | 57.33 |
| 20 | 2.00 | 0.50 | 389 | 21.35 |
| 30 | 1.21 | 0.26 | 336 | 85.66 |
| W[0/60/-60] | | | | |
| %PEG | Rc [MPa] | s[Rc] | K [N/mm] | s[K] |
| PLA | 8.07 | 0.56 | 1352 | 90.24 |
| 5% | 5.19 | 0.56 | 977 | 144.59 |
| 10% | 4.94 | 0.73 | 944 | 222.71 |
| 20% | 4.82 | 0.27 | 845 | 44.52 |
| 30% | 4.72 | 0.46 | 824 | 60.05 |

Rc: Resistencia a la fluencia compresión/ K: Rigidez a la compresión /s: desviación estándar

De manera análoga al ensayo de tracción se observa una caída brusca en la **Figura 3.45** de la resistencia a la compresión del polímero para una adición de 5% de PEG, desde 8,1 MPa hasta 5,19% para la dirección [0/45/90/135]. Luego para las demás composiciones y direcciones la disminución de resistencia se realiza de manera gradual.

En la **Figura 3.46** se observa la variación del módulo de rigidez con la adición del PEG, aquí no se observa un valor mínimo como el observado en el módulo de rigidez a la tensión de la **Figura 3.44**

Los valores obtenidos en disminución de las propiedades mecánicas concuerdan con la literatura sobre la función del PEG como plastificante del PLA. Esta influencia observada en las propiedades mecánicas va de la mano con el índice de fluidez medido en los ensayos anteriores ya que el polímero se vuelve más fluido.

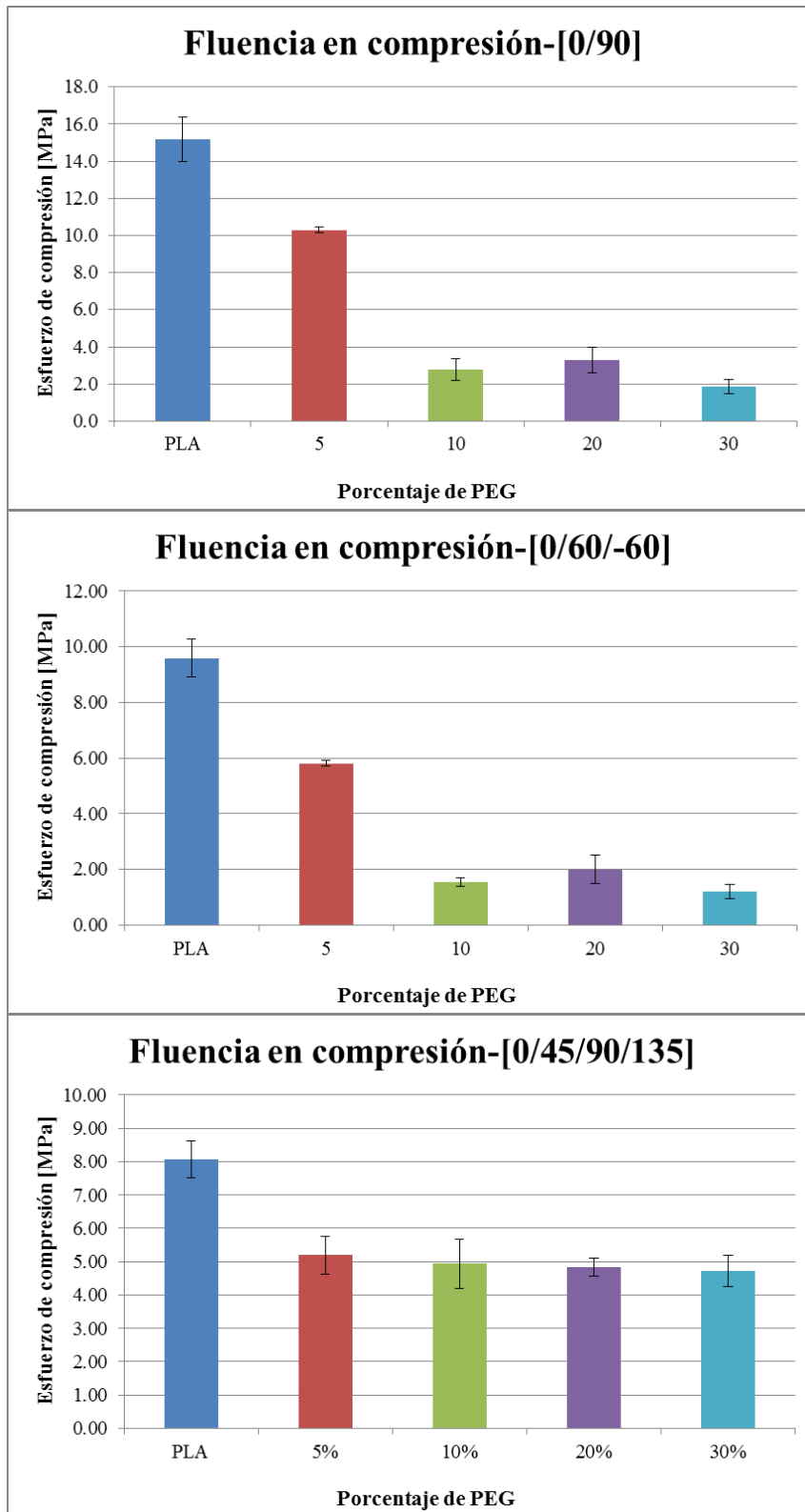


Figura 3.45: Resistencia a la fluencia en compresión del compuesto.

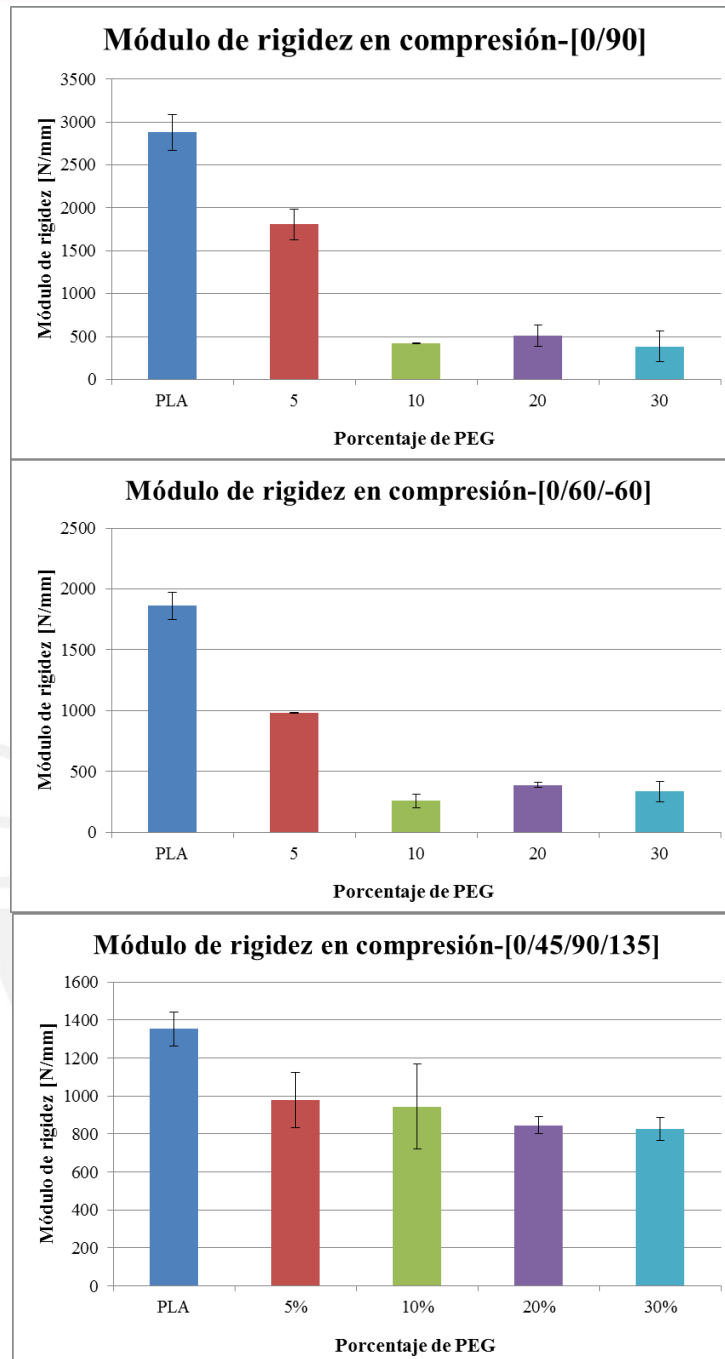


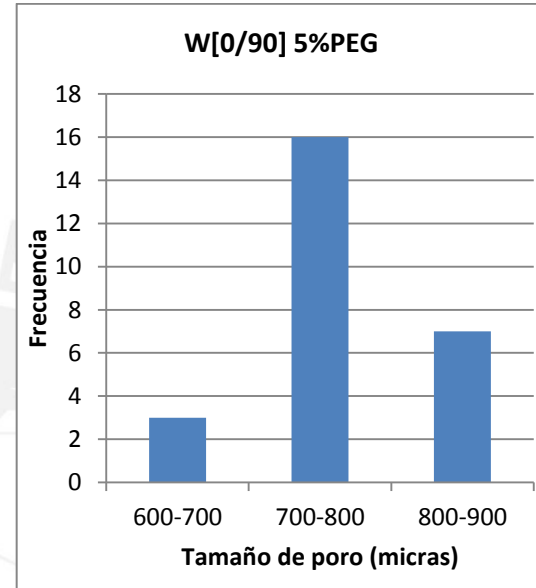
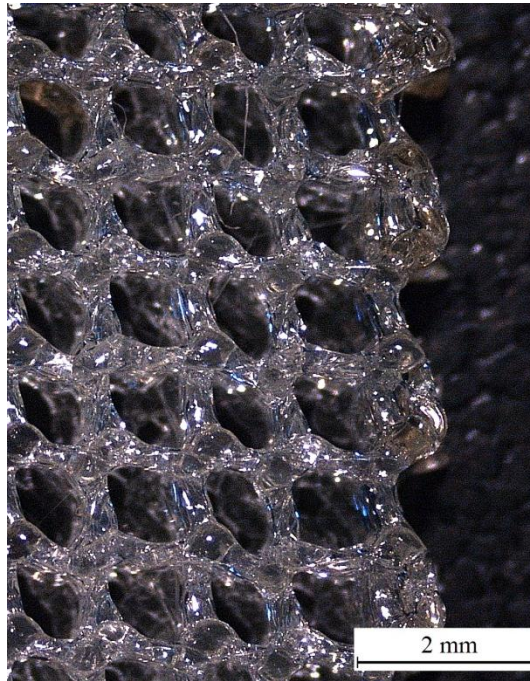
Figura 3.46: *Módulo de rigidez a la compresión para las mezclas poliméricas con PEG*
 Se observa en las figuras 3.45 y 3.46 la variación de las propiedades mecánicas de las direcciones de impresión conforme se agrega PEG. La dirección [0/45/90/135] mostro la más débil resistencia para un porcentaje de 5%de PEG pero la más alta y estable para las composiciones. Esto puede sugerir la utilización de ciertas direcciones para ciertas composiciones con el PEG.

3.5.3 Microscopia estereoscópica y tamaño de poros

La microscopia se realizó los armazones fabricados con la dirección de impresión [0/90], [0/60/-60] y [0/45/90/135] y con patrón Zigzag.

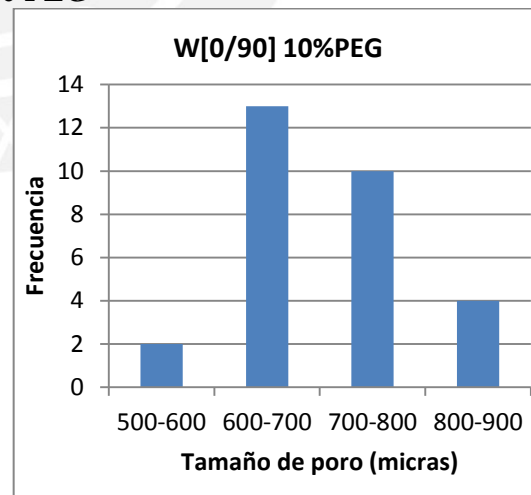
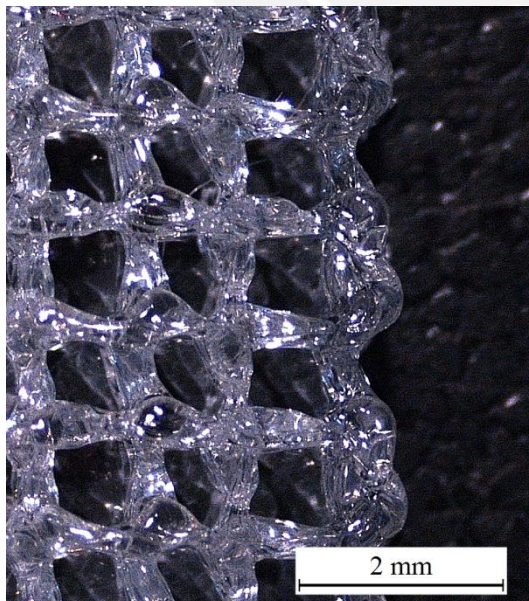
Dirección W[0/90]

5% de PEG



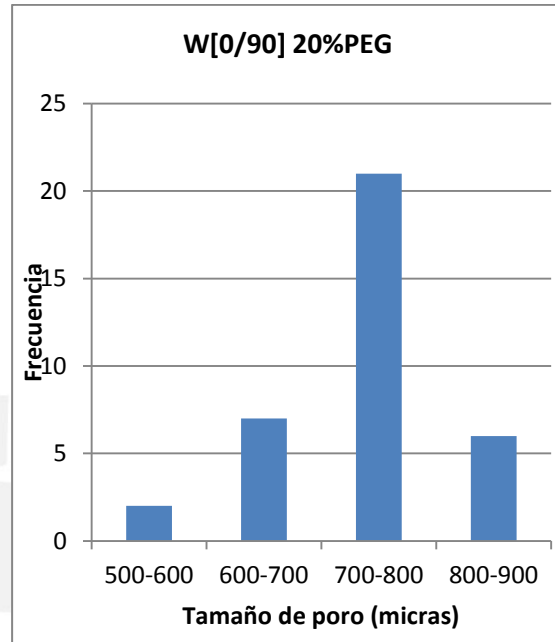
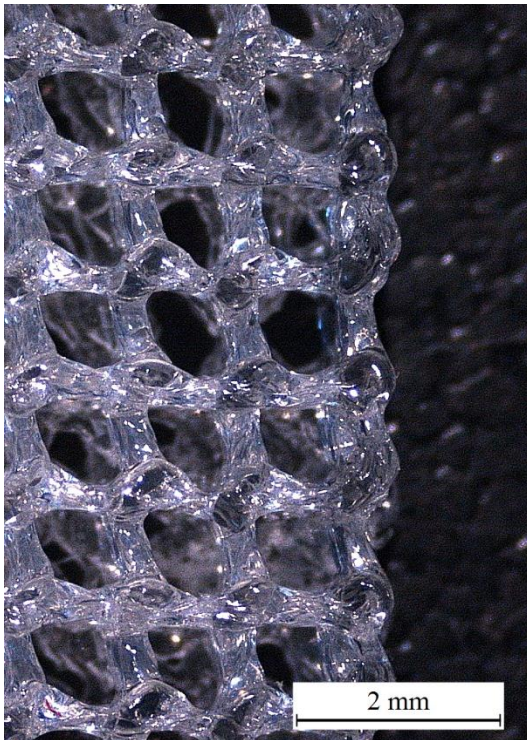
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1167 | 643 | 775 \pm 98 |

10% de PEG



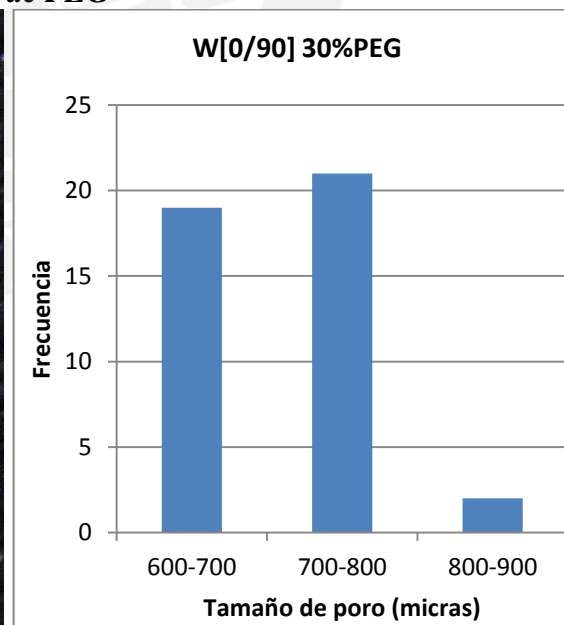
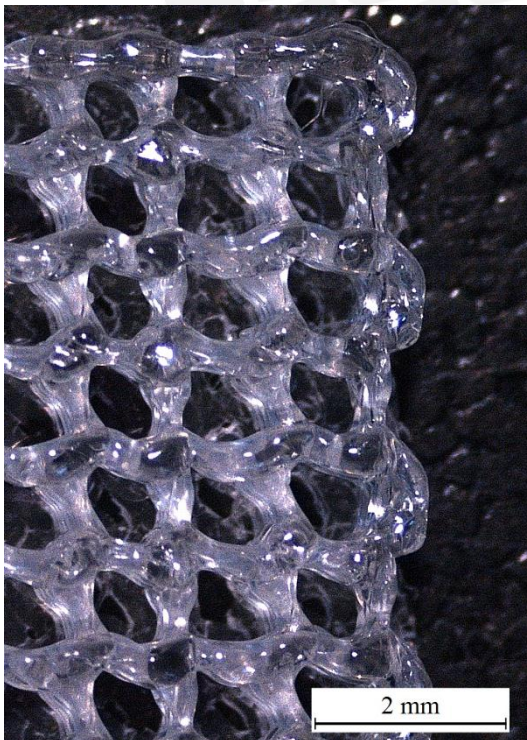
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 917 | 573 | 726 \pm 94 |

20% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 869 | 501 | 730 \pm 76 |

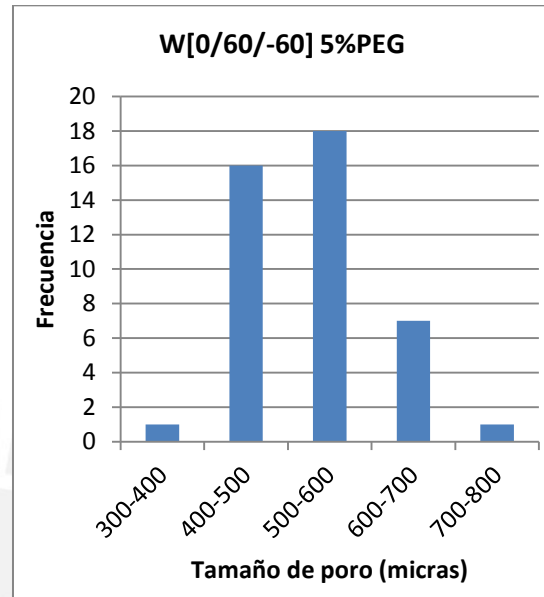
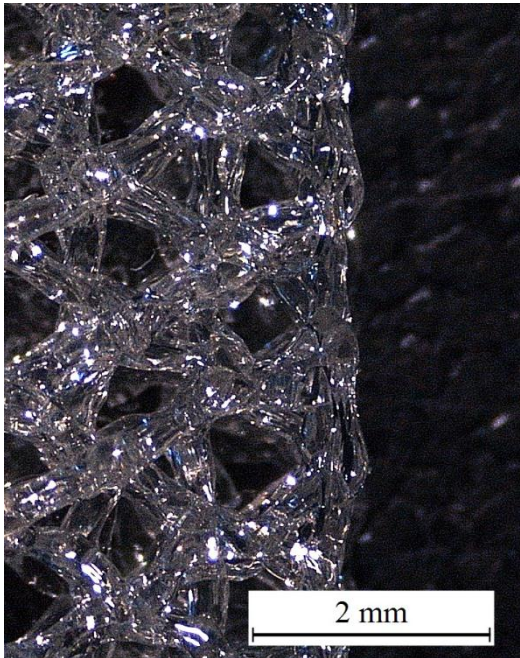
30% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 803 | 626 | 715 \pm 44 |

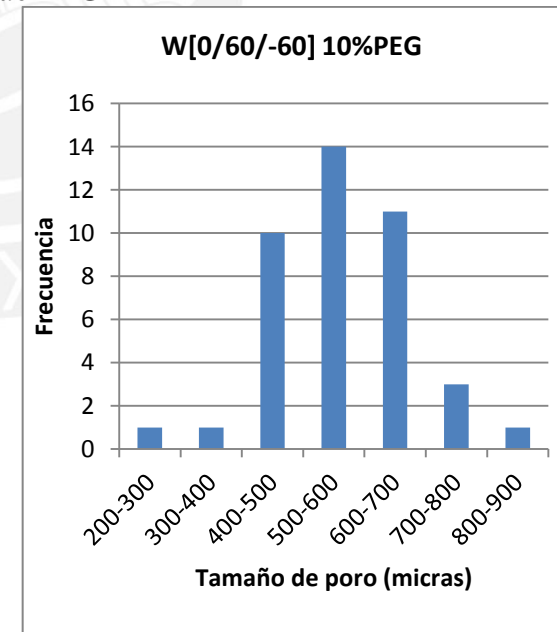
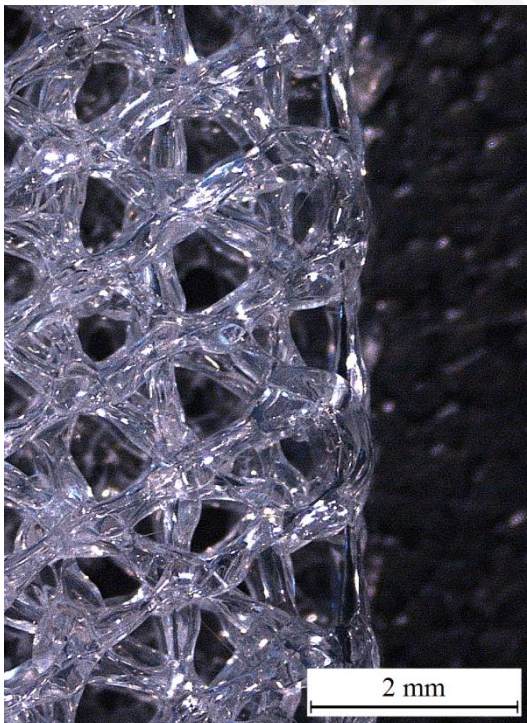
Dirección [0/60/-60]

5% de PEG



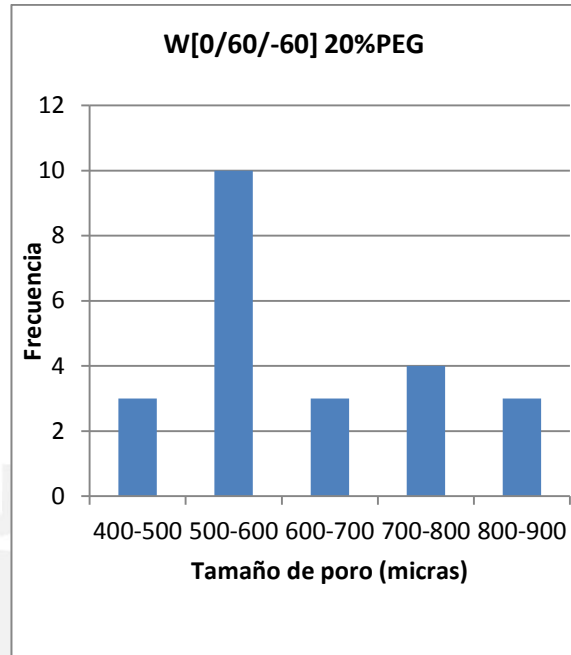
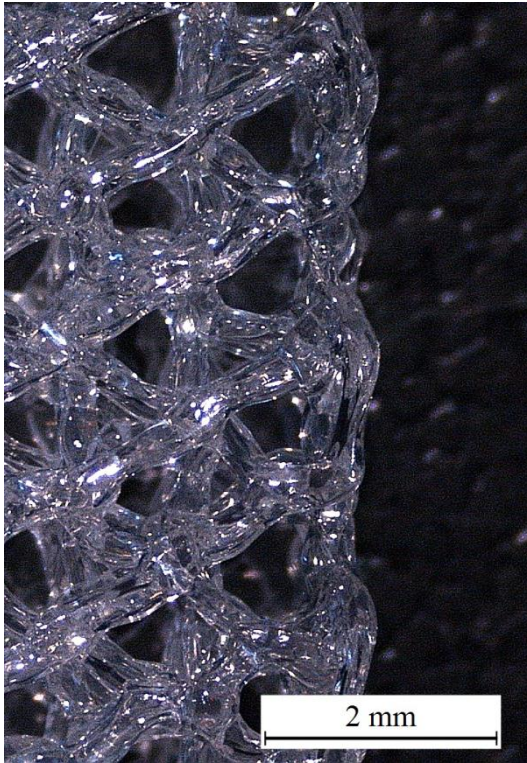
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 791 | 394 | 536 \pm 84 |

10% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1005 | 257 | 580 \pm 123 |

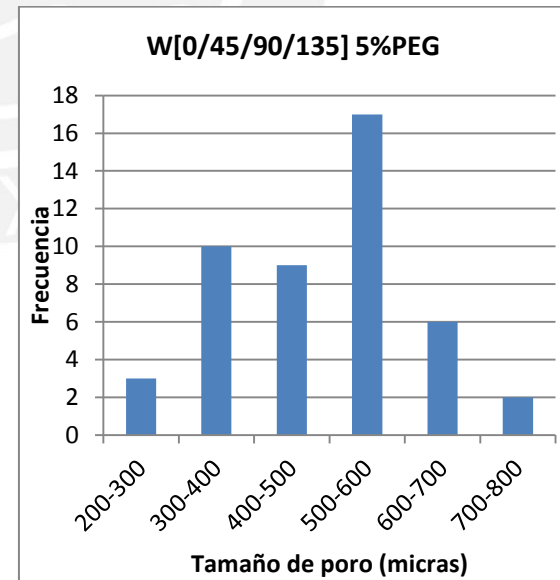
20% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 833 | 407 | 625 \pm 121 |

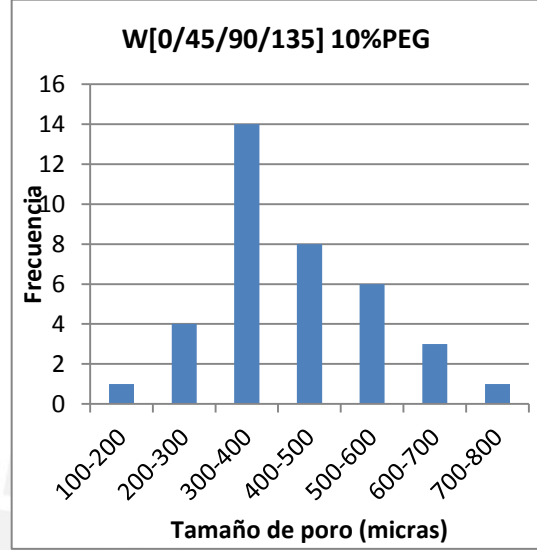
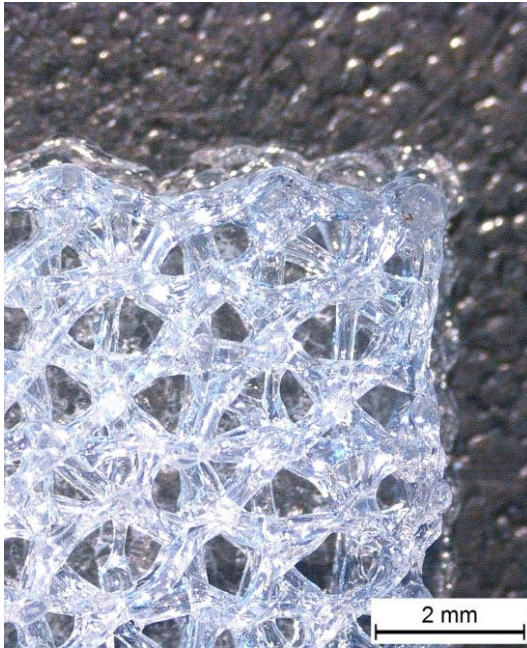
Dirección [0/45/90/135]

5% de PEG



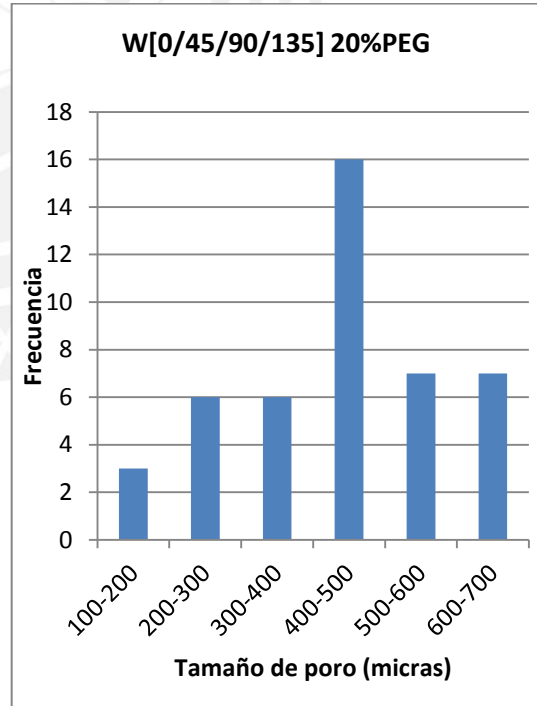
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 791 | 205 | 489 \pm 128 |

10% de PEG



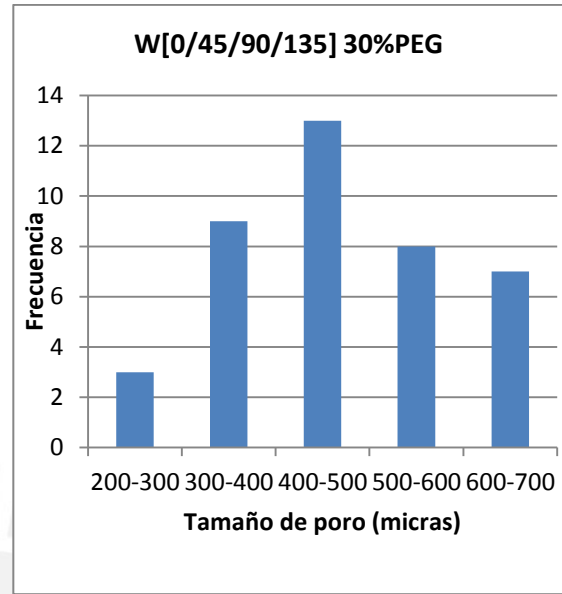
| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 729 | 189 | 424 \pm 126 |

20% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 660 | 147 | 438 \pm 141 |

30% de PEG



| T max(μm) | T min(μm) | T prom(μm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 698 | 214 | 471 \pm 119 |

3.5.4 Ensayo de porosidad

Similarmente a las probetas de PLA puro las probetas de compresión fabricadas con las mezclas poliméricas fueron medidas y pesadas antes de ensayarlas. A continuación en la Tabla 3.25 se muestran los resultados de los ensayos.

Tabla 3.25: resultados generales de la medida de porosidad

| 5% PEG | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso g | Diámetro mm | Largo mm | Volumen cm ³ | Densidad g/cm ³ | Peso T g | Peso/peso T | Porosidad |
| 1 | 1.33 | 12.12 | 25.31 | 2.92 | 1.24 | 3.62 | 37% | 63% |
| 2 | 1.35 | 12.01 | 25.28 | 2.86 | 1.24 | 3.55 | 38% | 62% |
| 3 | 1.31 | 12.05 | 25.28 | 2.88 | 1.24 | 3.58 | 37% | 63% |
| 4 | 1.46 | 12.11 | 25.24 | 2.91 | 1.24 | 3.60 | 40% | 60% |
| 5 | 1.38 | 11.88 | 25.21 | 2.79 | 1.24 | 3.46 | 40% | 60% |
| Promedio | | | | | | | | 62% |

| 10% PEG | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso g | Diámetro mm | Largo mm | Volumen cm ³ | Densidad g/cm ³ | Peso T g | Peso/peso T | Porosidad |
| 1 | 1.44 | 11.96 | 25.12 | 2.82 | 1.24 | 3.50 | 41% | 59% |
| 2 | 1.59 | 11.98 | 25.17 | 2.84 | 1.24 | 3.52 | 45% | 55% |
| 3 | 1.58 | 11.97 | 25.16 | 2.83 | 1.24 | 3.51 | 45% | 55% |
| 4 | 1.48 | 12.06 | 25.15 | 2.87 | 1.24 | 3.56 | 41% | 59% |
| 5 | 1.53 | 11.94 | 25.15 | 2.82 | 1.24 | 3.49 | 44% | 56% |
| Promedio | | | | | | | | 57% |

Continuación Tabla 3.25

| 20% PEG | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso g | Diámetro mm | Largo mm | Volumen cm ³ | Densidad g/cm ³ | Peso T g | Peso/peso T | Porosidad |
| 1 | 1.50 | 12.05 | 25.08 | 2.86 | 1.24 | 3.55 | 42% | 58% |
| 2 | 1.53 | 12.13 | 25.10 | 2.90 | 1.24 | 3.59 | 42% | 58% |
| 3 | 1.53 | 12.09 | 25.10 | 2.88 | 1.24 | 3.58 | 43% | 57% |
| 4 | 1.51 | 11.96 | 25.07 | 2.81 | 1.24 | 3.49 | 43% | 57% |
| 5 | 1.52 | 12.02 | 25.08 | 2.84 | 1.24 | 3.53 | 43% | 57% |
| Promedio | | | | | | | | 57% |

| 30% PEG | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Muestra | Peso g | Diámetro mm | Largo mm | Volumen cm ³ | Densidad g/cm ³ | Peso T g | Peso/peso T | Porosidad |
| 1 | 1.57 | 11.98 | 25.05 | 2.83 | 1.24 | 3.50 | 45% | 55% |
| 2 | 1.52 | 11.99 | 24.97 | 2.82 | 1.24 | 3.49 | 44% | 56% |
| 3 | 1.47 | 12.17 | 24.09 | 2.80 | 1.24 | 3.47 | 42% | 58% |
| 4 | 1.52 | 12.01 | 25.04 | 2.84 | 1.24 | 3.52 | 43% | 57% |
| 5 | 1.46 | 11.95 | 25.07 | 2.81 | 1.24 | 3.49 | 42% | 58% |
| Promedio | | | | | | | | 57% |

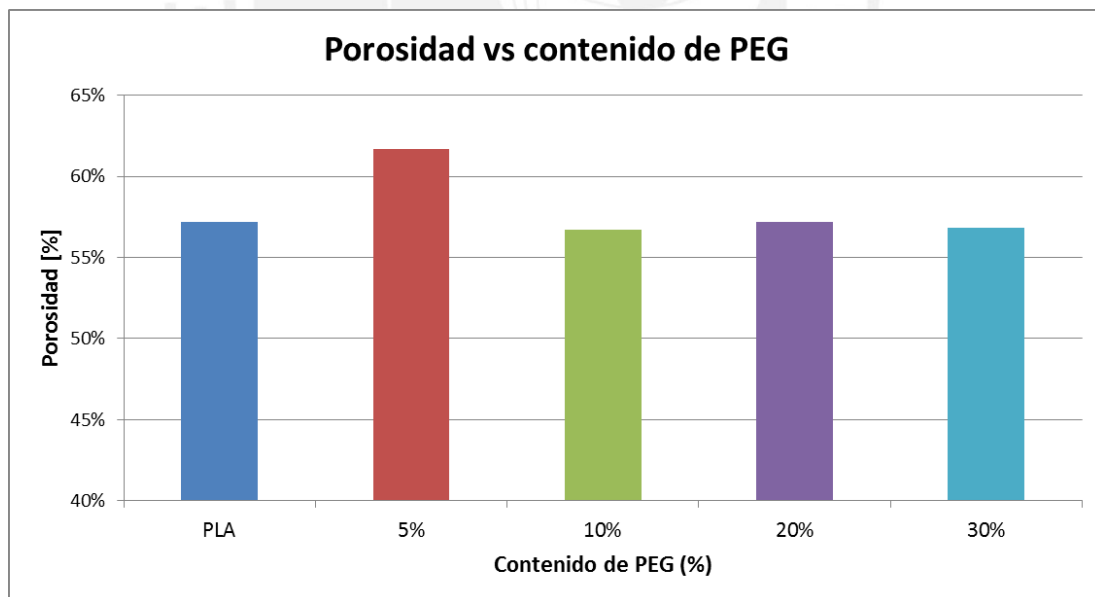


Figura 3.47: Resumen del ensayo de porosidad.

Se observa en la figura 3.47 la porosidad vs el porcentaje de PEG. Para una mezcla polimérica de PLA con 5% de PEG se muestra un aumento de 5% en la porosidad y mientras se agrega más PEG esta disminuye. Con esto se puede deducir que una

adición de 5% de PEG es óptima para mejorar la porosidad del armazón. Mientras que para las demás composiciones no es efectiva e innecesaria.

3.5.5 Ensayo de degradación

De la misma manera para las probetas de PLA puro se procedió a realizar el ensayo de degradación del compuesto. En este caso las muestras mostraron velocidades de degradación que se incrementaban conforme se contenía de PEG. A continuación se presentan los gráficos de resultados (**Figura 3.48** a **Figura 3.51**):

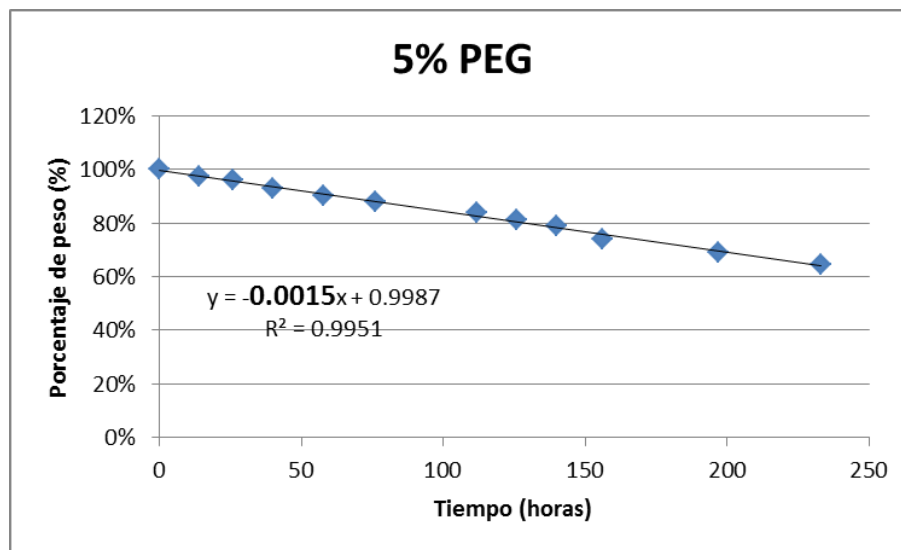


Figura 3.48: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 5%PEG

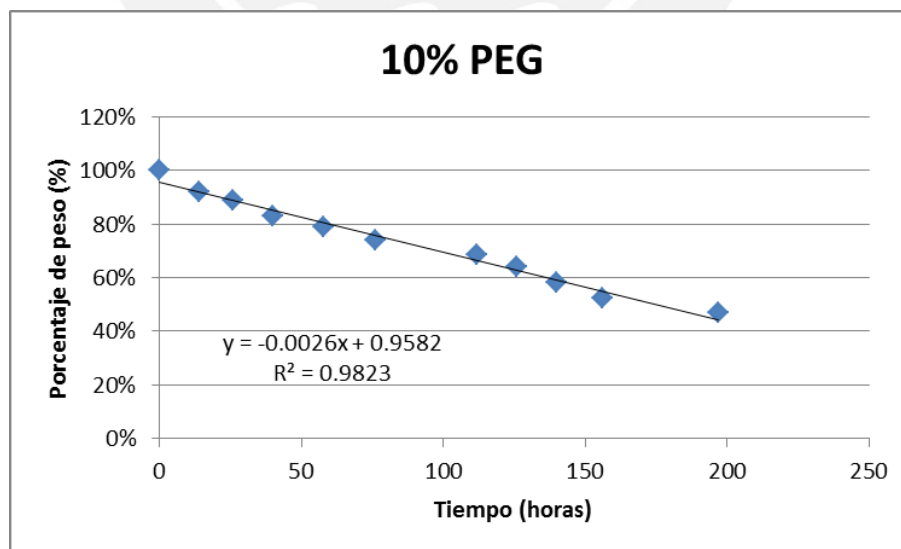


Figura 3.49: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 10%PEG

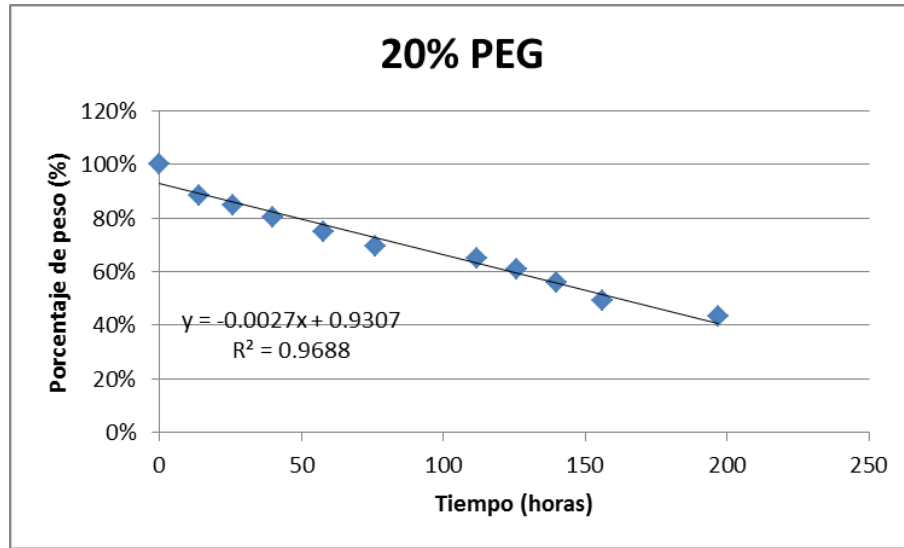


Figura 3.50: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 20%PEG

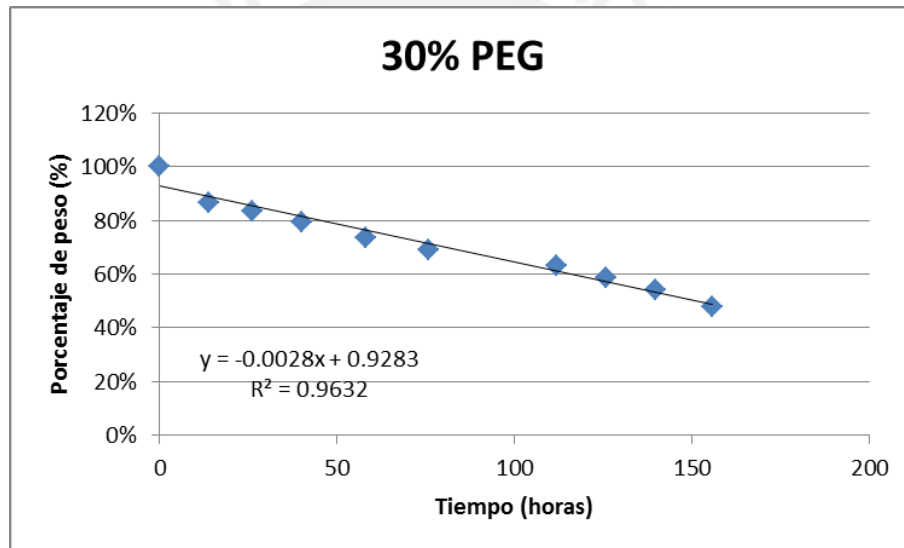


Figura 3.51: Gráfica de pérdida de peso vs tiempo para 30%PEG

Tabla 3.26: Resumen del ensayo de degradación para las mezclas poliméricas.

| Patrón | Dirección de impresión | Porcentaje de PEG (%) | Pérdida de peso inicial (%) | Pendiente lineal (%/hora) | Pérdida de peso (%/día) |
|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Zigzag (W) | [0/45/90/135] | PLA | 2.34 | 0.0013 | 3.12% |
| | | 5 | 2.35 | 0.0015 | 3.60% |
| | | 10 | 8.02 | 0.0026 | 6.24% |
| | | 20 | 11.39 | 0.0027 | 6.48% |
| | | 30 | 13.51 | 0.0028 | 6.72% |

Para el ensayo se observa un incremento gradual de la velocidad de degradación conforme se aumenta el contenido de PEG. Además otro indicador de este comportamiento es la pérdida de peso inicial la cual también se incrementa desde

2,34% (PLA puro) hasta 13,51% (30% PEG) tal como se aprecia en la **Figura 3.53**. Estos valores son menores respecto a los obtenidos por [Huang, 2014] y esto es posiblemente ocasionado por la forma de la probeta (Huang utilizó laminas pequeñas) la cual también influye al cambio de peso en el tiempo. A diferencia de las probetas fabricadas con PLA, las probetas fabricadas con las mezclas poliméricas de PLA y PEG durante su degradación mostraban delaminado de las capas de impresión (**Figura 3.52**) y disgregado en pequeñas fibras (líneas de impresión). Lo que evidencia la manera en que los armazones se desintegren durante su trabajo.

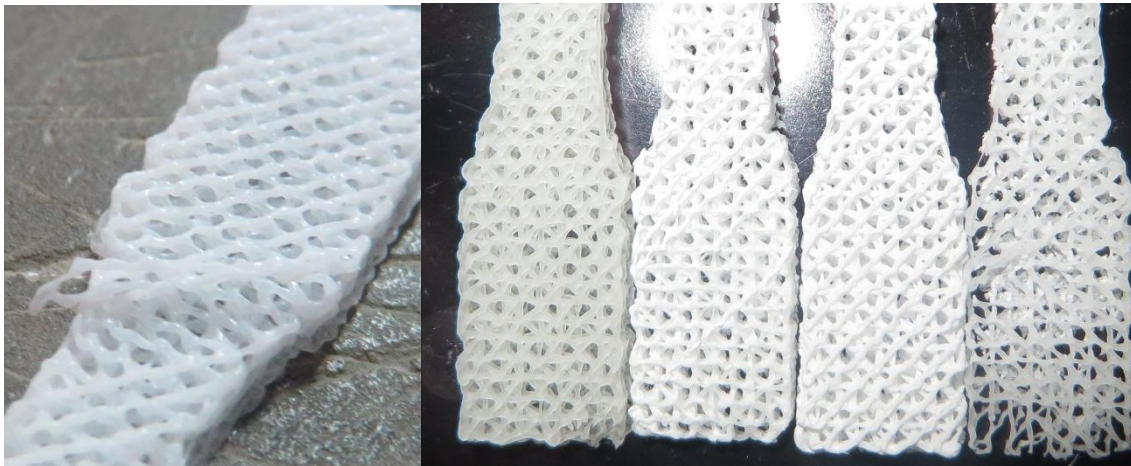


Figura 3.52: Delaminado de la probeta en degradación

Figura 3.53: Diferentes velocidades de degradación. De izquierda a derecha 5,10,20 y 30% de PEG respectivamente

CONCLUSIONES

1. Se han desarrollado armazones (*scaffolds*) a partir de poli(ácido láctico) (PLA) y Polietilenglicol (PEG) utilizando la técnica de modelado por deposición de fundido (FDM), los cuales poseen poros de diferente morfología, interconectados y de porosidad aceptable, así como velocidad de degradación variable y adecuadas propiedades mecánicas; características que le otorgan cualidades necesarias para su aplicación en el área de ingeniería de tejidos.
2. Se diseñó una metodología de fabricación de armazones alternativa a la convencional para impresión 3D, en el cual se utiliza el parámetro “*porcentaje de relleno*”, donde ya no es necesario un modelo con arquitectura completamente definida sino simplemente una forma exterior. Además variando el *porcentaje de relleno* se logra modificar indirectamente las características físicas y mecánicas del armazón, lográndose obtener diferentes tipos y modelos de éstos. Así mismo, este parámetro evita las dificultades experimentadas al fabricar armazones con el programa Simplify3D; como el doble pase que no permite alcanzar las medidas establecidas en los modelos.
3. El patrón de impresión zig-zag (*wiggle*) mostró ventajas en comparación con el patrón rectilíneo para la mayoría de direcciones de impresión estudiadas, como el mejoramiento de las propiedades en tracción y compresión, así como la variación del tamaño de poro y la disminución de la velocidad de degradación. El patrón de impresión zig-zag permite imprimir armazones con mejores características como: difusión celular, estabilidad a cargas de compresión o tracción y mayor estabilidad al fluido corporal durante su aplicación, entre otros.
4. La dirección de impresión más resistente, utilizando PLA en su eje longitudinal con patrón zig-zag, fue la de [0/45/135] presentado una resistencia a la tracción de 13 MPa y un módulo de rigidez de 616 N/mm. Además, entre las direcciones de impresión con baja anisotropía, la dirección [0/90] con patrón rectilíneo presentó un módulo de rigidez 650 N/mm y la más alta resistencia a la tracción, registrando un valor de 11,5 MPa que superan al requerido para la aplicación en la regeneración de hueso duros como el esponjoso (8 MPa) y blandos como el cartílago (3,5 MPa).

5. La dirección de impresión [0/90] con patrón zig-zag presento las mejores propiedades en compresión: 15 MPa de resistencia a la fluencia y 2878 N/mm de módulo de rigidez. El valor de resistencia a la fluencia supera nuevamente los requerimientos del hueso duro esponjoso (12 MPa de resistencia a la fluencia en compresión).
6. Los filamentos extruidos a partir de mezclas poliméricas de poli(ácido láctico) y polietilenglicol (PEG) mostraron grandes cambios en sus propiedades físicas y mecánicas respecto al PLA. Reduciendo su esfuerzo a la tracción desde 54 MPa (PLA puro) hasta 34 MPa (70% PLA - 30% PEG) y su módulo elástico desde 2530 MPa (PLA puro) hasta 665 MPa (70% PLA - 30% PEG). La elongación a la rotura mejoró considerablemente desde 3,7% (PLA puro) hasta 160 % (70% PLA - 30% PEG). Así mismo el índice de fluidez (MFI) de estas mezclas poliméricas, se incrementan desde 12,9 g/10min (PLA puro) hasta 33,6 g/10min (80% PLA - 20% PEG).
7. Las propiedades mecánicas de las probetas impresas con las mezclas poliméricas de poli(ácido láctico) y polietilenglicol utilizando la dirección [0/45/90/135] tienen mejor resistencia a la tracción en comparación con las otras direcciones. No obstante, en relación al PLA la resistencia a la tracción de las mezclas poliméricas disminuye desde 10,5 MPa (PLA puro) hasta 6 MPa (70% PLA - 30% PEG) y su resistencia a la compresión desde 8,1 MPa (PLA puro) hasta 4,7 MPa (70% PLA - 30% PEG). La elongación a la rotura de las mismas no mostraron mejoras significativas, para la dirección [0/45/90/135], manteniéndose semejantes a la del PLA puro. Por otro lado la elongación a la rotura para las otras direcciones no mejoro de manera significativa a comparación de los filamentos.
8. La porosidad de los armazones fabricados con las mezclas poliméricas (5% PEG) mostraron un incremento de 5% respecto a sus semejantes. Al mismo tiempo, se incrementó la variación de tamaño de poros y la velocidad de degradación de las mismas hasta 6,7%/día (para 30% de PEG) además de mejorar la manera de desintegración del armazón.

BIBLIOGRAFÍA

- Arafat, M. T., Gibson, I., Li, X. (2013). State of the art and future direction of additive manufactured scaffolds-based bone tissue engineering. *Rapid Prototyping Journal*, 20(March 2012), 13–26.
- ASTM. (2011). Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants, *i*, 1–7.
- ASTM. (2013a). F2450 - 10: Standard Guide for Assessing Microstructure of Polymeric Scaffolds for Use in Tissue-Engineered Medical Products. *ASTM Book of Standards, 13.01*, 1–10.
- ASTM. (2013b). Workshop Summary: “ASTM Scaffolds Workshop - Standards & Measurements for Tissue Engineering Scaffolds: What Do We Have & What Do We Need?,” 1–7.
- Astm F1634-95. (2000). Standard Practice for In-Vitro Environmental Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials and Implant Devices. *Practice, 15*(Reapproved), 5.
- ASTM Norma. (2004). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–15.
- Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E. (2003). Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid). *J Appl Polym Sci*, 90, 1731–1738.
- Bash, E. (2015). *No Title No Title. PhD Proposal* (Vol. 1).
- Canessa, E., Fonda, C., Zennaro, M. (2013). *Low-- cost 3D Printing for Science, Education and Sustainable Development. Low-Cost 3D Printing*.
- Choren, J. A., Heinrich, S. M., Silver-Thorn, M. B. (2013). Young’s modulus and volume porosity relationships for additive manufacturing applications. *Journal of Materials Science*, 48(15), 5103–5112.
- Conshohocken, W. (2014). Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion. *ASTM International*, 1–16.
- Cui, W., Zhu, X., Yang, Y., Li, X., Jin, Y. (2009). Evaluation of electrospun fibrous scaffolds of poly(dl-lactide) and poly(ethylene glycol) for skin tissue engineering. *Materials Science and Engineering C*, 29(6), 1869–1876.
- De Ciurana, J., Serenó, L., Vallès, È. (2013). Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture. In *Procedia CIRP*.
- Del Valle, L. J., Camps, R., Díaz, A., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., Puiggalí, J. (2011). Electrospinning of polylactide and polycaprolactone mixtures for preparation of materials with tunable drug release properties. *Journal of Polymer Research*, 18(6), 1903–1917.

- Fallis, A. . (2013). *No Title No Title. Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- Gui, Z., Xu, Y., Gao, Y., Lu, C., Cheng, S. (2012). Novel polyethylene glycol-based polyester-toughened polylactide. *Materials Letters*, 71, 63–65.
- Guillotín, B., Catros, S., Keriquel, V., Souquet, A., Fontaine, A., Remy, M., ... Guillemot, F. (2014). *Rapid prototyping of complex tissues with laser assisted bioprinting (LAB). Rapid Prototyping of Biomaterials*.
- Hu, Y., Hu, Y. S., Topolkarayev, V., Hiltner, A., Baer, E. (2003). Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 2. Poly(lactide) with high stereoregularity. *Polymer*, 44(19), 5711–5720.
- Huang, R., Zhu, X., Zhao, T., Wan, A. (2014). Preparation of tissue engineering porous scaffold with poly(lactic acid) and polyethylene glycol solution blend by solvent-casting/particulate-leaching. *Materials Research Express*, 1(4), 045403.
- Hutmacher, D. W. (2001). Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues — state of the art and future perspectives. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12(1), 107–124.
- Jukola, H., Nikkola, L., Gomes, M. E., Chiellini, F., Tukiainen, M., Kellomäki, M., ... Ashammakhi, N. (2008). Development of a bioactive glass fiber reinforced starch-polycaprolactone composite. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 87(1), 197–203.
- Korpela, J., Kokkari, A., Korhonen, H., Malin, M., Narhi, T., Seppälä, J. (2013). Biodegradable and bioactive porous scaffold structures prepared using fused deposition modeling. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 101(4), 610–619.
- Kramschuster, A., Turng, L.-S. (2010). An injection molding process for manufacturing highly porous and interconnected biodegradable polymer matrices for use as tissue engineering scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 92(2), 366–376.
- Kutikov, A. B., Gurijala, A., Song, J. (n.d.). Rapid Prototyping Amphiphilic Polymer/Hydroxyapatite Composite Scaffolds with Hydration-Induced Self-Fixation Behavior.
- Lee, S. H., Lee, J. H., Cho, Y. S. (2014). Analysis of degradation rate for dimensionless surface area of well-interconnected PCL scaffold via in-vitro accelerated degradation experiment. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 11(6), 446–452.
- Leong, K. F., Cheah, C. M., Chua, C. K. (2003). Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs. *Biomaterials*, 24(13), 2363–2378.
- Li, S. (1999). Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *Journal of Biomedical Materials Research*, 48(3), 342–353.

- Liu, C., Xia, Z., Czernuszka, J. T. (2007). Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(7), 1051–1064.
- Mikos, A. G., Temenoff, J. S. (2000). Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering. *Electronic Journal of Biotechnology*, 3(2), 114–119.
- Mitra, S., Ghanbari-Siahkali, A., Kingshott, P., Almdal, K., Rehmeier, H. K., Christensen, A. G. (2004). Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment. *Polymer Degradation and Stability*, 83(2), 195–206.
- Mohideen, S., Nainar, M., Aini, S. S., Begum, S., Ng, M. H., Ansari, M. N. M., Ruzzymah, B. H. I. (2014). Effect of compatibilizers on in vitro biocompatibility of PLA – HA bioscaffold, 3.
- Morej, L., Masariche, M., Lobato, N., Estudio, D. D. M., Azara, R., Ambiental, G. (2012). 1. Resumen, 1–2.
- Moroni, L., De Wijn, J. R., Van Blitterswijk, C. A. (2006). 3D fiber-deposited scaffolds for tissue engineering: Influence of pores geometry and architecture on dynamic mechanical properties. *Biomaterials*, 27(7), 974–985.
- Ohba, S., Yano, F., Chung, U. (2009). Tissue engineering of bone and cartilage. *IBMS BoneKEy*, 6(11), 405–419.
- Patrício, T., Domingos, M., Gloria, A., Bártolo, P. (2013). Characterisation of PCL and PCL/PLA scaffolds for tissue engineering. *Procedia CIRP*, 5, 110–114.
- Rahman, C. V., Kuhn, G., White, L. J., Kirby, G. T. S., Varghese, O. P., McLaren, J. S., ... Shakesheff, K. M. (2013). PLGA/PEG-hydrogel composite scaffolds with controllable mechanical properties. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 101(4), 648–655.
- Rana, D., Arulkumar, S., Vishwakarma, A., Ramalingam, M. (2014). *Considerations on Designing Scaffold for Tissue Engineering. Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*.
- Ruellan, A. (2015). *Plasticization of Poly (lactide)*.
- Seitz, H., Rieder, W., Irsen, S., Leukers, B., Tille, C. (2005). Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 74(2), 782–788.
- Serra, T., Mateos-Timoneda, M. A., Planell, J. A., Navarro, M. (2013). 3D printed PLA-based scaffolds: a versatile tool in regenerative medicine. *Organogenesis*, 9(4), 239–44.
- Serra, T., Planell, J. A., Navarro, M. (2013). High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. *Acta Biomaterialia*, 9(3), 5521–5530.
- Specimens, P. (2008). Compressive Properties of Rigid Plastics 1. *Annual Book of ASTM Standards*, i, 1–8.
- Sungsanit, K., Kao, N., Bhattacharya, S. N., Pivsaart, S. (2010). Physical and

- rheological properties of plasticized linear and branched pla. *Korea Australia Rheology Journal*, 22(3), 187–195.
- Tayton, E., Purcell, M., Aarvold, A., Smith, J. O., Briscoe, A., Kanczler, J. M., ... Oreffo, R. O. C. (2014). A comparison of polymer and polymer-hydroxyapatite composite tissue engineered scaffolds for use in bone regeneration. An in vitro and in vivo study. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 102(8), 2613–2624.
- Tem-, C., Calorimeters, S. (1999). Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC) 1. *Current*, 14, 11–14.
- Tomlins, P., Grant, P., Mikhalovsky, S., James, S., Mikhalovska, L. (2004). Measurement of Pore Size and Porosity of Tissue Scaffolds. *Journal of ASTM International*, 1(1), 11510.
- Vallet-regí, M. (2011). Biocerámicas : evolución y aplicaciones, 107, 28–35.
- Vélez, J. A. R. (2012). Matriz Tridimensional Con Potencial Para Regeneración Ósea, 79.
- Wu, C., Fan, W., Zhou, Y., Luo, Y., Gelinsky, M., Chang, J., Xiao, Y. (2012). 3D-printing of highly uniform CaSiO₃ ceramic scaffolds: preparation, characterization and in vivo osteogenesis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(24), 12288.
- Yang, S., Leong, K. F., Du, Z., Chua, C. K. (2001). The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part I. Traditional factors. *Tissue Engineering*, 7(6), 679–89.
- Younes, H., Cohn, D. (1988). Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends. *European Polymer Journal*, 24(8), 765–773.
- Zein, I., Hutmacher, D. W., Tan, K. C., Teoh, S. H. (2002). Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 23(4), 1169–1185.