

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DOCTORADO EN DISEÑO, PRODUCCIÓN Y GESTIÓN DE
PROYECTOS INDUSTRIALES



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TESIS DOCTORAL

“Estudio y diseño de materiales de impresión 3D que
soporten los sistemas de esterilización médicos”

Autor:

Jorge Mauricio Fuentes Fuentes

Dirigida por:

Dr. Santiago Ferrándiz Bou
Dra. Marina Patricia Arrieta Dillon

Fecha de presentación:
Diciembre de 2021



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DOCTORADO EN DISEÑO, PRODUCCIÓN Y GESTIÓN DE PROYECTOS INDUSTRIALES

TESIS DOCTORAL

“Estudio y diseño de materiales de impresión 3D que soporten los sistemas de esterilización médicos”

Jorge Mauricio Fuentes Fuentes



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Dr. Santiago Ferrándiz Bou, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia en calidad de director de la Tesis Doctoral presentada por Jorge Mauricio Fuentes Fuentes, con el título “Estudio y diseño de materiales de impresión 3D que soporten los sistemas de esterilización médicos”.

CERTIFICA

Que la presente memoria, “Estudio y diseño de materiales de impresión 3D que soporten los sistemas de esterilización médicos”, para aspirar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València constituye la tesis doctoral de Jorge Mauricio Fuentes Fuentes reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral.

Asimismo, certifica que la citada tesis doctoral se ha realizado en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de València.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma la presente en Alcoy a 13 de octubre de 2021.

Fdo. Santiago Ferrándiz Bou

“El conocimiento no es una vasija que se llena, sino un fuego que se enciende”.

Plutarco

A mi amor, María Rosa, por toda su paciencia, apoyo y comprensión a lo largo de estos años, a mis hijos por el tiempo que les he quitado y a mis padres porque siempre están ahí para apoyarme en cualquier tema de la vida.

Agradecimientos

A la Universidad Central del Ecuador, la Dirección de Gestión de Doctorados y la Dirección de Investigación por el apoyo financiero dado para el desarrollo de este proyecto, sin los cuales no hubiera sido posible realizarlo.

A mi director, Santiago Ferrándiz por su acertada dirección, conocimiento, disponibilidad y don de gente que me permitieron llevar de mejor manera todos los aspectos e inconvenientes que se presentaron a lo largo de estos 5 años

A mi directora, Marina por su conocimiento, consejos y apoyo en la realización de la tesis, participación en congresos y soporte en general y su siempre abierta disposición en responder cualquier inquietud que se me presentaba.

Al Instituto de Tecnología de Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy de la Universidad Politécnica de València, donde se llevó gran parte del presente trabajo.

Al Laboratorio de Nuevos Materiales (LANUM) de la Escuela Politécnica Nacional de Quito - Ecuador por su ayuda en la realización de varios ensayos de materiales.

A la Universidad de las Américas de Quito-Ecuador, en especial al Ing. Omar Flor que me colaboró en la impresión de varios materiales y revisión de artículos.

A los profesores y estudiantes de doctorado de la Universidad Politécnica de Valencia del Instituto de Tecnología de Materiales, Harrison, Miguel, Diego, Cristina, Danny, Néstor y Teo que me ayudaron en la explicación de la teoría y método para realizar algunos ensayos.

A Emilio por su ayuda en despejar mi mente con los partidos de fútbol y ocurrencias durante la pandemia y mientras se elaboraba la tesis.

A mi familia por su apoyo y comprensión durante estos cinco años.

A todos, muchas gracias.

“Estudio y diseño de materiales de impresión 3D que soporten los sistemas de esterilización médicos”

Resumen

Actualmente se usan varios materiales poliméricos para aplicaciones médicas, tales como ingeniería de tejidos, suministro de fármacos, guías de cirugía, instrumentos quirúrgicos personalizados, dispositivos odontológicos y/u ortopédicos, etc. Debido a la facilidad de poder fabricar formas complejas, que con otros métodos es difícil realizarlas, se usa cada vez con más frecuencia la manufactura aditiva (MA) con materiales poliméricos aceptados para aplicaciones médicas. El proceso de fabricación aditiva por extrusión de material (MEX), también conocido como modelado por deposición fundida o FDM por sus siglas en inglés, es el proceso de MA más utilizado debido al bajo coste de los equipos, la facilidad de acceso a los materiales (filamento de impresión 3D) y la relativamente baja complejidad de la técnica con respecto a otras tecnologías de procesamiento de polímeros como la extrusión, moldeo por inyección, etc. Estos materiales deben ser compatibles con el cuerpo humano y se requiere que las partes impresas en 3D sean resistentes a los procesos de esterilización, para evitar cualquier tipo de infección o contaminación, lo cual se logrará mediante el proceso de esterilización. Los procesos de esterilización por calor húmedo (MH) y calor seco (DH) son los más usados en el campo de la medicina y son asequibles incluso en instalaciones de baja complejidad (ejemplo: dispensarios, consultorios, etc.). Sin embargo, varios de estos materiales poliméricos, disminuyen sus propiedades mecánicas, térmicas y reológicas y/o cambian dimensionalmente al ser sometidos a los procesos de esterilización. Algunos materiales poliméricos biocompatibles usados para aplicaciones médicas que se encuentran disponible a nivel comercial en forma de filamento 3D para MA, como el poli(ácido láctico) (PLA), presentan alta resistencia mecánica y rigidez. Sin embargo, su fragilidad impide su uso extendido y esta fragilidad puede ser incluso mayor después de someter a los materiales a procesos de esterilización.

Para investigar los efectos de estos dos métodos de esterilización, se imprimieron por MEX algunos especímenes de ensayo con filamentos comerciales de baja temperatura de fusión como el polietileno tereftalato glicol reforzado con fibra de carbono (PETG-CF), poli(ácido láctico) (PLA), CPE (hecho de material PETG modificado), PLA Smartfill®, y un material compuesto elaborado a partir de PLA y reforzado con hidroxiapatita (PLA-HA). Asimismo, se imprimieron por MEX materiales comerciales de alto punto de fusión como el policarbonato (PC), nylon (PA) y polipropileno (PP), para los cuales se utilizaron impresoras relativamente más complejas ya que requieren una cámara calefactada. Para caracterizar los materiales antes y después de los procesos de esterilización se realizaron pruebas mecánicas, térmicas, termo-mecánicas y ópticas para determinar el efecto de los procesos de impresión sobre cada tipo de material y verificar si las propiedades finales cumplen los requisitos para aplicaciones médicas como prótesis, guías de operación o ayudas quirúrgicas. Se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los cambios químicos en los grupos funcionales de las muestras impresas y esterilizadas. Finalmente, se realizó un estudio morfológico por estereomicroscopio y microscopio electrónico de barrido (SEM) para estudiar los cambios de las muestras debido a los procesos de esterilización. Finalmente, en el caso del polipropileno se hizo la descripción del modelo reológico usando el modelo de Cross-WLF para inferir en las condiciones de procesamiento por MA. Este estudio se realizó con el PP, y no con los otros materiales, ya que el mismo presenta dificultades de impresión por MEX.

En general se encontró que los materiales como el nylon (PA), el polipropileno (PP) y el policarbonato (PC) pueden soportar los procesos de esterilización por calor, por lo que podrían emplearse para el desarrollo de materiales para prótesis y/u otras prestaciones médicas. Sin embargo, requieren de impresoras MEX que cuenten con cámara calefactada.

Por su parte, el PETG reforzado con fibra de carbono, el CPE, el PLA, el PLA Smartfill® y el PLA reforzado con hidroxiapatita (PLA-HA) varían dimensionalmente después de los procesos de esterilización, afectando las propiedades mecánicas de las partes impresas. Por lo tanto, no se recomiendan para su

aplicación en prótesis esterilizadas mediante los dos procesos de esterilización estudiados (calor húmedo y calor seco). Sin embargo, el PLA Smartfill[®] que es más fácil de procesar que los otros PLAs estudiados (PLA y PLA-HA) y que presenta menor contracción durante los procesos de esterilización, podría ser utilizado para aplicaciones que no permanecerán en el cuerpo humano y que requieren menores prestaciones mecánicas, como por ejemplo en guías de cirugía.

De esta manera la MA por MEX representa una técnica simple y económica que se puede implementar para el desarrollo de materiales destinados a guías de cirugía diseñados a medida teniendo en cuenta requerimientos específicos (tipo de cirugía paciente, etc.) y esterilizables por procesos simples de esterilización como por calor húmedo y calor seco, disponibles en instalaciones médicas de baja complejidad.

“Estudi i disseny de materials d'impressió 3D que suporten els sistemes d'esterilització mèdics”

Resum

Actualment s'usen diversos materials polimèrics per a aplicacions mèdiques, com ara enginyeria de teixits, subministrament de fàrmacs, guies de cirurgia, instruments quirúrgics personalitzats, dispositius odontològics i / o ortopèdics, etc. A causa de la facilitat de poder fabricar formes complexes, que amb altres mètodes és difícil realitzar-les, s'usa cada vegada amb més freqüència la manufactura additiva (MA) amb materials polimèrics acceptats per a aplicacions mèdiques. El procés de fabricació additiva per extrusió de material (MEX), també conegut com a modelatge per deposició fosa o FDM per les seues sigles en anglés, és el procés de MA més utilitzat a causa de el baix cost dels equips, la facilitat d'accés als materials (filament d'impressió 3D) i la relativament baixa complexitat de la tècnica respecte a altres tecnologies de processament de polímers com l'extrusió, emmotllament per injecció, etc. Aquests materials han de ser compatibles amb el cos humà i es requereix que les parts impreses en 3D siguin resistents als processos d'esterilització, per evitar qualsevol tipus d'infecció o contaminació, la qual cosa s'aconsegueix mitjançant el procés d'esterilització. Els processos d'esterilització per calor humida (MH) i calor seca (DH) són els més usats en el camp de la medicina i són assequibles fins i tot en instal·lacions de baixa complexitat (exemple: dispensaris, consultoris, etc.). No obstant això, diversos d'aquests materials polimèrics, disminueixen les seves propietats mecàniques, tèrmiques i reològiques i / o canvien dimensionalment a l'ésser sotmesos als processos d'esterilització. Alguns materials polimèrics biocompatibles usats per a aplicacions mèdiques que es troben disponible a nivell comercial en forma de filament 3D per MA, com el àcid polilàctic (PLA), presenten alta resistència mecànica i rigidesa. No obstant això, la seva fragilitat impedeix el seu ús estès i aquesta fragilitat pot ser fins i tot major després de sotmetre els materials a processos d'esterilització.

Per investigar els efectes d'aquests dos mètodes d'esterilització, es van imprimir per MEX alguns espècimens d'assaig amb filaments comercials de baixa temperatura de fusió com el polietilè tereftalat glicol reforçat amb fibra de carboni (PETG-CF), àcid polilàctic (PLA), CPE (fet de material PETG modificat), PLA Smartfill®, i un material compost elaborat a partir de PLA i reforçat amb hidroxiapatita (PLA-HA). Així mateix, es van imprimir per MEX materials comercials d'alt punt de fusió com el policarbonat (PC), niló (PA) i polipropilè (PP), per als quals es van utilitzar impressores relativament més complexes ja que requereixen una càmera calefactada. Per caracteritzar els materials abans i després dels processos d'esterilització es van realitzar proves mecàniques, tèrmiques, termo-mecàniques i òptiques per determinar l'efecte dels processos d'impressió sobre cada tipus de material i verificar si les propietats finals compleixen els requisits per a aplicacions mèdiques com pròtesis, guies d'operació o ajudes quirúrgiques. Es va utilitzar l'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR) per identificar els canvis químics en els grups funcionals de les mostres impreses i esterilitzades. Finalment, es va realitzar un estudi morfològic per estereomicroscopia i microscopi electrònic de rastreig (SEM) per a estudiar els canvis de les mostres a causa dels processos d'esterilització. Finalment, en el cas del polipropilè es va fer la descripció de el model reològic usant el model de Cross-WLF per inferir en les condicions de processament per MA. Aquest estudi es va realitzar amb el PP, i no amb els altres materials, ja que el mateix presenta dificultats d'impressió per MEX.

En general es va trobar que els materials com el niló (PA), el polipropilè (PP) i el policarbonat (PC) poden suportar els processos d'esterilització per calor, de manera que podrien emprar-se per al desenvolupament de materials per a pròtesis i/o altres prestacions mèdiques. No obstant això, requereixen d'impressores MEX que comptin amb càmera calefactada. Per la seva banda, el PETG reforçat amb fibra de carboni, el CPE, el PLA, el PLA Smartfill® i el PLA reforçat amb hidroxiapatita

(PLA-HA) varien dimensionalment després dels processos d'esterilització, afectant les propietats mecàniques de les parts impreses . Per tant, no es recomanen per a la seva aplicació en pròtesis esterilitzades mitjançant els dos processos d'esterilització estudiats (calor humida i calor seca). No obstant això, el PLA Smartfill® que és més fàcil de processar que els altres PLA estudiats (PLA i PLA-HA) i que presenta menor contracció durant els processos d'esterilització, podria ser utilitzat per a aplicacions que no romandran en el cos humà i que requereixen menors prestacions mecàniques, com ara en guies de cirurgia. D'aquesta manera la MA per MEX representa una tècnica simple i econòmica que es pot implementar per al desenvolupament de materials destinats a guies de cirurgia dissenyats a mida tenint en compte requeriments específics (tipus de cirurgia pacient, etc.) i esterilitzables per processos simples de esterilització com per calor humida i calor seca, disponibles en instal·lacions mèdiques de baixa complexitat.

"Study and design of 3D printing materials that support medical sterilization systems"

Summary

Various polymeric materials are currently used for medical applications, such as tissue engineering, drug delivery, surgery guides, custom surgical instruments, dental and / or orthopedic devices, etc. Due to the ease of being able to manufacture complex shapes, which are difficult to make with other methods, additive manufacturing (AM) is increasingly used with polymeric materials accepted for medical applications. The material extrusion additive manufacturing (MEX) process, also known as fused deposition modeling or FDM is the most widely used AM process due to the low cost of the equipment, the ease of access to the materials (3D printing filament) and the relatively low complexity of the technique regarding other technologies. Polymer processing such as extrusion, injection molding, etc. These materials must be compatible with the human body and the 3D-printed parts are required to be resistant to sterilization processes, to avoid any type of infection or contamination, which will be achieved through the sterilization process. Moist heat (MH) and dry heat (DH) sterilization processes are the most used in the medical field and are affordable even in low complexity facilities (e.g.: dispensaries, doctor's offices, etc.). However, several of these polymeric materials decrease their mechanical, thermal and rheological properties and / or change dimensionally when subjected to sterilization processes. Some biocompatible polymeric materials used for medical applications that are commercially available in the form of a 3D filament for MA, such as poly (lactic acid) (PLA), have high mechanical strength and rigidity. However, its fragility prevents its widespread use, and this fragility can be even greater after subjecting the materials to sterilization processes.

To investigate the effects of these two sterilization methods, some test specimens were printed by fused filament fabrication (FDM) with commercial low melting temperature filaments such as carbon fiber reinforced polyethylene terephthalate glycol (PETG-CF), poly (lactic acid) (PLA), CPE (made from modified PETG material), PLA Smartfill®, and a composite material based on PLA reinforced with hydroxyapatite (PLA-HA).

Likewise, commercial high melting point materials such as polycarbonate (PC), nylon (PA) and polypropylene (PP) were printed by MEX, for which relatively more complex printers were used since they require a heated chamber. To characterize the materials before and after the sterilization processes, mechanical, thermal, thermo-mechanical and optical tests were carried out to determine the effect of the printing processes on each type of material and to verify if the final properties meet the requirements for medical applications.

Such as prostheses, operating guides or surgical aids. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify chemical changes in functional groups of printed and sterilized samples. Finally, a morphological study was carried out by stereomicroscope and scanning electron microscope (SEM) to study the changes in the samples due to the sterilization processes.

Finally, in the case of polypropylene, the description of the rheological model was made using the Cross-WLF model to infer the MA processing conditions. This study was carried out with PP, and not with the other materials since it presents printing difficulties by MEX. In general, it was found that materials such as nylon (PA), polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) could withstand heat sterilization processes, so they could be used for the development of materials for prostheses and / or other medical benefits. However, they require MEX printers that have a heated chamber. For their part, PETG reinforced with carbon fiber, CPE, PLA, PLA Smartfill® and PLA reinforced with hydroxyapatite (PLA-HA) vary dimensionally after the sterilization processes, affecting the mechanical properties of the printed parts. . Therefore, they are not recommended for use on prostheses sterilized by the two sterilization processes studied (humid heat and dry heat). However, PLA Smartfill®, which is easier to process than the other PLAs studied here (PLA and PLA-HA) and which presents less shrinkage during sterilization processes, could be used for applications that will not remain in the human body and that they require less mechanical performance, such as, in surgical guides.

In this way, the AM by MEX represents a simple and economical technique that can be implemented for the development of materials for surgery guides tailored designed considering specific requirements (type of patient surgery, etc.) and sterilizable by simple processes of sterilization such as moist heat and dry heat, available in low complexity medical facilities.

INDICES

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	XI
RESUM	XIV
SUMMARY	XVII
INDICES.....	XX
INDICE DE CONTENIDOS.....	XX
INDICE DE FIGURAS	XXVII
INDICE DE TABLAS	XXXIII
ABREVIATURAS.....	XXXVII
TERMINOS	XL
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 MOTIVACIÓN	2
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL	3
1.5 INTRODUCCIÓN A LA MANUFACTURA ADITIVA	4
1.6 PROCESOS DE IMPRESIÓN 3D.....	5
1.6.1 PROCESO DE IMPRESIÓN 3D POR EXTRUSIÓN DE MATERIAL (MEX).....	6
1.7 MATERIALES USADOS EN APLICACIONES MÉDICAS	8
1.7.1 CLASIFICACIÓN DE LAS APLICACIONES MÉDICAS	8
1.7.2 MATERIALES USADOS EN APLICACIONES MÉDICAS	9
1.8 APLICACIÓN DE IMPRESIÓN 3D EN ÁREAS MÉDICAS	13
1.8.1 USO DEL PROCESO DE IMPRESIÓN POR MEX EN APLICACIONES MÉDICAS.....	13
1.9 MATERIALES USADOS EN LA IMPRESIÓN POR MEX.....	14
1.9.1 IMPRESIÓN POR MEX CON ABS	14
1.9.2 IMPRESIÓN POR MEX CON PLA.....	14
1.9.3 IMPRESIÓN POR MEX CON PETG	15
1.9.4 IMPRESIÓN POR MEX CON PC.....	15
1.9.5 IMPRESIÓN POR MEX CON NYLON	16
1.9.6 IMPRESIÓN POR MEX CON PP.....	16
1.10 DISEÑO DE MATERIALES COMPUESTOS PARA IMPRESIÓN 3D	17
1.10.1 DESCRIPCIÓN DE MATERIAL COMPUESTO.	17
1.10.2 MATERIALES COMPUESTOS PARA IMPRESIÓN 3D POR MEX	17
1.10.3 PROCESO DE GENERACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS PARA MEX.....	18
1.10.4 IMPRESIÓN POR MEX DE COMPUESTOS DE POLÍMEROS Y FIBRAS	18
1.10.5 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES DE LAS PARTES DE MATERIAL COMPUESTO IMPRESO POR MEX.....	19
1.10.5.1 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LA CARGA Y FORMA	20
1.10.6 INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LA IMPRESORA.	20
1.10.6.1 INFLUENCIA DEL DIÁMETRO DE LA BOQUILLA.....	20
1.10.6.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA BOQUILLA	20
1.10.6.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA CAMA DE IMPRESIÓN	21
1.10.6.4 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE IMPRESIÓN.....	21
1.10.6.5 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA CABINA	21
1.10.6.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ENFRIAMIENTO	22
1.10.6.7 INFLUENCIA DEL POLÍMERO.....	22
1.10.6.8 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN.....	22
1.10.6.9 INFLUENCIA DE LA CRISTALINIDAD.....	22
1.10.7 INFLUENCIA PARÁMETROS DE PROCESO.	23
1.10.7.1 INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA CAPA.....	23

1.10.7.2	INFLUENCIA DEL ÁNGULO DE RÁSTER.....	23
1.10.7.3	INFLUENCIA DEL ANCHO DEL RÁSTER.	23
1.10.7.4	INFLUENCIA DEL PORCENTAJE Y PATRÓN DE LLENADO	23
2.	EFFECTOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO Y CALOR HÚMEDO EN POLÍMEROS IMPRESOS POR MEX	24
2.1	INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN	25
2.1.1	FACTORES QUE AFECTAN LA EFICACIA DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN	26
2.1.2	ESTERILIZACIÓN VERSUS DESINFECCIÓN.....	26
2.2	DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN	26
2.2.1	PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR AGENTES FÍSICOS	26
2.2.2	PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.....	26
2.2.2.1	MECANISMOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR VAPOR	27
2.2.2.2	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO	28
2.2.3	PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO.....	29
2.2.4	ESTERILIZACIÓN POR RADIACIÓN.	30
2.2.4.1	ESTERILIZACIÓN GAMMA.....	30
2.2.4.2	ESTERILIZACIÓN POR HAZ DE ELECTRONES	31
2.2.4.3	ESTERILIZACIÓN POR RAYOS X	31
2.2.5	ESTERILIZACIÓN POR AGENTES QUÍMICOS GASEOSOS.....	31
2.2.5.1	ESTERILIZACIÓN POR ÓXIDO DE ETILENO	31
2.2.5.2	ESTERILIZACIÓN POR OZONO	32
2.2.6	PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR AGENTES QUÍMICOS NO GASEOSOS.....	32
2.2.6.1	ESTERILIZACIÓN POR ALDEHÍDOS.....	32
2.2.6.2	ESTERILIZACIÓN POR ÁCIDO PERACÉTICO.....	32
2.2.6.3	ESTERILIZACIÓN POR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	33
2.2.7	NORMAS PARA ESTERILIZACIÓN.....	33
2.3	DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS.....	34
2.3.1	TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN EN PLÁSTICOS	36
2.3.2	MECANISMOS DE DEGRADACIÓN.....	37
2.3.2.1	AGRIETAMIENTO DE PLÁSTICOS.....	37
2.3.2.2	OXIDACIÓN TÉRMICA.....	37
2.3.2.3	HIDRÓLISIS	39
2.3.2.4	HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN	40
2.4	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN EN POLÍMEROS	40
2.4.1	AFECTACIÓN DE LA RADIACIÓN IONIZANTE.....	40
2.4.2	AFECTACIÓN DE LA RADIACIÓN NO IONIZANTE.....	41
2.4.3	AFECTACIÓN DEL ÓXIDO DE ETILENO.....	41
2.4.4	AFECTACIÓN DEL PLASMA PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	41
2.4.5	AFECTACIÓN DEL CALOR HÚMEDO	41
2.4.6	AFECTACIÓN DEL CALOR SECO.....	42
2.4.7	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN EN VARIOS POLÍMEROS PARA MEX.....	42
3.	ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	47
3.1	INTRODUCCIÓN.....	48
3.2	FUENTES DE INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA CONSULTADAS	48
3.3	FUNCIONES DE BÚSQUEDA	48
3.4	ESTUDIO ESTADÍSTICO POR AÑO DE PUBLICACIÓN.....	52
3.5	ESTUDIO ESTADÍSTICO POR TIPO DE PUBLICACIÓN.....	53
3.6	ANÁLISIS DE LAS PUBLICACIONES.....	54
3.6.1	IDENTIFICACIÓN DE BRECHAS EN LA LITERATURA	56
4.	TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	58

4.1	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	59
4.2	IMPRESIÓN DE PROBETAS	59
4.1.1	CONFIGURACIÓN DE PARÁMETROS DE IMPRESIÓN POR MEX	60
4.1.2	IMPRESIÓN POR MEX	62
4.3	ESTERILIZACIÓN DE MATERIALES	64
4.3.1	ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.....	64
4.3.2	ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO	65
4.4	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	66
4.4.1	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	67
4.4.1.1	CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE TRACCIÓN.....	67
4.4.1.2	CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE FLEXIÓN	69
4.4.1.3	CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE DUREZA SHORE	70
4.4.1.4	CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE IMPACTO CHARPY.....	71
4.4.1.5	CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE IMPACTO IZOD	72
4.4.2	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	73
4.4.2.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC.....	73
4.4.2.2	CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	74
4.4.3	CARACTERIZACIÓN TERMO-MECÁNICA.....	75
4.4.3.1	ENSAYOS MECÁNICOS DINÁMICOS POR DMA	75
4.4.3.2	CARACTERIZACIÓN POR TMA.....	76
4.4.4	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	77
4.4.4.1	MICROSCOPIA - ANÁLISIS DE FRACTURA	77
4.4.4.2	MICROSCOPIA SEM.....	77
4.4.4.3	MEDICIÓN DE COLOR	78
4.4.5	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	79
4.4.5.1	FTIR	79
4.4.6	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA	79
4.4.6.1	REOMETRÍA CAPILAR.....	79
4.4.6.2	CORRECCIONES APLICADAS	80
4.4.6.3	MODELO REOLÓGICO DE CROSS-WLF	80
5.	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE MATERIALES DE BAJA TEMPERATURA DE PROCESAMIENTO.....	82
5.1	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE PETG MÁS FIBRA DE CARBONO	83
5.1.1	INTRODUCCIÓN AL PETG.....	83
5.1.2	NOMENCLATURA DE MUESTRAS DE PETG MÁS FIBRA DE CARBONO.....	83
5.1.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL PETG-CF	84
5.1.3.1	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PETG-CF POR ENSAYO DE TRACCIÓN	84
5.1.3.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PETG-CF POR ENSAYO DE FLEXIÓN.....	85
5.1.3.3	CARACTERIZACIÓN PETG-CF POR ENSAYO DE IMPACTO CHARPY	86
5.1.3.4	CARACTERIZACIÓN DE DUREZA SHORE D DEL PETG-CF	87
5.1.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PETG-CF	88
5.1.4.1	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL PETG-CF	88
5.1.4.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL PETG-CF	89
5.1.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECÁNICA DEL PETG-CF	91
5.1.5.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DTMA SOBRE PETG-CF DTMA.....	91
5.1.5.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PETG-CF POR ENSAYO DE TMA	93
5.1.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	94
5.1.6.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PETG-CF POR ESTEREOMICROSCOPIO.....	94
5.1.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO	96
5.1.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DE PETG-CF	96

5.1.8	CONCLUSIONES REFERENTES A LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE EL PETG-CF IMPRESO POR MEX	97
5.2	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE EL PLA	98
5.2.1	INTRODUCCIÓN AL PLA	98
5.2.2	NOMENCLATURA DE MUESTRAS DE PLA	98
5.2.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	99
5.2.3.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN EN PLA.....	99
5.2.3.2	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE FLEXIÓN EN PLA	100
5.2.3.3	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE IMPACTO CHARPY EN PLA	102
5.2.3.4	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE DUREZA SHORE D EN PLA.....	103
5.2.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	104
5.2.4.1	RESULTADOS DEL ENSAYO DE DSC EN PLA	104
5.2.4.2	RESULTADOS DEL ENSAYO DE TGA EN PLA	105
5.2.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECÁNICA EN PLA	106
5.2.5.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DMA EN PLA.....	106
5.2.5.2	RESULTADOS DEL ENSAYO DE TMA EN PLA	108
5.2.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	110
5.2.6.1	CARACTERIZACIÓN POR ESTEREOMICROSCOPIO DEL PLA.....	110
5.2.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO	111
5.2.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PLA	112
5.2.8	CONCLUSIONES REFERENTES A LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE EL PLA IMPRESO POR MEX.	113
5.3	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE EL CPE	114
5.3.1	INTRODUCCIÓN AL MATERIAL.....	114
5.3.2	NOMENCLATURA DE MUESTRAS	114
5.3.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	115
5.3.3.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN DEL CPE	115
5.3.3.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE FLEXIÓN.	117
5.3.3.3	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE IMPACTO CHARPY	117
5.3.3.4	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO DE DUREZA SHORE CPE	118
5.3.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL CPE.....	119
5.3.4.1	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CPE POR ENSAYOS DSC.....	119
5.3.4.2	CARACTERIZACIÓN DEL CPE POR TGA	120
5.3.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECÁNICA	121
5.3.5.1	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL CPE POR DMA	121
5.3.5.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR TMA DEL CPE	123
5.3.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	124
5.3.6.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL CPE POR ESTEREOMICROSCOPIO	124
5.3.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA CPE	125
5.3.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL CPE	126
5.3.8	CONCLUSIONES REFERENTES A LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE EL CPE.....	127
6.	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE PLA MÁS HIDROXIAPATITA.....	128
6.1	INTRODUCCIÓN.....	129
6.1.1	PROPIEDADES DEL PLA	129
6.1.2	PROPIEDADES DE LA HIDROXIAPATITA	129
6.1.3	MATERIAL COMPUESTO DE PLA MÁS HIDROXIAPATITA.	130
6.1.4	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE PLA MÁS HIDROXIAPATITA	130

6.2	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL PLA-HA	131
6.2.1	EFFECTOS DEL CALOR HÚMEDO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS PLA-HA	131
6.2.2	EFFECTOS DEL CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PLA-HA	132
6.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PLA-HA	133
6.3.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL PLA-HA	133
6.3.2	CARACTERIZACIÓN DEL PLA-HA POR TGA.....	134
6.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DEL PLA-HA.....	136
6.4.1	CARACTERIZACIÓN DEL PLA-HA POR DMA.	136
6.4.2	CARACTERIZACIÓN DEL PLA-HA POR TMA.....	137
6.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PLA-HA.....	138
6.5.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA POR ESTEREOMICROSCOPIO	139
6.5.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA PLA-HA.....	140
6.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PLA-HA	141
6.7	CONCLUSIONES DE LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE PLA-HA ..	142
7.	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE EL PLA SMARTFILL®	143
7.1	INTRODUCCIÓN.....	144
7.1.1	PROPIEDADES DEL PLA SMARTFILL®	144
7.1.2	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE PLA SMARTFILL®	144
7.2	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL PLA-SF	144
7.2.1	RESULTADOS DE ENSAYOS MECÁNICOS DEL PLA-SF	144
7.3	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PLA-SF	146
7.3.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL PLA-SF	146
7.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DEL PLA-SF	147
7.4.1	CARACTERIZACIÓN DEL PLA-SF POR DMA.	147
7.4.2	CARACTERIZACIÓN DEL PLA-SF POR TMA.....	149
7.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PLA-SF.....	150
7.5.1	RESULTADOS DE ENSAYOS DE MICROSCOPIA SEM DE PLA-SF	150
7.5.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA PLA-SF	151
7.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PLA-SF	152
7.7	CONCLUSIONES REFERENTES A LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE EL PLA SMARTFILL®	152
8.	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE MATERIALES DE ALTA TEMPERATURA DE PROCESAMIENTO.....	153
8.1	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE POLICARBONATO	154
8.1.1	INTRODUCCIÓN AL POLICARBONATO	154
8.1.2	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE POLICARBONATO	155
8.1.3	EFFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL POLICARBONATO	155
8.1.3.1	EFFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN Y FLEXIÓN DEL POLICARBONATO IMPRESO POR MEX.....	155
8.1.3.2	EFFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LA DUREZA Y RESISTENCIA AL IMPACTO DEL POLICARBONATO IMPRESO POR MEX.....	157
8.1.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PC.....	157
8.1.4.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL PC	157
8.1.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DEL PC.....	158
8.1.5.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DMA SOBRE PC.....	158

8.1.5.2	RESULTADOS DE ENSAYO DE TMA DE POLICARBONATO	160
8.1.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PC.....	161
8.1.6.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PC POR MICROSCOPIA SEM	161
8.1.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA PC	162
8.1.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PC	163
8.1.8	CONCLUSIONES SOBRE LOS EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN SOBRE PC.....	164
8.2	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE NYLON IMPRESO POR MEX.....	165
8.2.1	INTRODUCCIÓN AL NYLON.....	165
8.2.2	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE NYLON.....	166
8.2.3	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL NYLON	166
8.2.3.1	EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN Y FLEXIÓN DEL POLICARBONATO IMPRESO POR MEX.....	166
8.2.3.2	EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LA DUREZA Y RESISTENCIA AL IMPACTO DEL NYLON IMPRESO POR MEX	168
8.2.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL NYLON.....	168
8.2.4.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL NYLON	169
8.2.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECÁNICA DEL NYLON.....	170
8.2.5.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DMA SOBRE NYLON.....	170
8.2.5.2	RESULTADOS DE ENSAYO DE TMA DE NYLON	171
8.2.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL NYLON.....	171
8.2.6.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL NYLON POR MICROSCOPIA SEM	172
8.2.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA NYLON	173
8.2.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL NYLON	173
8.2.8	CONCLUSIONES SOBRE LOS EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN SOBRE NYLON.....	174
8.3	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE POLIPROPILENO IMPRESO POR MEX	175
8.3.1	INTRODUCCIÓN AL POLIPROPILENO	175
8.3.2	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE POLIPROPILENO.....	176
8.3.3	EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL NYLON	177
8.3.3.1	EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN Y FLEXIÓN DEL POLICARBONATO IMPRESO POR MEX	177
8.3.3.2	EFECTOS DE LA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO EN LA DUREZA Y RESISTENCIA AL IMPACTO DEL POLIPROPILENO IMPRESO POR MEX.....	178
8.3.4	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL POLIPROPILENO.....	179
8.3.4.1	CARACTERIZACIÓN POR DSC DEL POLIPROPILENO.....	179
8.3.5	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR DMA DEL POLIPROPILENO	180
8.3.6	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL POLIPROPILENO	181
8.3.6.1	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL POLIPROPILENO POR ESTEREOMICROSCOPIO.....	181
8.3.6.2	RESULTADOS DE LA PRUEBA DE COLORÍMETRO PARA POLIPROPILENO.....	182
8.3.7	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PP	182
8.3.8	CONCLUSIONES SOBRE LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE PP.....	183
9.	MODELO REOLÓGICO DE MATERIAL PARA IMPRESIÓN 3D.....	184
9.1	INTRODUCCIÓN.....	185
9.2	VISCOELASTICIDAD.....	185
9.3	MODELOS BÁSICOS DE VISCOELASTICIDAD.....	186
9.3.1	MODELO VISCOELASTICIDAD DE MAXWELL	186
9.3.2	MODELO DE KELVIN VOIGT	188
9.3.3	MODELO COMBINADO (BURGERS)	190

9.4	REOLOGÍA DE POLÍMEROS	192
9.4.1	INTRODUCCIÓN.....	192
9.4.2	REOLOGÍA PARA IMPRESIÓN 3D	193
9.4.3	MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD	194
9.4.3.1	REÓMETRO ROTACIONAL	194
9.4.3.2	REÓMETRO DE TUBO CAPILAR.....	195
9.4.3.3	CORRECCIÓN DE BAGLEY	196
9.4.3.4	CORRECCIÓN DE WEISSENBERG–RABINOWITSCH	198
9.4.4	MODELOS REOLÓGICO DE POLÍMERO PARA IMPRESIÓN 3D.....	199
9.4.4.1	MODELIZACIÓN REOLÓGICA MEDIANTE LOS PARÁMETROS DE CROSS-WLF.....	199
9.4.5	RESULTADOS DE MODELO REOLÓGICO	200
9.4.5.1	RESULTADOS DE LA CORRECCIÓN DE BAGLEY	201
9.4.5.2	CORRECCIÓN DE WEISSENBERG-RABINOWITCH	203
9.4.5.3	VISCOSIDAD REAL	206
9.4.5.4	MODELO DE CROSS WLF	207
	PARÁMETROS INDEPENDIENTES DEL MODELO DE CROSS-WLF.....	207
9.4.5.5	PARÁMETROS DEPENDIENTES DEL MODELO DE CROSS-WLF	207
9.5	CONCLUSIONES.....	210
10.	CONCLUSIONES.	211
10.1	CONCLUSIONS.....	212
10.1.1	REGARDING THE EFFECTS OF THE STERILIZATION PROCESSES ON PLA AND PLA REINFORCED MATERIALS. 212	
10.1.2	REGARDING THE EFFECTS OF THE STERILIZATION PROCESSES ON LOADED PETG-CF AND CPE 3D-PRINTED SAMPLES.	213
10.1.3	REGARDING THE EFFECTS OF THE STERILIZATION PROCESSES ON 3D PRINTED NYLON SAMPLES.	213
10.1.4	REGARDING THE EFFECTS OF STERILIZATION PROCESSES ON 3D-PRINTED POLYCARBONATE SAMPLES.....	213
10.1.5	REGARDING THE EFFECTS OF THE STERILIZATION PROCESSES ON 3D-PRINTED POLYPROPYLENE SAMPLES	214
10.1.6	REGARDING THE RHEOLOGICAL MODEL OF THE MATERIAL	214
10.1.7	OVERALL CONCLUSIONS	215
11.	LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	216
11.1	LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	217
	REFERENCIAS	219
	REFERENCIAS.....	220
	ANEXOS.	267
	ANEXO I. PUBLICACIONES	268
	ANEXO II. PARTICIPACIONES EN CONGRESOS.....	272

INDICE DE FIGURAS

FIGURA I- 1. GUÍAS DE OPERACIÓN REALIZADAS POR MEX PARA OPERACIÓN CRÁNEO- MAXILOFACIAL[1].....	2
FIGURA I- 2. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL.....	4
FIGURA I- 3 ESQUEMA DE MANUFACTURA ADITIVA POR EL PROCESO DE MEX	7
FIGURA I- 4 ILUSTRACIÓN DE VARIOS DE LOS PARÁMETROS DE IMPRESIÓN POR MEX.	8
FIGURA I- 5. CLASES DE MATERIALES COMPUESTOS A) REFORZADO CON FIBRAS B) REFORZADO CON PARTÍCULAS C) LAMINAR	17
FIGURA I- 6 ILUSTRACIÓN DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN DE FILAMENTO PARA EL PROCESO DE IMPRESIÓN POR MEX.	18
FIGURA I- 7 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES DE LAS PARTES IMPRESAS POR MEX. ADAPTADO DE [99].	19
FIGURA I- 8 ILUSTRACIÓN DE LA UNIÓN ENTRE CAPAS Y FILAMENTOS DEL PROCESO DE MEX.....	20
FIGURA II- 1 RESUMEN DE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN PARA DISPOSITIVOS MÉDICOS.....	25
FIGURA II- 2 AUTOCLAVE TIPO OLLA DE PRESIÓN[161].	28
FIGURA II- 3 HORNO ELÉCTRICO DE SECADO USADO PARA EL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO [167].	30
FIGURA II- 4 EQUIPO DE ESTERILIZACIÓN CON ÁCIDO PARACÉTICO [190].....	33
FIGURA II- 5. PROCESO DE OXIDACIÓN TÉRMICA.....	38
FIGURA II- 6. CURVA DE FTIR DEL CONECTOR DE CODO DE UNA TUBERÍA QUE FALLÓ MUESTRA LA OXIDACIÓN UNA BANDA DE ABSORCIÓN INDICATIVA DE OXIDACIÓN.[206]	39
FIGURA II- 7 MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HIDROLISIS.....	39
FIGURA II- 8 EFECTOS DE LA RADIACIÓN IONIZANTE EN POLÍMEROS.	40
FIGURA II- 9 ESTABILIDAD DE POLÍMEROS MÉDICOS A VARIOS NIVELES DE RADIACIÓN EN KGY [211].	40
FIGURA III- 1. RESULTADOS DE LA BUSQUEDA EN WEB OF SCIENCE CON LOS TERMINOS RELACIONADOS CON ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO (SHS) E IMPRESIÓN POR MEX.....	50
FIGURA III- 2. NUBE DE PALABRAS CON LOS CRITERIOS DE BÚSQUEDA PARA IMPRESIÓN 3D POR MEX Y A) ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y B) ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO.....	51
FIGURA III- 3. RESULTADOS DE LA BUSQUEDA EN WEB OF SCIENCE CON LOS TERMINOS RELACIONADOS CON ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO E IMPRESIÓN POR MEX.	51
FIGURA III- 4. PUBLICACIONES SOBRE ESTERILIZACIÓN DE PARTES IMPRESAS EN 3D.	52
FIGURA III- 5. PUBLICACIONES SOBRE IMPRESIÓN 3D Y ESTERILIZACIÓN.	53
FIGURA III- 6. PRINCIPALES REVISTAS PUBLICACIONES SOBRE ESTERILIZACIÓN E IMPRESIÓN 3D.	53
FIGURA IV- 1 ESQUEMA DE LA PLANIFICACIÓN DESARROLLADA EN LA INVESTIGACIÓN.	59
FIGURA IV- 2 APARIENCIA DE LOS PATRONES DE IMPRESIÓN Y PORCENTAJES DE RELLENO A) LINEAL- 40% B) LINEAL-80% Y C) HONEYCOMB 40% D) HONEYCOMB 80%.....	60
FIGURA IV- 3 ESQUEMA DEL PROCESO DE IMPRESIÓN Y ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	64
FIGURA IV- 4 PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO. A) OLLA DE PRESIÓN MONIX B) PIRÓMETRO RAYTEK C) OLLA RÁPIDA.	65
FIGURA IV- 5 CICLO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.....	65
FIGURA IV- 6 EQUIPOS USADOS PARA PROCESO DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR. A) HORNO SELECTA B) HORNO ESTERILIZADOR MH-300T.	66
FIGURA IV- 7 CICLO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO.	66
FIGURA IV- 8 PROBETAS PARA ENSAYO DE TRACCIÓN SEGÚN ISO 527-2012 TIPO 1BA. A) RELLENO 80%-LINEAL, B) RELLENO 40%-LINEAL, C) RELLENO 80% - HONEYCOMB D) RELLENO 40% - HONEYCOMB.	68
FIGURA IV- 9 ORIENTACIÓN DE LAS PROBETAS IMPRESAS POR MEX.	68
FIGURA IV- 10 PROBETAS DE DIFERENTES MATERIALES TIPO 1BA USADAS EN EL ENSAYO DE TRACCIÓN.	69
FIGURA IV- 11. ENSAYO DE FLEXIÓN DE UNA PROBETA DE CPE.	70
FIGURA IV- 12 IMPRESIÓN HORIZONTAL DE PROBETAS DE CPE PARA ENSAYO DE FLEXIÓN.....	70
FIGURA IV- 13. A) DIMENSIONES PROBETA PARA ENSAYO SHORE D. B) CONFIGURACIÓN DE LAS PROBETAS PARA ENSAYO DE DUREZA, PATRÓN DE RELLENO LINEAL A 45°.....	71
FIGURA IV- 14- A) ENSAYO DE DUREZA SHORE SOBRE UNA PROBETA DE PLA B) FOTOGRAFÍA DE LAS PROBETAS TÍPICAS USADAS PARA EL ENSAYO SHORE D, SE MUESTRA UNA PROBETA DE PP.	71

FIGURA IV- 15. PROBETAS PARA ENSAYO DE CHARPY Y FLEXIÓN. A. RELLENO 80% LINEAL. A. RELLENO 40% LINEAL. A. RELLENO 80% PANEL DE ABEJA. A. RELLENO 40% PANEL DE ABEJA.	72
FIGURA IV- 16 IMAGEN DE UNA MUESTRA DE CPE PARA EL ENSAYO CHARPY CON MUESCA MECÁNICA.....	72
FIGURA IV- 17. A) CONFIGURACIÓN PROBETA DE ENSAYO IZOD B) FOTOGRAFÍA DE PROBETA DE PA (Z-NYLON) PARA EL ENSAYO IZOD.....	73
FIGURA IV- 18. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) MODELO METTLER-TOLEDO 821.....	74
FIGURA IV- 19 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) TA INSTRUMENTS, MODELO Q2000[265].	74
FIGURA IV- 20. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO LINSEIS MODELO TG-PT1000.....	75
FIGURA IV- 21. A) ESQUEMA DEL PROCESO DE ENSAYO DE TMA POR TORSIÓN B) AJUSTE DE PROBETA DE POLÍMERO DE CPE EN REÓMETRO DMA -TA INSTRUMENTS AR-G2.	75
FIGURA IV- 22. ANALIZADOR TERMOMECAÁNICO TA INSTRUMENTS, MODELO Q400 [269].	77
FIGURA IV- 23. ESTEREOMICROSCOPIO OLYMPUS SZX7.....	77
FIGURA IV- 24. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE MESA PSEM eXPRESS [270].....	78
FIGURA IV- 25. COLORÍMETRO CM-3600D COLORFLEX-DIFF2 458/08.....	78
FIGURA IV- 26 ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO FTIR.	79
FIGURA IV- 27 REÓMETRO CAPILAR.	80
FIGURA V- 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PETG[280].	83
FIGURA V- 2. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES A TRACCIÓN DE PETG-CF IMPRESAS DE MEX ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	85
FIGURA V- 3. RESISTENCIA Y MÓDULO DE FLEXIÓN DEL PETG-CF ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	86
FIGURA V- 4. RESISTENCIA AL IMPACTO DEL PETG-CF ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	87
FIGURA V- 5. DUREZA SHORE DE PETG-CF ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.....	87
FIGURA V- 6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA PETG-CF IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	89
FIGURA V- 7. DEGRADACIÓN TÉRMICA DE PETG-CF IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH) (A) PÉRDIDA DE PESO TG Y (B) CURVAS DTG.....	90
FIGURA V- 8. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PETG-CF IMPRESO POR MEX A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO (TAN Δ) DE PETG-CF CON RELLENOS DEL 40% Y 80%.	92
FIGURA V- 9. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO (TMA) DE PETG-CF IMPRESO EN 3D IMPRESOS Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	94
FIGURA V- 10. FRACTURAS DE PETG-CF IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA CHARPY. A1-A4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PETG SIN ESTERILIZAR, B1-B4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, B1-B4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	95
FIGURA V- 11. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) ASÍ COMO CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI) DEL PETG-CF. ^{A-E} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN (P < 0,05).	96
FIGURA V- 12. ESPECTROS INFRARROJOS DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE PETG-CF IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR SECO Y POR CALOR HÚMEDO.....	97
FIGURA V- 13. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLI-ÁCIDO POLILÁCTICO[299].....	98
FIGURA V- 14 . CAMBIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PROBETAS DE PLA IMPRESAS EN 3D CON LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH) CON RELLENO DEL 40% Y 80% Y CON TIPO DE RELLENO LINEAL (L) Y HONEYCOMB (H).	100
FIGURA V- 15. A) MÓDULO DE FLEXIÓN Y B) RESISTENCIA A LA FLEXIÓN PARA MUESTRAS DE PLA IMPRESAS POR MEX CON DIFERENTES PORCENTAJES DE RELLENO.	101
FIGURA V- 16. RESISTENCIA AL IMPACTO CHARPY PARA MUESTRAS DE PLA IMPRESAS POR MEX CON DIFERENTES PORCENTAJES DE RELLENO (80%-40%).	103
FIGURA V- 17. RESULTADOS DEL ENSAYO DE DUREZA SHORE D PARA MUESTRAS PLA IMPRESAS POR MEX CON DIFERENTES NIVELES DE RELLENO (80%-40%).	103

FIGURA V- 18. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO (DSC) PARA PLA IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO (MH) Y POR CALOR SECO (DH).	105
FIGURA V- 19. DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL PLA IMPRESO MEX CON LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO (DH) Y EL CALOR HÚMEDO (MH), (A) TG PÉRDIDA DE PESO Y (B) CURVAS DTG.	106
FIGURA V- 20. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PLA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO (TAN Δ).	107
FIGURA V- 21. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO DE PLA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO, EL CAMBIO DE DIMENSIÓN (μM) INDICA LA DIFERENCIA DE TAMAÑO EN LA MUESTRA A TEMPERATURA T Y A TEMPERATURA AMBIENTE.	109
FIGURA V- 22. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DE PLA IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA CHARPY. A1-A4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PLA-SIN ESTERILIZAR, B1-B4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, B1-B4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	110
FIGURA V- 23 DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) ASÍ COMO CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI) DEL PLA. ^{A-F} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN (P < 0,05).	112
FIGURA V- 24. ESPECTROS INFRARROJOS DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE PLA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR SECO Y POR CALOR HÚMEDO.	112
FIGURA V- 25. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PETG [332].	114
FIGURA V- 26. CAMBIO DE LOS PARÁMETROS MECÁNICOS DE LAS PROBETAS EN CPE CON LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO MEDIDOS CON EL ENSAYO DE TRACCIÓN.	116
FIGURA V- 27. CAMBIO DE LOS PARÁMETROS DE FLEXIÓN DE PROBETAS DE CPE IMPRESAS POR MEX LUEGO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	117
FIGURA V- 28. RESULTADOS DEL ENSAYO DE RESISTENCIA AL IMPACTO CHARPY PARA MUESTRA DE CPE IMPRESO POR MEX CON DIFERENTES NIVELES DE RELLENO (80%-40%).	118
FIGURA V- 29. RESULTADOS DEL ENSAYO DE DUREZA SHORE D PARA MUESTRAS DE CPE IMPRESAS POR MEX CON DIFERENTES NIVELES DE RELLENO (80%-40%).	118
FIGURA V- 30. COMPARACIÓN DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL FILAMENTO DE CPE, CPE IMPRESO EN 3D, CPE ESTERILIZADO POR CALOR SECO Y CPE ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO.	119
FIGURA V- 31. DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL CPE IMPRESO MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH), (A) PÉRDIDA DE PESO TG Y (B) PRIMERAS CURVAS DERIVADAS DTG.	121
FIGURA V- 32. CURVAS DE ANÁLISIS TÉRMICO MECÁNICO DINÁMICO (DMTA) A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUACIÓN (TAN Δ) DE CPE IMPRESO EN 3D.	122
FIGURA V- 33. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO (TMA) PARA EL CPE IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO, EL CAMBIO DE DIMENSIÓN (MM) SIGNIFICA LA DIFERENCIA DE TAMAÑO EN LA MUESTRA A TEMPERATURA T Y A TEMPERATURA AMBIENTE.	124
FIGURA V- 34. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DE CPE IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA CHARPY. A1-A4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS CPE-SIN ESTERILIZAR, B1-B4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, C1-C4) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	125
FIGURA V- 35. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) ASÍ COMO CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI) DEL CPE. ^{A-E} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN (P < 0,05).	126
FIGURA V- 36. ESPECTROS INFRARROJOS DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE CPE IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR SECO Y POR CALOR HÚMEDO.	127
FIGURA VI- 1. UNIDADES ESTRUCTURALES QUÍMICAS DEL PLA	129
FIGURA VI- 2. UNIDADES ESTRUCTURALES QUÍMICAS DE LA HIDROXIAPATITA.	130
FIGURA VI- 3. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES A TRACCIÓN DE PLA-HA IMPRESAS DE MEX ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	132
FIGURA VI- 4. RESISTENCIA Y MÓDULO DE FLEXIÓN DEL PLA-HA ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	132

FIGURA VI- 5. A) RESISTENCIA AL IMPACTO CHARPY Y B) DUREZA SHORE D PARA MUESTRAS DE PLA Y PLA-HA IMPRESAS POR MEX	133
FIGURA VI- 6. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL PLA-HA Y FILAMENTO DE PLA-HA, SIN ESTERILIZAR Y ESTERILIZADO CON CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO	134
FIGURA VI- 7. DEGRADACIÓN TÉRMICA DE PLA-HA IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH) (A) PÉRDIDA DE PESO TG Y (B) CURVAS DTG	135
FIGURA VI- 8. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PLA-HA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO (TAN Δ).....	137
FIGURA VI- 9. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO TÉRMICO (TMA) PARA EL PLA-HA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y POR CALOR HÚMEDO, EL CAMBIO DE DIMENSIÓN (MM) SIGNIFICA LA DIFERENCIA DE TAMAÑO EN LA MUESTRA A TEMPERATURA T Y A TEMPERATURA AMBIENTE. ALPHA ES EL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA.	138
FIGURA VI- 10. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DE PLA-HA DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA CHARPY. (A) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA SIN ESTERILIZAR (B) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO (C) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	139
FIGURA VI- 11. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) ASÍ COMO CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI) DEL PLA-HA. ^{A-C} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN ($p < 0,05$).	140
FIGURA VI- 12. CURVAS DE FTIR DE PLA-HA IMPRESO POR MEX, PLA-HA ESTERILIZADO POR CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO.....	142
FIGURA VII- 1. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN DEL PLA SMARTFILL.	145
FIGURA VII- 2. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLEXIÓN DEL PLA SMARTFILL.	146
FIGURA VII- 3. DSC PRIMERA CURVA DE CALENTAMIENTO PARA PLA SMARTFILL ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.	147
FIGURA VII- 4. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PLA-SF IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO (TAN Δ).....	148
FIGURA VII- 5. CURVA DE TMA DEL PLA SMARTFILL ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.....	149
FIGURA II- 6. IMÁGENES POR MICROSCOPIA SEM DEL PLA -SF IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA IZOD. A1-A3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PLA-SF-3D, B1-B3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO, B1-B3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO.	150
FIGURA VII- 7. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE), ASÍ COMO TAMBIÉN CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI) DEL PLA-SF. ^{A-E} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE FORMULACIONES ($p < 0,05$).....	151
FIGURA VII- 8. ESPECTROS INFRARROJOS DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE PLA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR SECO Y POR CALOR HÚMEDO.	152
FIGURA VIII-1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLICARBONATO.....	154
FIGURA VIII- 2. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN DEL PC.	156
FIGURA VIII- 3. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLEXIÓN DEL PC.	157
FIGURA VIII- 4. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA PC IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	158
FIGURA VIII- 5. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PC IMPRESO POR MEX A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO (TAN Δ) DE PC.....	159
FIGURA VIII- 6. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO (TMA) DE PC IMPRESO EN 3D IMPRESOS Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	160

FIGURA VIII- 7. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DE PC IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA IZOD. A1-A3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PC-SIN ESTERILIZAR, B1-B3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, C1-C3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	162
FIGURA VIII- 8. DIFERENCIA TOTAL DE COLOR ΔE E ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI). DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE FORMULACIONES ($P < 0,05$).	163
FIGURA VIII- 9. FTIR -ATR PARA EL PC ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	164
FIGURA VIII- 10. ESTRUCTURA QUÍMICA Z-NYLON (PA-12) [472].	166
FIGURA VIII- 11. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN DEL NYLON.	167
FIGURA VIII- 12. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLEXIÓN DEL NYLON.	168
FIGURA VIII- 13. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA NYLON IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	169
FIGURA VIII- 14. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA NYLON IMPRESO POR MEX A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO ($TAN \Delta$) DE NYLON.	170
FIGURA VIII- 15. CURVAS DE ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO (TMA) DE NYLON IMPRESO EN 3D IMPRESO Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	171
FIGURA VIII- 16. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DE NYLON IMPRESO DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA IZOD. A1-A3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PA SIN ESTERILIZAR, B1-B3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, C1-C3) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	172
FIGURA VIII- 17. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) Y CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI). ^{A-C} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN ($P < 0,05$)	173
FIGURA VIII- 18. ESPECTRO DE FTIR-ATR DE NYLON ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	174
FIGURA VIII- 19. ESTRUCTURA QUÍMICA POLIPROPILENO.	175
FIGURA VIII- 20. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN DEL NYLON.	178
FIGURA VIII- 21. EFECTO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN DEL NYLON.	178
FIGURA VIII- 22. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA PP IMPRESO POR MEX, ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	179
FIGURA VIII- 23. CURVAS DE ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO TÉRMICO (DMA) PARA PP IMPRESO POR MEX A) MÓDULO DE ALMACENAMIENTO, G' Y B) FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO ($TAN \Delta$) DE PP.	180
FIGURA VIII- 24. IMÁGENES ÓPTICAS TÍPICAS DEL PP IMPRESO Y DESPUÉS DE SUFRIR UNA FRACTURA CON LA PRUEBA DE CHARPY. A-C) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS PP SIN ESTERILIZAR, D-F) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR SECO, G-I) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA ESTERILIZADA POR CALOR HÚMEDO.	181
FIGURA VIII- 25. DIFERENCIAS TOTALES DE COLOR (ΔE) Y CAMBIOS EN EL ÍNDICE DE AMARILLEZ (YI). ^{A-F} DIFERENTES LETRAS MUESTRAN DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE PROCESOS ESTERILIZACIÓN ($P < 0,05$).	182
FIGURA VIII- 26. ESPECTRO DE FTIR-ATR DEL PP ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	183
FIGURA IX- 1. A) PROBETAS DE PP DEFORMADAS LUEGO DEL PROCESO DE IMPRESIÓN POR MEX. B) COMPARACIÓN DE PROBETAS DE PP, PA Y PC LUEGO DEL PROCESO DE IMPRESIÓN POR MEX.	185
FIGURA IX- 2. ESQUEMA DEL MODELO VISCOELÁSTICO DE MAXWELL MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO EN SERIE DEL ELEMENTO ELÁSTICO (MUELLE) Y ELEMENTO VISCOSO (ÉMBOLO).	186
FIGURA IX- 3. REPRESENTACIÓN DE LA DEFORMACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO SEGÚN EL MODELO DE MAXWELL BAJO LA ACCIÓN DE UNA TENSIÓN CONSTANTE	188
FIGURA IX- 4. ESQUEMA DEL MODELO VISCOELÁSTICO DE KELVIN-VOIGT EN EL CUAL SE TIENE UN ACOPLAMIENTO EN PARALELO DEL ELEMENTO ELÁSTICO Y ELEMENTO VISCOSO.	188

FIGURA IX- 5. ESQUEMA DE LA ELONGACIÓN QUE SUFRE EN EL TIEMPO UN ELEMENTO VISCOELÁSTICO QUE CUMPLE EL MODELO DE KELVIN VOIGHT.	189
FIGURA IX- 6. REPRESENTACIÓN DE LA DEFORMACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO SEGÚN EL MODELO DE MAXWELL BAJO LA ACCIÓN DE UNA TENSIÓN CONSTANTE.	189
FIGURA IX- 7. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DEFORMACIÓN REAL QUE SUFRE UN POLÍMERO, EN EL CUAL SE OBSERVA LA DEFORMACIÓN INSTANTÁNEA, LA DEFORMACIÓN Y LA RECUPERACIÓN VISCOSAS DEL MATERIAL.	190
FIGURA IX- 8. ESQUEMA DEL MODELO VISCOELÁSTICO COMBINADO (BURGUERS).	190
FIGURA IX- 9. ESQUEMA DE LA RELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD DINÁMICA Y VISCOSIDAD CINEMÁTICA.	192
FIGURA IX- 10. ESQUEMA DE LA LEY DE LA POTENCIA QUE MUESTRA $\log \tau$ VERSUS $\log (d\gamma/dt)$ PARA DIFERENTES TIPOS DE FLUIDOS.	193
FIGURA IX- 11. GRÁFICA DE VISCOSIDAD DEL PP, POLYFORT® FIPP 30 T K1005 A 3 TEMPERATURAS [8].	193
FIGURA IX- 12. A) ESQUEMA DE UN VISCOSÍMETRO DE CILINDRO COAXIAL B) ESQUEMA DE VISCOSÍMETRO DE PLACA Y CONO.	194
FIGURA IX- 13. ESQUEMA DE UN REÓMETRO CAPILAR.	195
FIGURA IX- 14. ILUSTRACIÓN CURVA DE CAÍDA DE PRESIÓN (ΔP_{Tot}) VERSUS FLIJO VOLUMÉTRICO (Q) PARA 3 BOQUILLAS (3 RELACIONES L/D).	197
FIGURA IX- 15. ILUSTRACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA CORRECCIÓN DE BAGLEY.	197
FIGURA IX- 16. REPRESENTACIÓN DE BAGLEY: CAÍDA DE PRESIÓN FRENTE L/D PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE CIZALLA.[555]	197
FIGURA IX- 17- APROXIMACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL MODELO DE CROSS-WLF EN ECUACIONES (9. 36) Y (9. 37)[561].	200
FIGURA IX- 18. REPRESENTACIÓN DE BAGLEY CAÍDA DE PRESIÓN FRENTE A L/D PARA VARIAS VELOCIDADES DE CIZALLA Y AJUSTE LINEAL DE LAS MEDICIONES DE PRESIÓN CON TRES BOQUILLAS PARA POLIPROPILENO.	202
FIGURA IX- 19. CORRECCIÓN DE RABINOWITCH, PERFIL DE VELOCIDAD PARA UN FLUIDO NEWTONIANO Y PARA UNO NO NEWTONIANO.	204
FIGURA IX- 20. VELOCIDAD DE CIZALLA APARENTE γ_{app} vs ESFUERZO CORTANTE CORREGIDO γ_{app} PARA CALCULAR LA CORRECCIÓN DE RABINOWITSCH.	204
FIGURA IX- 21. AJUSTE DE CURVA POLINÓMICA PARA EL CÁLCULO DE PENDIENTES (PP 220°C Y 240 °C, L/D=10).	205
FIGURA IX- 22. AJUSTE DE CURVA POLINÓMICA PARA EL CÁLCULO DE PENDIENTES (PP 220°C Y 240 °C, L/D=20).	205
FIGURA IX- 23. AJUSTE DE CURVA POLINÓMICA PARA EL CÁLCULO DE PENDIENTES (PP 220°C Y 240 °C, L/D=30).	206
FIGURA IX- 24. VISCOSIDAD REAL DEL PP A 220°C Y 240°C.	206
FIGURA IX- 25 PARÁMETROS INCLUIDOS EN MINITAB PARA LA PREDICCIÓN DE VISCOSIDAD CON EL MODELO DE CROSS-WLF.	208
FIGURA IX- 26. GRAFICA DE RESIDUOS DE LA PREDICCIÓN DEL MODELO DE CROSS-WLF OBTENIDOS A PARTIR DEL PROGRAMA MINITAB.	208
FIGURA IX- 27 CURVA DEL PP CON VALORES REALES VS PREDICCIÓN DEL MODELO DE CROSS-WLF.	209

INDICE DE TABLAS

TABLA I- 1. DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES PROCESOS DE MA.....	5
TABLA I- 2. EJEMPLOS DE DISPOSITIVOS MÉDICOS ASOCIADOS CON LA CLASE DE DISPOSITIVOS DE LA FDA.....	9
TABLA I- 3 METALES USADOS EN APLICACIONES MÉDICAS IMPLANTABLES	10
TABLA I- 4 APLICACIONES MÉDICAS IMPLANTABLES DE POLÍMEROS EN MEDICINA.	11
TABLA I- 5 APLICACIONES COTIDIANAS DE POLÍMEROS Y EN DISPOSITIVOS E INSTRUMENTACIÓN MÉDICA.....	12
TABLA I- 6 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL ABS.....	14
TABLA I- 7 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL PLA	15
TABLA I- 8 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL PETG.....	15
TABLA I- 9 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL PETG.....	15
TABLA I- 10 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL NYLON	16
TABLA I- 11 PARÁMETROS TÍPICOS DE IMPRESIÓN POR MEX DEL PP	16
TABLA II- 1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.....	27
TABLA II- 2 ACTIVIDADES DENTRO DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.....	28
TABLA II- 3 NORMAS UNE-ISO PARA PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.	34
TABLA II- 4 APLICACIONES MÉDICAS DEL PROCESO DE MEX, FUNCIONES, REQUISITOS Y MODOS DE FALLA.....	36
TABLA II- 5 SUSCEPTIBILIDAD A LA OXIDACIÓN DE DIFERENTES POLÍMEROS [205].....	38
TABLA II- 6 RESUMEN DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN MÁS UTILIZADOS EN LOS PLÁSTICOS COMUNES UTILIZADOS EN LOS PROCESOS DE IMPRESIÓN MEX (ADAPTADO DE [208]).....	42
TABLA II- 7. EJEMPLO DE FILAMENTOS PARA MEX COMERCIALES QUE PUEDEN SOPORTAR LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	45
TABLA III- 1. FICHA DE PLANIFICACIÓN DE LA BÚSQUEDA LITERARIA	49
TABLA III- 2. OPERADORES BOOLEANOS PARA LA BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA Y RESULTADOS DE LA BÚSQUEDA EN LA BASE DE BASE DE DATOS WEB OF SCIENCE	49
TABLA III- 3. RESUMEN DE LOS ARTÍCULOS MÁS CITADOS DE LA BÚSQUEDA DE ESTERILIZACIÓN E IMPRESIÓN 3D.	54
TABLA IV- 1 PRINCIPALES PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D DE LOS MATERIALES FABRICADOS EN LA IMPRESORA PRUSA I3 MK3s, OBTENIDOS DEL PROGRAMA SLIC3R PRUSA EDITION.	61
TABLA IV- 2 PRINCIPALES PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D DE LOS MATERIALES FABRICADOS EN LAS VARIAS IMPRESORAS, PARÁMETROS OBTENIDOS DE SU RESPECTIVO PROGRAMA DE CONFIGURACIÓN.	61
TABLA IV- 3 MATERIALES Y NOMENCLATURA EMPLEADOS EN LA INVESTIGACIÓN.....	62
LOS ÁNGULOS DE RELLENO EN TODAS LAS IMPRESIONES CON EL TIPO LINEAL FUERON A 45°. LAS IMPRESORAS USADAS EN EL PROCESO DE IMPRESIÓN, PARA LOS MATERIALES USADOS, SE DETALLAN EN LA TABLA IV- 4.....	62
TABLA IV- 5 IMPRESORAS USADAS EN LA INVESTIGACIÓN.....	63
TABLA IV- 6 MATERIALES Y EQUIPO PARA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.	65
TABLA IV- 7 MATERIALES Y EQUIPO PARA ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO.	66
TABLA IV- 8 MATRIZ DE ENSAYOS REALIZADOS SOBRE CADA MATERIAL.....	67
TABLA IV- 9 CICLOS DE CALENTAMIENTO ENFRIAMIENTO EN EL ENSAYO DSC DE LOS MATERIALES DE LA INVESTIGACIÓN. .	73
TABLA IV- 10 RANGOS DE TEMPERATURA PARA EL ENSAYO DE DMA.	76
TABLA IV- 1 PRINCIPALES PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D DE LOS MATERIALES FABRICADOS EN LA IMPRESORA PRUSA I3 MK3s, OBTENIDOS DEL PROGRAMA SLIC3R PRUSA EDITION.	61
TABLA IV- 2 PRINCIPALES PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D DE LOS MATERIALES FABRICADOS EN LAS VARIAS IMPRESORAS, PARÁMETROS OBTENIDOS DE SU RESPECTIVO PROGRAMA DE CONFIGURACIÓN.	61
TABLA IV- 3 MATERIALES Y NOMENCLATURA EMPLEADOS EN LA INVESTIGACIÓN.....	62
LOS ÁNGULOS DE RELLENO EN TODAS LAS IMPRESIONES CON EL TIPO LINEAL FUERON A 45°. LAS IMPRESORAS USADAS EN EL PROCESO DE IMPRESIÓN, PARA LOS MATERIALES USADOS, SE DETALLAN EN LA TABLA IV- 4.....	62
TABLA IV- 5 IMPRESORAS USADAS EN LA INVESTIGACIÓN.....	63
TABLA IV- 6 MATERIALES Y EQUIPO PARA ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO.	65
TABLA IV- 7 MATERIALES Y EQUIPO PARA ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO.	66
TABLA IV- 8 MATRIZ DE ENSAYOS REALIZADOS SOBRE CADA MATERIAL.....	67
TABLA IV- 9 CICLOS DE CALENTAMIENTO ENFRIAMIENTO EN EL ENSAYO DSC DE LOS MATERIALES DE LA INVESTIGACIÓN. .	73
TABLA IV- 10 RANGOS DE TEMPERATURA PARA EL ENSAYO DE DMA.	76

TABLA V- 1. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS PETG-CF IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	84
TABLA V- 2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS DE PETG-CF IMPRESAS POR MEX SOMETIDAS A PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	88
TABLA V- 3 PRINCIPALES PARÁMETROS TÉRMICOS DEL PETG-CF-CF IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	89
TABLA V- 4 MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110°C Y LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T _g) DE LAS MUESTRAS IMPRESAS EN 3D POR MEX DE PETG-CF Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).....	93
TABLA V- 5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA DESPUÉS DE LA PRUEBA TMA EN MUESTRAS DE PETG-CF IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADOS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	93
TABLA V- 6. ÍNDICES DE COLOR CIELAB (L*, A*, B*) DE LAS PIEZAS IMPRESAS EN 3D DE PETG-CF ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN	96
TABLA V- 7. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE PLA IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	99
TABLA V- 8. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRA DE PLA IMPRESAS EN 3D CON DIFERENTES DENSIDADES DE RELLENO, TIPO DE RELLENO SOMETIDAS A PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	102
TABLA V- 9 PRINCIPALES PARÁMETROS TÉRMICOS DE PLA IMPRESO, ESTERILIZADO CON CALOR SECO Y CALOR HÚMEDO.	105
TABLA V- 10. MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110°C Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T _g) DE LAS MUESTRAS IMPRESAS EN 3D Y ESTERILIZADAS.	108
TABLA V- 11. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (CTE) DESPUÉS DE LA PRUEBA DE TMA EN MUESTRAS IMPRESAS DE PLA Y ESTERILIZADAS CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	110
TABLA V- 12. ÍNDICES DE COLOR (L*, A*,B*) DE PIEZAS IMPRESAS EN 3D DE PLA, ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	111
TABLA V- 13. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE CPE IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	114
TABLA V- 14. PROPIEDADES MECÁNICAS DE PROBETAS DE CPE IMPRESAS EN 3D CON DIFERENTES DENSIDADES DE RELLENO, TIPO DE PATRÓN DE RELLENO Y PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	116
TABLA V- 15. PARÁMETROS TÉRMICOS PRINCIPALES DEL CPE IMPRESO POR MEX Y CPE ESTERILIZADO CON CALOR SECO Y HÚMEDO.....	120
TABLA V- 16. MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)' A 40 °C Y 110°C Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T _g) DEL CPE IMPRESO EN 3D Y MUESTRAS ESTERILIZADAS.	123
TABLA V- 17 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA PARA CPE DESPUÉS DE LA PRUEBA DE TMA EN MUESTRAS IMPRESAS Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	123
TABLA V-18. ÍNDICES DE COLOR (L*,A*,B*) DE LAS PIEZAS IMPRESAS EN 3D HECHAS DE CPE, DESPUÉS Y ANTES DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO (DH) Y EL CALOR HÚMEDO(MH)	126
TABLA VI- 1 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS PLA MÁS HIDROXIAPATITA IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO	131
TABLA VI- 2.1 MECÁNICAS DEL PLA-HA IMPRESAS EN 3D CON DIFERENTES DENSIDADES DE RELLENO, TIPO DE RELLENO Y PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	131
TABLA VI- 3.2 TÉRMICOS PRINCIPALES DEL PLA Y PLA-HA IMPRESOS POR MEX Y ESTERILIZADOS CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	134
TABLA VI- 4. PARÁMETROS TÉRMICOS DEL ENSAYO DE TGA DEL PL-HA IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO CON CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).	136
TABLA VI- 5 MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110 °C Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE VÍTREA (T _g) DE LAS MUESTRAS DE PLA-HA IMPRESAS EN 3D Y ESTERILIZADAS	137
TABLA VI- 6. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA DESPUÉS DE LA PRUEBA DE TMA EN MUESTRAS IMPRESAS Y ESTERILIZADAS PLA-HA POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH)	138
TABLA VI- 7. ÍNDICES DE COLOR (L*,A*,B*) DE LAS PIEZAS IMPRESAS EN 3D HECHAS DE CPE, DESPUÉS Y ANTES DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO (DH) Y EL CALOR HÚMEDO(MH).	140

TABLA VII-1. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE PLA SMARTFILL IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	144
TABLA VII- 2. RESUMEN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PLA SMARTFILL® ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE ESTERILIZACIÓN	144
TABLA VII- 3. 3 TÉRMICOS PRINCIPALES A PARTIR DEL ENSAYO DE DSC DE PROBETAS DE PLA SMARTFILL (PLA-SF) ANTES Y DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR SECO (DH) Y CALOR HÚMEDO (MH).....	147
TABLA VII- 4 MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110 °C Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE VÍTREA (<i>T_g</i>) DE LAS MUESTRAS DE PLA-SF IMPRESAS EN 3D Y ESTERILIZADAS	149
TABLA VII- 5 RESULTADOS ANÁLISIS TERMOMECÁNICO TMA PLA SMARTFILL.....	149
TABLA VII- 6. PARÁMETROS DE COLOR PARA EL ESPACIO CIE L*A*B* DE PLA-SF SIN ESTERILIZAR Y CON LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.	151
TABLA VIII- 1. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE POLICARBONATO IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	155
TABLA VIII- 2. PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS LUEGO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN PARA EL POLICARBONATO.	156
TABLA VIII- 3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS DE PC IMPRESAS POR MEX SOMETIDAS A PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	157
TABLA VIII- 4. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE DSC SOBRE POLICARBONATO IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	158
TABLA VIII- 5. MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110°C Y LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (<i>T_g</i>) DE LAS MUESTRAS IMPRESAS EN 3D POR MEX DE PC Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).	160
TABLA VIII- 6 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA DESPUÉS DE LA PRUEBA TMA EN MUESTRAS DE PC IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADOS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	161
TABLA VIII- 7. PARÁMETROS DE COLOR PARA EL ESPACIO CIE L*A*B* DE PC SIN ESTERILIZAR Y CON LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.	162
TABLA VIII- 8. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE NYLON IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	166
TABLA VIII- 9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS DE NYLON IMPRESAS POR MEX SOMETIDAS A PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	168
TABLA VIII- 10. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE DSC SOBRE Z-NYLON IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO, CALOR SECO.....	169
TABLA VIII- 11. MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110°C Y LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (<i>T_g</i>) DE LAS MUESTRAS IMPRESAS EN 3D POR MEX DE NYLON Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).....	170
TABLA VIII- 12. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA DESPUÉS DE LA PRUEBA TMA EN MUESTRAS DE NYLON IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADOS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	171
TABLA VIII- 13. PARÁMETROS DE COLOR PARA EL ESPACIO CIE L*A*B* DE NYLON SIN ESTERILIZAR Y LUEGO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.....	173
TABLA VIII- 14. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE NYLON IMPRESAS POR MEX Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.....	177
TABLA VIII- 15. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS DE PP IMPRESAS POR MEX SOMETIDAS A PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN POR CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO.	177
TABLA VIII- 16. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE DSC SOBRE PP IMPRESO POR MEX Y ESTERILIZADO POR CALOR HÚMEDO, CALOR SECO.....	179
TABLA VIII- 17. MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (G)'A 40 °C Y 110°C Y LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (<i>T_g</i>) DE LAS MUESTRAS IMPRESAS EN 3D POR MEX DE NYLON Y ESTERILIZADAS POR CALOR HÚMEDO (MH) Y CALOR SECO (DH).....	181
TABLA VIII- 18. PARÁMETROS DE COLOR PARA EL ESPACIO CIE L*A*B* DE NYLON SIN ESTERILIZAR Y LUEGO DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN.....	182

TABLA IX- 1 TABLA INTERPRETACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO DE KELVIN VOIGT EN LA CURVA DE FLUENCIA DEL MATERIAL.....	191
TABLA IX- 2 PRESIONES Y VELOCIDADES DE CIZALLA EN REÓMETRO PARA POLIPROPILENO A 220°C Y 240°C.....	201
TABLA IX- 3 VALORES DE LA CORRECCIÓN DE BAGLEY PARA PP A 220°C	202
TABLA IX- 4 CORRECCIÓN DE BAGLEY PARA PP A 240°.....	203
TABLA IX- 5. AJUSTE DE LA VELOCIDAD DE CIZALLA PARA PP A 220°C (CORRECCIÓN DE RABINOWITCH), PARA L/D=10.	205
TABLA IX- 6. VALORES DE VISCOSIDAD REAL DEL PP A 220°C.	207
TABLA IX- 7. VALORES DE VISCOSIDAD REAL DEL PP A 240°C	207
TABLA IX- 8. PARÁMETROS DEPENDIENTES MODELO CROSS-WLF PARA PP CON MINITAB	208
TABLA IX- 9 COMPARACIÓN DE LA VISCOSIDAD DEL PP POR EL MODELO DE CROSS WLF VS LOS DATOS EXPERIMENTALES.	209

ABREVIATURAS

AAMI: Asociación para el Avance en Instrumentación Médica

ADN: Ácido desoxirribonucleico

ANOVA: Análisis de la varianza

ATR: Attenuated total reflectance

DMA: Análisis mecánico dinámico

PGA: Ácido poliglicólico

PLA: Ácido poliláctico

TGA: Análisis termogravimétrico

ABS: Acrilonitrilo butadieno estireno

BJ: Binder Jetting

BPA: Bisfenol A

β -TCP: Tricalcio de fosfato beta

CF: Fibra de carbono

CHDM: Ciclohexanedimetanol

CPE: Copoliéster

CTE: Coeficiente de expansión térmica lineal

DLP: Direct Light Processing

DMLS: Direct Metal Laser Sintering

DOD: Drop On Demand

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DTG: Pico correspondiente de la primera derivada de la curva de análisis termogravimétrico

DTMA: Dynamic mechanical thermal analysis

EBM: Electron Beam Melting

ECTFE: Clorotrifluoroetileno de etileno

ETO: Óxido de etileno

FDA: Administración de Alimentos y Medicamentos

FDM: Modelado por deposición fundida

FEP: Fluorano propileno fluorado

FTIR: Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier

GFPP: Relleno de fibra de vidrio
HA: Hidroxiapatita
HDPE: Polietileno de alto peso molecular
IEP: Implantes específicos en el paciente
LBDM: Laser-Based Metal Deposition
LENS: Laser Engineering Net Shaping
LOM: Laminated Object Manufacturing
MA: Manufactura aditiva
MJ: Material Jetting
OH: Hidroxilo
PA: Poliamida
PA12: Poliamida 12
PCL: Poli(ϵ -caprolactona)
PCL: Policarbonato
PET: Polietileno tereftalato.
PETG: polietileno tereftalato glicol
PFA: perfluoroalcóxido
PMMA: polimetilmetacrilato
PP: Polipropileno
PPEK: Polietercetona
PPEs: Equipos de protección personal
PPS: sulfuro de polifenileno
PSU: Polisulfona
PTFE: Politetrafluoroetileno
PU: Poliuretano
PVA: Polivinilo alcohol
PVC: Cloruro de polivinilo
PVF: Fluoruro de polivinilo
PVF2: Difluoruro de polivinilideno
RPM: Revoluciones por minuto
SAN: Acrilonitrilo de estireno

SLA: Stereolithography

SLM: Selective Laser Melting

SLS: Selective Laser Sintering

STL: Estereolitografía

TMA: Análisis termo-mecánico

TPA: Elastómero termoplástico de poliamida

TPE: Elastómero termoplástico

UAM: Ultrasonic Additive Manufacturing

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular

UV: Ultravioleta

WLF: Williams-Landel-Ferry

WOS: Web of Science

YI: Índice de amarillez

TERMINOS

a^*	$[-]$	Intensidad de los colores opuestos rojo-verde en la escala CIE
A_1	$[-]$	Constante del modelo de Cross WLF
A_2	$[K]$	Constante del modelo de Cross WLF
D	$[Pa \cdot s]$	Diámetro del capilar
D_1	$[Pa \cdot s]$	Viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica
b^*	$[-]$	Intensidad de los colores opuestos azul-amarillo en la escala CIE
D_2	$[K/Pa]$	Constante del modelo de Cross-WLF que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión
ΔE	$[-]$	Diferencia total de color
ϕ_w	$[-]$	Fracción en peso de la matriz polimérica de las muestras
ΔH_{cc}	$[W]$	Entalpia de cristalización fría
ΔH_m	$[W]$	Entalpia de fusión
ΔH_{100}	$[W]$	Entalpia de fusión para el material teóricamente 100% cristalino
ΔP	$[bar]$	Constante del modelo de Cross-WLF que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión
ΔP_e	$[bar]$	Caída de presión en la entrada (corrección de Bagley)
ΔP_{tot}	$[bar]$	Caída de presión total (corrección de Bagley)
e	$[Pa \cdot s]$	Longitud aparente adicional (corrección de Bagley)
ξ_{KV-E}	$[MPa]$	Constante elástica del resorte en el elemento de Kelvin-Voigt
ξ_{M-E}	$[MPa]$	Constante elástica del resorte en el elemento de Maxwell
G'	$[MPa]$	Módulo de almacenamiento
$\dot{\gamma}$	$[s^{-1}]$	Velocidad de cizalla a la que está siendo procesado el material

γ_{app}	$[s^{-1}]$	Velocidad de cizalla aparente
η	$[Pa/s]$	Viscosidad
η_{app}	$[Pa/s]$	Viscosidad aparente
η_{KV-V}	$[Pa/s]$	Constante viscosa émbolo en el elemento de Kelvin-Voigt
η_{M-V}	$[Pa/s]$	Constante viscosa émbolo en el elemento de Maxwell
η_0	$[Pa/s]$	Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula
L	$[mm]$	Longitud de la boquilla del reómetro
L^*	$[-]$	Nivel de Brillo escala CIE
μ	$[Pa \cdot s]$	Viscosidad dinámica o absoluta
n	$[-]$	Modelo Cross: Pendiente del comportamiento pseudoplástico del material
ν	$[m^2/s]$	Viscosidad cinemática
p	$[-]$	Probabilidad de que un valor estadístico calculado sea posible dada una hipótesis nula cierta
P	$[Pa]$	Presión
Q	$[m^3/s]$	Tasa de flujo volumétrico a través del capilar debido a la presión
R	$[mm]$	Radio de la columna del viscosímetro capilar
σ	$[MPa]$	Esfuerzo aplicado
T	$[^{\circ}C]$	Temperatura
$T_{m\acute{a}x}$	$[^{\circ}C]$	Temperatura de degradación máxima, análisis termogravimétrico
t	$[s]$	Tiempo
T_g	$[^{\circ}C]$	Temperatura de transición vítrea
T_m	$[^{\circ}C]$	Temperatura de fusión
T_m	$[K]$	Temperatura del material durante el proceso del modelo de Cross-WLF
τ	$[Pa]$	Esfuerzo cortante
τ_{corr}	$[Pa]$	Esfuerzo de corte corregido

τ^*	[Pa]	Tensión de cizalla a la que se inicia el comportamiento pseudoplástico del material
$\tan \delta$	[-]	Coefficiente de amortiguamiento
τ_{app}	[Pa]	Tensión de cizalla aparente
T_o	[°C]	Temperatura de inicio de degradación “onset”, análisis termogravimétrico
Ω	[rad/s]	Velocidad angular del cilindro interior de un viscosímetro rotacional
χ_c	[%]	Índice de cristalinidad



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Capítulo 1

1.1 Introducción

En este capítulo se realiza una introducción y se describen los procesos de impresión 3D. En la parte inicial se describen de forma general los diferentes procesos de impresión 3D con énfasis en el proceso de impresión por MEX. Luego se describen los requisitos requeridos en los materiales para aplicaciones médicas, inmediatamente se describen los materiales que se usan en aplicaciones médicas, con énfasis en el proceso de MEX. A continuación, se explican las características que deben tener los materiales impresos en 3D para aplicaciones médicas. También se detallan las características de las piezas de varios materiales impresas por MEX. Finalmente se detalla el diseño de materiales compuestos para impresión 3D por MEX y las consideraciones que deben tomarse en cuenta en el proceso de impresión por MEX.

1.2 MOTIVACIÓN

En la última década la impresión 3D ha cobrado elevado interés. De esta manera se ha usado para diversas aplicaciones tales como medicina, ingeniería, arquitectura, industria entre otras, debido a la facilidad que presenta para hacer formas complejas que con otros procesos de fabricación difícilmente se obtienen. La impresión 3D consiste en la adición de sucesivas de capas de material formando partes en tres dimensiones. Uno de los procesos que más se usan actualmente es el proceso de “fusion deposition modelling” o modelado por deposición fundida (FDM), marca registrada por Stratasys o también conocido como FFF (Fused Fabrication Filament o Fabricación por Filamento Fundido), debido a que los equipos no son costosos y que fácilmente se pueden encontrar y fabricar materiales para impresión. Una de las aplicaciones en las cuales se pueden usar la impresión 3D por MEX es en el campo médico, debido a las formas complejas que se pueden imprimir, partiendo de información de imágenes médicas, logrando partes totalmente adaptadas a las medidas del cuerpo. Se pueden usar el proceso de manufactura aditiva (MA) para imprimir modelos para planificación de las operaciones quirúrgica, implantes específicos en el paciente (IEP) y guías de operación, similares a las mostrada en la figura 1, guías de corte para osteotomía previa a implantes médicos, estas guías toman la forma de la parte del cuerpo de forma exacta (Figura I- 1) y evitan errores humanos.

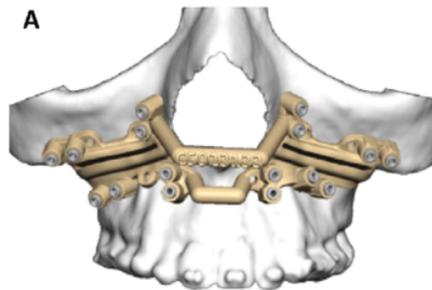


Figura I- 1. Guías de operación realizadas por MEX para operación cráneo- maxilofacial[1].

Las guías de operación permiten resecciones quirúrgicas precisas u osteotomías basadas en imágenes preoperatorias. El uso de estas guías con la intención de insertar IEP es esencial, ya que la precisión es de muy alta importancia, especialmente cuando se utilizan implantes metálicos que son extremadamente difíciles de enmendar durante la cirugía.

Las guías que se van a usar durante una cirugía deben ser estériles y no deben causar infecciones durante la intervención quirúrgica, para esto deben sufrir un proceso de esterilización que puede afectar sus dimensiones, propiedades mecánicas o generar algún compuesto químico no deseado. Las técnicas comunes de esterilización para objetos utilizados por vía intraoperatoria o para la implantación incluyen esterilización a alta temperatura, química o radiación. Es importante recordar que muchos de los materiales utilizados para crear guías quirúrgicas por FDM son sensibles al calor (esterilización por calor húmedo y calor seco) debido a su bajo punto de fusión y por lo tanto requieren protocolos especiales de esterilización como el óxido de etileno, el cual es cancerígeno por lo que se requieren estudiar y definir materiales para impresión por MEX que resistan procesos de esterilización médicos, sin que varíen dimensionalmente, que mantengan sus propiedades mecánicas y no generen posible compuestos dañinos para el ser humano.

1.3 OBJETIVOS

El propósito de esta tesis doctoral es el diseño y la caracterización de materiales poliméricos para impresión 3D por MEX que resistan los procesos de esterilización médicos de calor húmedo y calor seco. Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

1. Estudiar los sistemas de esterilización convencionales que existen en la actualidad en el campo de la cirugía.
2. Determinar las propiedades mecánicas que deben cumplir los materiales para soportar las cargas producidas por la esterilización.
3. Determinar las propiedades térmicas que deben cumplir los materiales para soportar las cargas producidas por la esterilización.
4. Evaluar si en base de PLA más modificadores se puede cumplir con los requisitos y especificaciones para el proceso de esterilización.
5. Realizar la caracterización mecánica, térmica y reológica del material diseñado.
6. Realizar la caracterización reológica de un material para impresión 3D.

1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

La estructura de esta tesis doctoral se presenta de manera esquemática en la Figura I- 2, la cual puede dividirse en tres partes principales. La primera de ellas incluye los cuatro primeros capítulos, donde se exponen la motivación y los objetivos principales de la investigación y un estudio del estado actual de los materiales para procesos de impresión por MEX para aplicaciones médicas (Capítulo 2); una revisión del estado del arte de los procesos de esterilización sobre los polímeros impresos por MEX (Capítulo 3); y una descripción de todas las técnicas y métodos utilizados en los diferentes ensayos que se han dado lugar en este proyecto (Capítulo 4).

La segunda parte consiste en el trabajo de investigación que se ha llevado a cabo, el cual se compone a su vez en cuatro líneas, correspondientes a la temperatura de procesamiento de los materiales de impresión por MEX utilizados: Materiales de baja temperatura de procesamiento (Capítulo 5): ácido poliláctico (PLA), polietileno tereftalato glicol (PETG) más fibra de carbono, copoliéster (CPE); PLA más hidroxiapatita (Capítulo 6); PLA Smarfill®; materiales de alta temperatura de procesamiento como son el nylon, policarbonato y polipropileno (Capítulo 8). Los capítulos de la parte 2 contienen una estructura similar, distribuidos en tres secciones. La primera sección consiste en una caracterización mecánica del material, la segunda parte contiene la caracterización termo-mecánica del material y la tercera parte la caracterización óptica y por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). Todos estos ensayos son con el objeto de verificar los cambios mecánicos y químicos que ha sufrido el material luego de los procesos de esterilización. En la tercera parte de la tesis se presenta el modelo reológico de un material para impresión por MEX (Capítulo 9). Finalmente se presentan las conclusiones (Capítulo 10) y la propuesta del trabajo futuro (Capítulo 11).

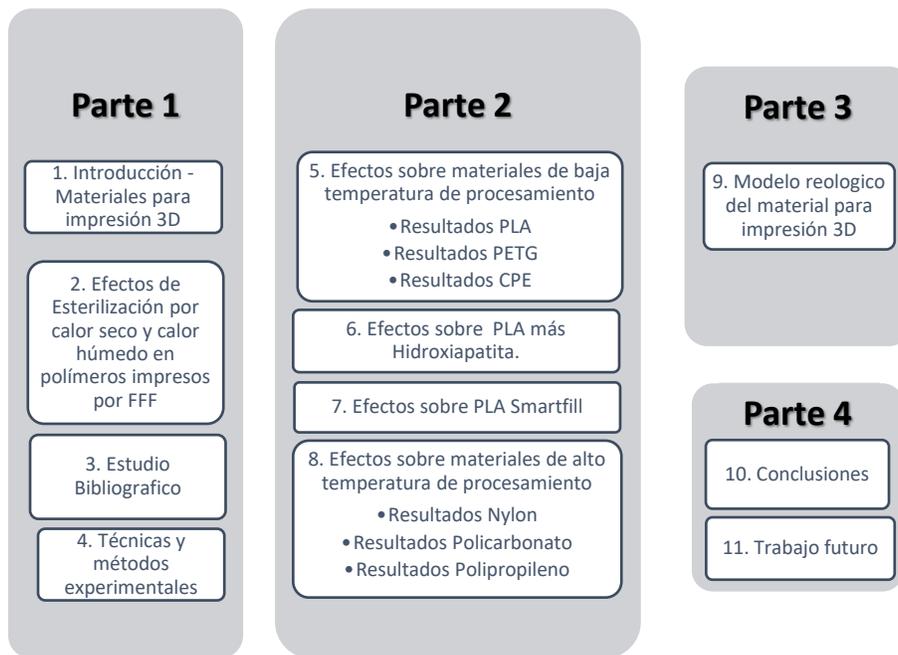


Figura I- 2. Estructura de la tesis doctoral

1.5 INTRODUCCIÓN A LA MANUFACTURA ADITIVA

Los procesos de manufactura aditiva (MA) también llamados de impresión 3D se usan para producir de manera sencilla y accesible prácticamente para cualquier usuario partes de diferentes tipos de materiales como polímeros, metales, cerámicos y materiales compuestos. En cualquier proceso de manufactura aditiva se usa como base un archivo de CAD, el cual luego es convertido en archivo de estereolitografía (STL) para generar las capas de impresión 2D, en X e Y [2]. Generalmente los procesos de MA se usan para prototipaje no para producción en serie debido a su alto costo y velocidad de producción[3].

La impresión tridimensional (3D) de tejidos y órganos humanos ha sido un tema de investigación interesante en las últimas tres décadas. Se ha investigado el mapeo y la conversión de órganos humanos en diseño virtual en 3D, sincronizando el diseño virtual con la impresión de hardware. Se ha avanzado en la formulación de bio-tintas y desafíos en la construcción de tejidos con o sin andamios. Existen estudios sobre la viabilidad de la impresión de órganos con tecnologías de última generación [4].

Las impresoras tridimensionales (3D) pueden crear estructuras complejas basadas en modelos digitales. La combinación de imágenes de diagnóstico médico con impresión 3D tiene un gran potencial para diferentes unidades médicas para dar soluciones y aplicaciones específicas para cada paciente. En el sistema musculoesquelético, la impresión 3D se utiliza para crear implantes hechos a medida, instrumentación específica para el paciente y para regenerar tejidos, en particular hueso y cartílago. Los principales factores limitantes para la bioimpresión incluyen la falta de técnicas de impresión con una resolución de impresión óptima y materiales con resistencias mecánicas ideales, al tiempo que se mantiene la funcionalidad celular [5].

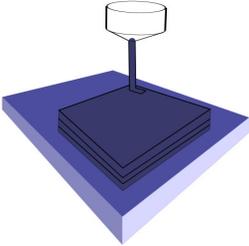
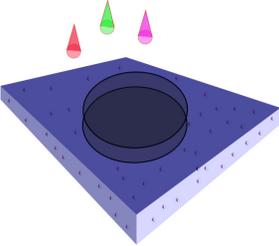
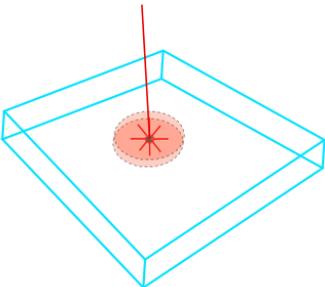
Se ha aplicado un número creciente de procesos de impresión tridimensional (3D) a la ingeniería de tejidos [6]–[9]. El avance de la impresión tridimensional (3D) ya está generando beneficios en muchos campos al mejorar la velocidad y la eficiencia del desarrollo de productos, la creación de prototipos y la fabricación, al tiempo que permite la personalización verdadera para satisfacer las necesidades individuales. Si bien esto es sin duda una gran ventaja para los fabricantes, la impresión 3D ofrece aún más posibilidades

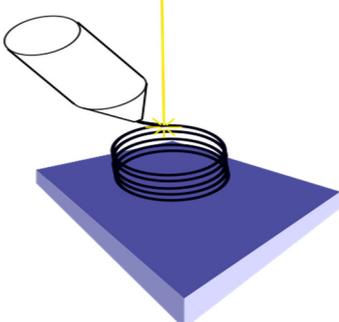
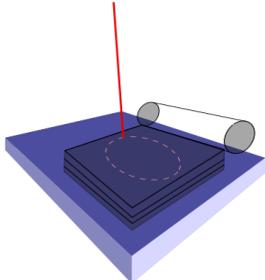
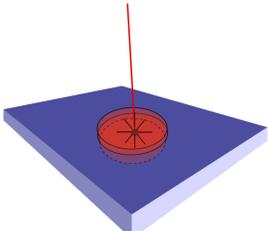
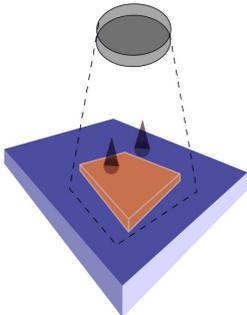
cuando se consideran las posibilidades de crear partes o tejidos corporales para reemplazar o reparar órganos o miembros que se hayan desgastado, dañado o perdido debido a una lesión o daño enfermedad [10]–[13]. El crecimiento anual del proceso de manufactura aditiva al año 2017 fue del 21% y es una industria que maneja al año 7.3 billones de dólares [1].

1.6 PROCESOS DE IMPRESIÓN 3D

En la Tabla I- 1 se hace un resumen breve de los procesos de MA y principio de funcionamiento.

Tabla I- 1. Descripción de los principales procesos de MA.

Proceso	Descripción	Tecnología
 <p>Process Material Extrusion</p>	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que el material se dispensa selectivamente a través de una boquilla u orificio.</p>	<p>Fabricación por filamento fundido (FDM), más comúnmente conocida como Modelado de deposición Fundida (FDM). Según ISO/ASTM 52900:2017 Fabricación aditiva-Principios generales-Terminología, la terminología para este proceso es Extrusión de material (MEX).</p>
 <p>Binder jetting</p>	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que un agente de unión líquida une selectivamente las regiones de un lecho de polvo.</p>	<p>Binder Jetting (BJ).</p>
 <p>Vat Polymerization</p>	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que un fotopolímero líquido en una cuba se cura selectivamente mediante polimerización activada por la luz.</p>	<p>Stereolithography (SLA), Direct Light Processing (DLP).</p>
<p>Direct energy deposition techniques</p>	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que la energía térmica enfocada se utiliza para fusionar materiales mediante la fusión mientras se depositan.</p>	<p>Laser Engineering Net Shaping (LENS), Laser-Based Metal Deposition (LBMD).</p>

Proceso	Descripción	Tecnología
		
<p>Sheet lamination</p> 	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que las láminas de material se unen para formar una pieza.</p>	<p>Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM), Laminated Object Manufacturing (LOM).</p>
<p>Powder Bed Fusion</p> 	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que la energía térmica funde selectivamente las regiones de un lecho de polvo.</p>	<p>Selective Laser Sintering (SLS), Direct Metal Laser Sintering (DMLS), Selective Laser Melting (SLM), Electron Beam Melting (EBM).</p>
<p>Material Jetting</p> 	<p>Proceso de fabricación aditiva en el que las gotas de material se depositan selectivamente y se curan en una placa de construcción.</p>	<p>Material Jetting (MJ), Drop On Demand (DOD).</p>

1.6.1 Proceso de Impresión 3D por extrusión de material (MEX)

El proceso de MA más popular es el moldeo por extrusión de material (MEX), como se la llamará en este trabajo de aquí en adelante, o FDM (siglas patentadas por Stratasys) [1], debido a su bajo costo, alta velocidad y simplicidad del proceso. Fue inicialmente desarrollado para visualización de prototipos, aunque actualmente se está usando para la producción en serie con el inconveniente de que se requieren ajustar muchos parámetros de proceso para que la parte sea funcional y adecuada. Estos parámetros pueden ser dirección de impresión, temperatura de extrusión, altura de la capa, patrón de relleno y otros más. Estos y otros parámetros tienen influencia en las propiedades mecánicas y la repetibilidad de la

exactitud dimensional, se han realizado varios estudios para ver los efectos de la variación de los parámetros en la impresión final [14], [15][16].

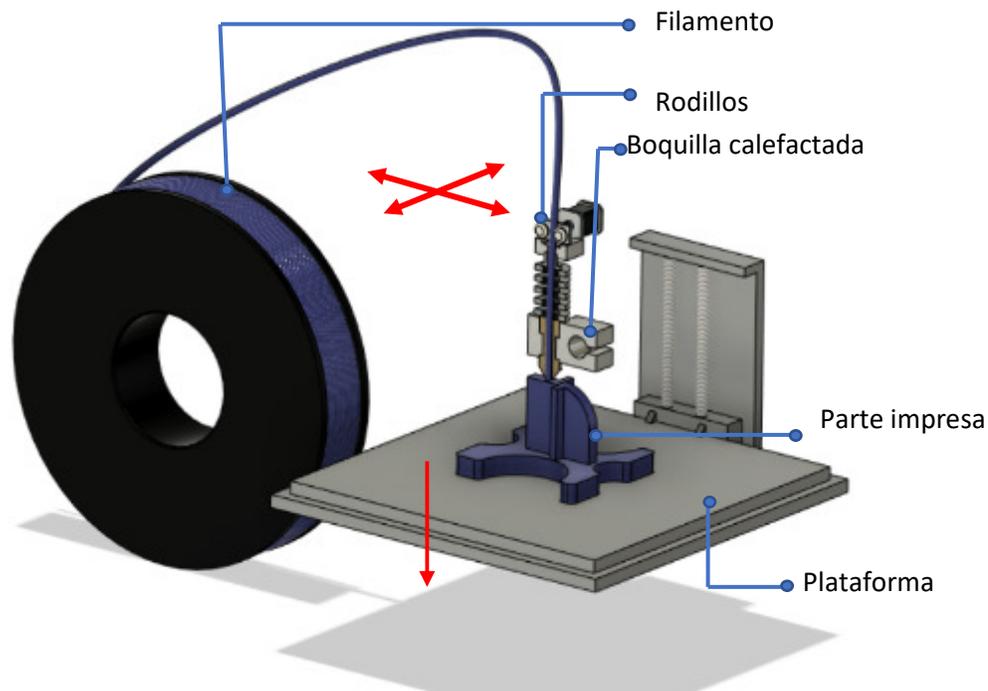


Figura I- 3 Esquema de manufactura aditiva por el proceso de MEX

El proceso de MEX[17] es el más utilizado por los fabricantes de prototipos y productos [18], y es una técnica que se basa en la deposición de un termoplástico, que forma parte de un rollo de filamento que pasa a través de una boquilla calentada de extrusión que deposita el material en una superficie en coordenadas X e Y, ver Figura I- 3, mientras que la altura del objeto va aumentando capa por capa en la dirección Z. De esta manera el objeto se imprime de abajo hacia arriba. Si un modelo tiene piezas salientes, se necesitarán estructuras de soporte, que se pueden quitar una vez que la impresión se haya completado [19].

Los problemas que se deben resolver en la fabricación de partes por MEX son producir piezas con propiedades mecánicas anisotrópicas, efecto de escalera en curvas, acabado superficial grueso, la necesidad de soportes para regiones sobresalientes entre otras [17]. Los principales parámetros que influyen en estas propiedades y la unión entre capas, estos parámetros se describen a continuación [16]:

- Parámetros de corte: espesor / altura de la capa, diámetro de la boquilla / cordón / ancho del camino de impresión, caudal, velocidad de deposición, relleno, orientación / ángulo de ráster, patrón de ráster, espacios de aire (ráster a ráster, perímetro a ráster), número de contornos / perímetros (ancho del contorno), espesor superior y espesor inferior.
- Orientación de construcción: por lo general, las muestras de prueba se orientan horizontal, vertical o lateralmente, pero también se pueden utilizar otras orientaciones.
- Condiciones de temperatura: temperatura ambiente o de la cámara, temperatura de extrusión, temperatura de la cama o plataforma.

El comportamiento mecánico de las partes impresas por MEX está determinado por la unión del filamento, hay múltiples estudios que analizan la influencia de estos parámetros sobre diferentes materiales [14], de los cuales se concluye que los principales parámetros que influyen en las propiedades mecánicas son el espacio de aire que hay entre ráster y ráster [20], el ángulo de ráster, el espesor de la

capa, la densidad de relleno y la orientación de construcción [21], varios de estos parámetros se ilustran en la Figura I- 4. Todos los parámetros la afectan directa o indirectamente a las propiedades mecánicas, sin embargo, no todos estos parámetros influyen en el mismo grado en las propiedades mecánicas de la parte impresa.

En general la resistencia a la tracción se puede aumentar disminuyendo el espesor de capa y ángulo de ráster. El comportamiento mecánico depende también del equipo de impresión usado, el software de corte de capas y los parámetros usados en cada equipo [15].

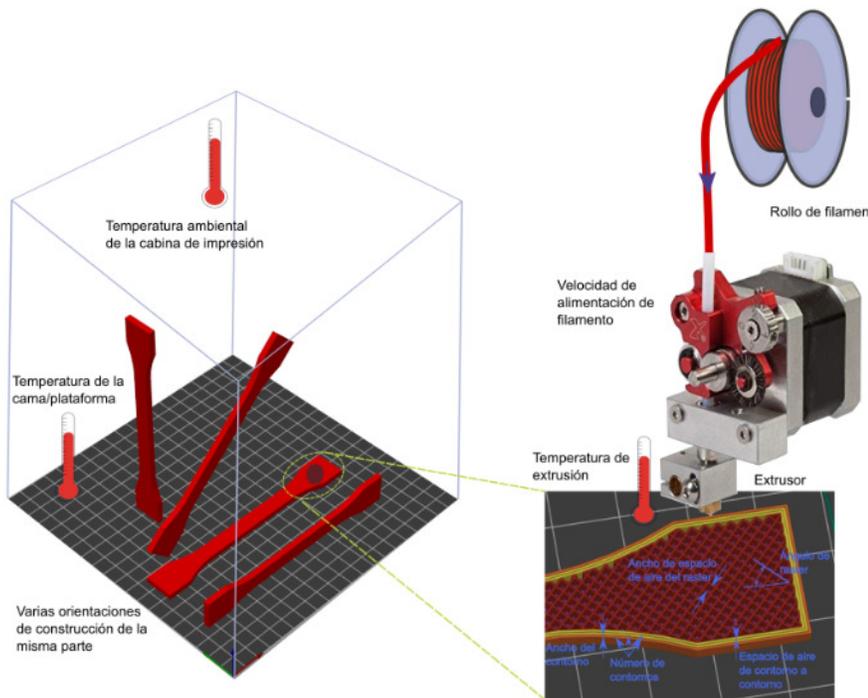


Figura I- 4 Ilustración de varios de los parámetros de impresión por MEX.

1.7 MATERIALES USADOS EN APLICACIONES MÉDICAS

1.7.1 Clasificación de las aplicaciones médicas

Las aplicaciones médicas van desde dispositivos simples hasta equipo de prueba, e implantes [23]. Los materiales plásticos se usan cada vez más en estos dispositivos debido a su elevada versatilidad, como su ligereza, coste y rendimiento [24]. Los ejemplos de dispositivos médicos incluyen instrumentos quirúrgicos, catéteres, marcapasos, máquinas de resonancia magnética (MRI), máquinas de rayos X, prótesis (ejemplo: caderas / rodillas artificiales), guantes quirúrgicos y vendajes, entre otros [25], [26].

Existen organizaciones nacionales que regulan el uso de materiales en aplicaciones médicas, por ejemplo, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés) en Estados Unidos [27]. Por ejemplo, se ha han definido la clasificación mostrada en la Tabla I- 2 para algunas clases de aplicaciones.

Tabla I- 2. Ejemplos de dispositivos médicos asociados con la clase de dispositivos de la FDA.

Dispositivos Clase I	Depresores de lengua, vendajes, bandas, dispositivos quirúrgicos simples
Dispositivos Clase II	Sillas de ruedas, máquinas de rayos, máquinas de resonancia magnética, agujas quirúrgicas, catéteres, equipos de diagnóstico
Dispositivos Clase III	Válvulas cardíacas, stents coronarios, marcapasos implantados, implantes de silicona, implantes de cadera y hueso

Al elegir un plástico para un dispositivo médico, se deben tener consideraciones de diseño. La selección de materiales, la selección del proceso de producción y la geometría de la pieza son interdependientes. Se consideran las condiciones de uso tales como la temperatura, el contacto y la resistencia química y las tensiones aplicadas durante el uso [28]–[30]. Además, es muy importante para los dispositivos médicos la compatibilidad del método de esterilización, incluida la consideración de esterilización simple frente a repetición de ciclos de esterilización [31].

1.7.2 Materiales usados en aplicaciones médicas

Los materiales para aplicaciones médicas y de uso sanitario no deben afectar los tejidos de la persona con la cual van a estar en contacto. Un producto de uso sanitario es cualquier producto destinado para ser usado en seres humanos con fines tales como diagnóstico, prevención y/o tratamiento de alguna enfermedad, diagnóstico, prevención y/o tratamiento de alguna lesión, investigación o modificación de algún proceso fisiológico, mantenimiento o prolongación de la vida, entre otros [32].

Las condiciones generales que debe cumplir un material para ser implantado en el cuerpo humano son:

- Estabilidad química y resistencia a la corrosión
- Compatibilidad mecánica
- Tenacidad a la fractura y resistencia a la fractura
- Resistencia al desgaste
- Resistencia a la esterilización,
- Resistencia a la radiación,
- Resistencia al agrietamiento por esfuerzo,
- Estabilidad dimensional.

Se usan todo tipo de materiales en aplicaciones médicas, tales como metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos, los más usados son los metales como el titanio y sus aleaciones, el cobalto y sus aleaciones, oro y el acero inoxidable, oro, platino y tungsteno, en la Tabla I- 3 se muestra un resumen de estos materiales y sus aplicaciones médicas implantables.

También se usan cerámicos estructurales, como la circonia (ZrO_2) para aplicaciones como puentes y coronas dentales, reemplazo parcial de dedo de pie y reemplazo total de cadera. La hidroxiapatita se usa por ejemplo en injertos de hueso en la mandíbula y la alúmina se usa en brackets de ortodoncia y reemplazo total de cadera.

Tabla I- 3 Metales usados en aplicaciones médicas implantables

Material metálico	Aplicaciones médicas
Aceros Inoxidables Acero inoxidable 316 Acero inoxidable 316L	Catéter, catéter percutáneo, filtro intravascular, clip de vena cava, válvula cardiovascular, stents, arco de ortodoncia, bracket de ortodoncia, implantes endoóseos, cerclaje óseo, varilla intramedular, reemplazo parcial de unión de codo, sistema de fijación con tornillos facetarios, prótesis de disco intervertebral.
Aleaciones de base de cobalto CoCrMo F76 CoCrWNi F90 CoNiCrMo F562 CoNiCrMoWFe F563	Válvulas mecánicas cardiovasculares, arco de ortodoncia, bracket de ortodoncia, coronas y puentes dentales, dentaduras, cerclaje óseo, reemplazo ortopédico de articulación de tobillo, reemplazo parcial de unión de codo, implante total de junta de codo, reemplazo parcial de rodilla, reemplazo total de rodilla, reemplazo parcial de dedo de pie, reemplazo total de cadera, dispositivo de fusión del cuerpo intervertebral, prótesis de disco intervertebral.
Titanio y aleaciones de titanio Ti6Al4V	Titanio y aleaciones de titanio, filtro intravascular, clip de vena cava, válvula cardiovascular, válvulas mecánicas cardiovasculares, stents, arco de ortodoncia, bracket de ortodoncia, implantes endoóseos, cerclaje óseo, varilla intramedular, reemplazo ortopédico de articulación de tobillo, reemplazo parcial de unión de codo, reemplazo parcial de rodilla, reemplazo total de rodilla, reemplazo parcial de dedo de pie, implante total de dedo de pie, reemplazo total de cadera, prótesis de cóndilo mandibular, sistema de fijación cervical anterior, sistema de fijación con tornillos facetarios, dispositivo de descompresión interespinoso, dispositivo de placa de lamino plastia, sistema de tornillos pediculares, dispositivo de fusión del cuerpo intervertebral, prótesis de disco intervertebral, prótesis de cuerpo vertebral.
Oro	Catéter de embolectomía, implantes endoóseos.
Platino	Catéter de embolectomía, catéter, stents, percutáneo, filtro intravascular, puentes y coronas dentales.
Tungsteno	Catéter de embolectomía.

Los polímeros tienen nueve áreas potenciales de aplicación en áreas médicas [33], como pueden ser:

- Membranas en aplicaciones extracorpóreas tales como oxigenadores;
- Membranas bioactivas, por ejemplo, sistemas de administración de liberación controlada y células artificiales;
- Equipo desechable, por ejemplo, bolsas de sangre y jeringas desechables;
- Suturas y adhesivos que incluyen materiales biodegradables y no biodegradables;
- Dispositivos cardiovasculares tales como injertos vasculares;
- Implantes reconstructivos y ortopédicos;
- Dispositivos oftálmicos tales como córneas y lentes de contacto;
- Materiales de restauración dentales, incluidas dentaduras; productos básicos de plástico degradable;
- Instrumentos no personalizados o prototipos.

Tabla I- 4 Aplicaciones médicas implantables de polímeros en medicina.

Polímero	Aplicaciones implantables en el cuerpo
Polietileno de alto peso molecular (HDPE) y Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)	alambre guía de catéter, parche intracardiaco, válvulas mecánicas cardiovasculares, injerto vascular, balón cardiovascular, válvula cardiovascular, cerclaje óseo, reemplazo ortopédico de articulación de tobillo, implante total de junta de codo, reemplazo parcial de rodilla, reemplazo total de rodilla, reemplazo total de cadera reemplazo parcial de unión de codo, dispositivo de fusión del cuerpo intervertebral, prótesis de disco intervertebral.
Poliuretano (PU), Polivinil cloruro (PVC), Poliamida (PA)	Catéter, ligadura de ortodoncia
Poliacrilatos. (PMMA)	Alambre guía de catéter
Policarbonato (PC)	Dentaduras
Polietileno tereftalato. (PET)	Cemento dental, dentaduras, cemento óseo, cerclaje óseo, reemplazo parcial de unión de codo, reemplazo total de rodilla, reemplazo total de cadera
Polietercetona (PEEK)	Catéter de embolectomía, alambre guía de catéter, catéter percutáneo
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Parche intracardiaco, válvulas mecánicas cardiovasculares, injerto vascular, prótesis de tendón, sistema de tornillos pediculares
Poliimida Acrilonitrilo	varilla intramedular, implante total de junta de codo, dispositivo de fusión del cuerpo intervertebral, prótesis de cuerpo vertebral
butadieno estireno (ABS)	Catéter de embolectomía, alambre guía de catéter, catéter percutáneo, válvula cardiovascular, parche intracardiaco, válvulas mecánicas cardiovasculares, stents, injerto vascular
PLA	catéter de embolectomía, alambre guía de catéter, balón cardiovascular
	Catéter percutáneo
	injerto de hueso en la mandíbula, sistema de fijación cervical anterior

Entre los plásticos que se usan en aplicaciones médicas, como dispositivos de apoyo o instrumentación médica, se tienen al polietileno, cloruro de polivinilo (PVC), nylon 66 y polimetilmetacrilato (PMMA) [34], [35], entre otros. Los principales polímeros que se usan en aplicaciones médicas implantables y con varias de sus aplicaciones se describen en la Tabla I- 4. Por su parte, en la Tabla I- 5 se muestran los polímeros usados típicamente en impresión 3D y las aplicaciones médicas en las cuales se usan con frecuencia.

Tabla I- 5 Aplicaciones cotidianas de polímeros y en dispositivos e instrumentación médica

Material	Usos y aplicaciones típicas	Uso en aplicaciones típicas en medicina
PLA	Empaque biodegradable y desechables, empaques de comida, bolsas plásticas, macetas para plantas, pañales, botellas, tazas de bebidas frías, hojas y películas	Dispositivos biodegradables, se emplean en suturas, dispositivos de fijación ortopédica, implantes dentales, clips de ligadura, grapas de tejido y dispositivos de recubrimiento de piel; stents, dispositivos de administración de drogas. También se está evaluando como material para la ingeniería de tejidos.
PETG	Farmacéutico, dispositivos médicos, empaques de contacto con comida, empaque de dispositivos eléctricos.	bandejas termoformadas, cajas de embalaje, embalaje de ampollas, tarjetas de montaje, tapas y cajas plegables
PC	Mercados eléctricos y electrónicos, acristalamiento y uso de láminas, industria automotriz.	Aparatos médicos (esterilizable), reservorios, jeringas de alta presión, cánulas arteriales, tapones, iones separadores de fuerza centrífuga, carcasas de filtro sanguíneo, carcasas de diálisis; medidores de glucosa, bombas, plumas de insulina; manijas y carcasas de dispositivos quirúrgicos.
Nylon	Líneas y redes de pesca, cremalleras para textiles, cuerdas sintéticas de guitarra, piano y otros instrumentos. palas de ventiladores, engranajes, tornillos y cojinetes para maquinaria, depósitos de gasolina de automóviles.	Tubos médicos que incluyen succión, drenaje, tubos de alimentación, diálisis, bombas peristálticas, catéteres y otros procedimientos quirúrgicos.
ABS	medias Cascos de seguridad, paneles de instrumentos de autos, carcasas de aparatos pequeños, equipos de comunicación, revestimientos de refrigeradores, cubiertas de equipaje.	Carcasas de equipos grandes y pequeños, plumas de insulina e inhaladores.
Polipropileno (PP)	Juguetes para niños, vasos de plástico, materiales de construcción, piezas de automóvil, recipientes para alimentos, medicinas o productos químicos, ropa y electrodomésticos, sacacorchos, alfombras.	Película cortada y fibras orientadas, alta claridad, jeringas suturas, batas quirúrgicas, partes de pared delgadas, bandejas médicas.

1.8 APLICACIÓN DE IMPRESIÓN 3D EN ÁREAS MÉDICAS

Se puede usar la manufactura aditiva junto con biomateriales para la restauración de diversos órganos del cuerpo humano, lo que permite un diseño personalizado de la aplicación que se requiera. Los biomateriales son materiales naturales o sintéticos que son útiles para la reparación de partes dañadas del cuerpo a través de la interacción con sistemas vivos, estos biomateriales pueden reemplazar o ayudar a cumplir las funciones de partes del cuerpo [36][37].

Los procesos de fabricación de partes de reemplazo del cuerpo requieren procesos de manufactura que provean el acabado superficial, resistencia mecánica, resistencia a la fatiga, porosidad y otras características para que sean funcionales al implantarse. Ciertas partes de reemplazo de partes del cuerpo requieren un recubrimiento adicional, lo que complica el proceso de fabricación. La parte puede fabricarse a partir de un molde, elaborado previamente, por ejemplo, para forja o fundición, luego esta parte debe maquinarse para alcanzar las dimensiones y tolerancias requeridas y también puede requerirse un tratamiento superficial y tal vez algún recubrimiento de cerámico o polimérico [38].

Con la manufactura aditiva se pueden obtener partes del cuerpo con la complejidad y detalle de la parte original del cuerpo y con las dimensiones específicas del paciente, no se requiere el uso de herramientas o moldes, y su coste está dado principalmente por el tiempo de fabricación de la parte, la materia prima, el coste por el tiempo de puesta y el coste del equipo de impresión 3D [39]. En ciertos casos también se puede requerir de un tratamiento superficial y de un recubrimiento que permitan proteger al material y/o darle alguna funcionalidad adicional.

Sin embargo, el uso de la MA implica el alto coste de la materia prima, sobre todo si se trata de metales y cerámicos. Sin embargo, el coste de la materia prima polimérica generalmente es barato y se usa en forma de resinas o filamentos, de los que muchos se encuentran disponible comercialmente listos para su impresión. Es por ello que la MA de materiales poliméricos ha ganado elevado interés en los últimos años. Cada material específico usado en la manufactura aditiva requiere una calibración propia para garantizar la calidad requerida.

La MA se puede usar en la ingeniería de órganos para la manufactura con biomateriales y se puede clasificar en ingeniería de tejidos duros e ingeniería de tejidos blandos [40]. Dentro de la ingeniería de tejidos duros se pueden fabricar huesos [9],[41],[42], dientes [43] y cartílagos [44]. Con la manufactura aditiva de tejidos blandos de ingeniería se pueden fabricar ligamentos, tendones, vasos sanguíneos, piel, orejas e hígados [45], [46].

También se está usando la manufactura aditiva como ayuda a la práctica de la medicina como la impresión de modelos médicos para enseñanza, formulación de drogas medicinales y planificación de las operaciones [47], ortesis y prótesis personalizadas [48], implantes inertes [49], [50], apoyos quirúrgicos [51],[52], [53], instrumentos de cirugía [55], dispositivos médicos, guías de operación [55] e instrumentos médicos personalizados [56], [57][58], [59] así como también dispositivos de rehabilitación [47][60].

1.8.1 Uso del proceso de impresión por MEX en aplicaciones médicas.

La MA por MEX actualmente se puede usar para producir prototipos funcionales para planificar el proceso de cirugía y como simulación para mostrar al paciente el proceso de cirugía que se llevará a cabo, también se puede usar la manufactura aditiva en las áreas de ortopedia de los hospitales para crear guías quirúrgicas para resección, ayudas para cirugía [61] las cuales son usadas en los quirófanos. Finalmente, se puede usar también para fabricar implantes médicos y dispositivos de cirugía de materiales bio-implantables.

Los dispositivos para implante, guías de operación y dispositivos de cirugía requieren ser fabricados de materiales esterilizables ya que están en contacto con órganos y fluidos del cuerpo. Se han hecho estudios en los cuales se demuestra que el calor generado por el proceso de impresión por MEX puede aniquilar los microorganismos. Sin embargo, se puede producir contaminación en el proceso de manipulación o en el proceso de impresión mismo, ya que las impresoras generalmente no están localizadas en sitios estériles [62]. Por lo tanto, estos materiales deben ser previamente sometidos a procesos de esterilización, antes de su uso en cirugías.

1.9 MATERIALES USADOS EN LA IMPRESIÓN POR MEX.

En este apartado se muestran los materiales que se usan con mayor frecuencia en los procesos de impresión por MEX, y sobre todo los usados en esta investigación y sus características y parámetros típicos de impresión.

1.9.1 Impresión por MEX con ABS

Es uno de los materiales más usados en la impresión 3D, siendo uno de los primeros materiales que se utilizó en la manufactura aditiva. Tiene un bajo coste y buenas propiedades mecánicas, así como también buena tenacidad y resistencia al impacto. Tiene una alta temperatura de transición vítrea lo que permite que puede resistir altas temperaturas antes de comenzar a deformarse. Cuando se imprime con este material se requiere un espacio con buena ventilación debido a los olores que emite por el calor. Este material tiende a contraerse durante el enfriamiento lo que produce inexactitudes dimensionales, por lo que requiere una cama caliente o una cámara calefactada.

Tabla I- 6 Parámetros típicos de impresión por MEX del ABS

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:95-110°C	Cinta Kapton	Temperatura:20-250. No se requiere boquilla especial	No se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

1.9.2 Impresión por MEX con PLA

Es uno de los materiales más populares usados en las impresiones 3D de escritorio, es el filamento que generalmente se usan para las impresiones por MEX debido a que no requiere cama caliente. El PLA tampoco presenta complicaciones a la hora de imprimir con este material, con lo cual se puede producir partes para diversas aplicaciones. El PLA es uno de los filamentos más amigables con el medio ambiente ya que es un material biobasado (se obtiene de fuentes renovables y biodegradable[63]. Se caracteriza por tener una buena resistencia mecánica y rigidez, buena exactitud dimensional y buena vida útil. Tiene una baja resistencia a la temperatura y puede necesitar ventiladores de enfriamiento, puede exudar durante el proceso, lo que puede ocasionar que el material siga fluyendo durante los movimientos de desplazamiento al final de un segmento, lo que crea hilos o pelos en la pieza final. El filamento suele ser frágil y puede romperse y no es recomendable para aplicaciones exteriores debido a su baja resistencia a la radiación UV [64]. Debe almacenarse en su contenedor original para evitar la humedad después de la apertura.

Tabla I- 7 Parámetros típicos de impresión por MEX del PLA

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:45-60°C	Cinta de Pintor PEI Placa de vidrio	Temperatura:190-220°C. No se requiere boquilla especial	Se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

1.9.3 Impresión por MEX con PETG

PETG es una versión modificada con glicol de polietileno tereftalato (PET), que se utiliza comúnmente para fabricar botellas de agua. Es un material semirrígido con buena resistencia al impacto, pero tiene una superficie ligeramente más suave que lo hace propenso al desgaste [65]. El material tiene buenas características térmicas, permitiendo que el plástico se enfríe eficientemente una contracción casi insignificante [66].

Tabla I- 8 Parámetros típicos de impresión por MEX del PETG

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:75-90°C	Cinta de Pintor	Temperatura:230-250°C. No se requiere boquilla especial	Se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

1.9.4 Impresión por MEX con PC

El policarbonato es conocido por su resistencia al impacto, calor, fatiga y durabilidad. Por lo que es una opción ideal para entornos difíciles. El policarbonato también tiene una alta temperatura de transición vítrea de 150 °C, esto significa que mantendrá su integridad estructural hasta esa temperatura, por lo que es adecuado para su uso en aplicaciones de alta temperatura. También se puede doblar sin romper y se utiliza a menudo en aplicaciones donde se requiere cierta flexibilidad menor. La mayoría de los filamentos de policarbonato disponibles a nivel comercial contienen aditivos que permiten imprimir el filamento a temperaturas más bajas.

Tabla I- 9 Parámetros típicos de impresión por MEX del PETG

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:80-120°C	PEI Adhesivo comercial	Temperatura:260-310°C. Se requiere boquilla especial	No se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

El policarbonato es extremadamente higroscópico, lo que significa que absorberá la humedad del aire, lo que afectará su rendimiento y resistencia a la impresión. Debe almacenarse en recipientes herméticos y sin humedad después de la apertura. También requiere temperaturas muy altas para la impresión y exhibirá separación de capas si se imprime a una temperatura demasiado baja o con una refrigeración excesiva. El policarbonato se imprime mejor en impresoras que tienen cabinas cerradas y son capaces de manejar altas temperaturas de cama y extrusor [67].

1.9.5 Impresión por MEX con Nylon

El nylon (también conocido como poliamida) es un material popular en la industria del plástico, conocido por su dureza y flexibilidad, tiene alta resistencia al impacto y no generan olores fuertes durante el proceso de impresión. Este material tiene una buena resistencia a la abrasión. Los filamentos de nylon normalmente requieren temperaturas de extrusora cercanas a los 250 °C, sin embargo, algunas marcas permiten imprimir a temperaturas tan bajas como 220 °C debido a su composición química. Un gran problema con los filamentos de nylon es que son higroscópicos, lo que significa que absorben fácilmente la humedad de su entorno. Imprimir nylon después de que haya absorbido la humedad conducirá a varios problemas de calidad de impresión, por lo que el almacenamiento de filamentos se vuelve muy importante y requiere una atención especial. Se requiere una cabina cerrada para lograr una buena calidad en la impresión [68].

Tabla I- 10 Parámetros típicos de impresión por MEX del Nylon

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:70-90°C	PEI	Temperatura:225-265°C. Se requiere boquilla especial	No se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

1.9.6 Impresión por MEX con PP.

El polipropileno es un material semirrígido y ligero que se utiliza comúnmente en aplicaciones de almacenamiento y envasado. La estructura semicristalina del material hace que las piezas impresas por impresión 3D se deformen fuertemente al enfriarse, lo que hace que sea difícil imprimir en 3D. El polipropileno es resistente y tiene una buena resistencia a la fatiga por lo que es ideal para aplicaciones de baja resistencia como bisagras y correas. Algunos fabricantes incluso han creado mezclas de polipropileno que han mejorado la dureza por lo que es adecuado para uso práctico. Tiene buena resistencia al impacto y resistencia a la fatiga. Las piezas impresas tienen una superficie lisa y un buen acabado superficial. La principal complicación en el proceso e impresión es su baja adhesividad a la cama de la impresión, por lo que se usa cinta de empaque o cintas de polipropileno para su adhesión. Se recomienda el uso de una cabina cerrada para la impresión [69].

Tabla I- 11 Parámetros típicos de impresión por MEX del PP

Cama de Impresión	Material de la superficie de impresión	Extrusor	Enfriamiento
Temperatura:85-100°C	Cinta de embalaje Hoja de polipropileno	Temperatura:225-250°C. No se requiere boquilla especial	Se requiere enfriamiento de la parte con ventilador

1.10 DISEÑO DE MATERIALES COMPUESTOS PARA IMPRESIÓN 3D

1.10.1 Descripción de material compuesto.

Los materiales compuestos son una mezcla de dos o más materiales que juntos forman un material con propiedades diferentes a las de los materiales constituyentes y que forman una interfaz distinguible entre ellos, que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí. Se pueden clasificar los materiales compuestos en reforzados por fibras, reforzados por partículas y laminares pudiendo haber otras clasificaciones. En la Figura I- 5, se puede observar un esquema de los materiales compuestos.

En los compuestos reforzados con fibras se rodean a las fibras con un material generalmente amorfo que protege y orienta a la fibra. En los materiales compuestos reforzados por partículas se tiene una matriz, en la cual se tienen partículas dispersas. Los compuestos laminares involucran capas alternas de materiales enlazados unos con otros, generalmente mediante un adhesivo.

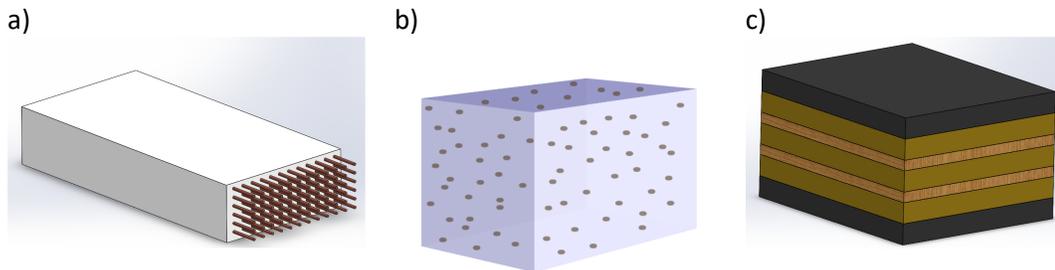


Figura I- 5. Clases de materiales compuestos a) reforzado con fibras b) reforzado con partículas c) laminar

1.10.2 Materiales compuestos para impresión 3D por MEX

Los materiales usados en manufactura aditiva no cumplen las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, tribológicas, medioambientales u ópticas requeridas para ciertas aplicaciones, por lo que es necesario que estos se mezclen con otros materiales para mejorar sus propiedades, es típico que el material resultante de la mezcla tenga mejores propiedades que el material original [70]. Debido a esto, se han creado diferentes combinaciones de materiales que mejoran las propiedades del filamento para impresión por MEX, como por ejemplo la adición de grafeno para aumentar la conductividad eléctrica [71], [72] y mejorar las propiedades mecánicas [72],[73], la adición de fibras de carbono para hacer al material mecánicamente más resistente e ignífugo [74],[75],[76] la adición de cargas metálicas como bronce, titanio, , cobre, aluminio o acero inoxidable para obtener piezas metálicas luego de la impresión por un proceso de sinterizado [77], [78], [79], la adición de elastómero termoplástico (TPE), elastómero termoplástico de poliamida (TPA) o polivinilo alcohol (PVA) para crear estructuras porosas o usarlos para fundición por cera perdida [80], [81], entre otros.

En el campo médico, los filamentos termoplásticos pueden cargarse generalmente con polvo cerámico, para fabricar andamios 3D [7][82], lo cual se ha probado que es efectivo en mejorar las propiedades mecánicas en relación con producto fabricados por moldeo por compresión. Se han usado refuerzos de hidroxiapatita (HA) y tricalcio de fosfato beta (β -TCP) para la fabricación de andamios 3D [83]. Se usa generalmente termoplástico como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PLA y PVA para obtener andamios impresos en 3D con excelentes resultados [84].

1.10.3 Proceso de generación de materiales compuestos para MEX

Se pueden generar filamentos para impresión por MEX a través de la mezcla de pellets de material virgen y la carga con una mezcladora Túbula® [84], la cual puede ser de mezclador de tornillo gemelo o una máquina de Brabender® [86], las cargas pueden ser cerámicas, fibra de vidrio, fibra de carbono, fibras naturales [87], entre otras. Una vez que se tiene la mezcla uniformemente distribuida, se realizan estudios térmicos para determinar la estabilidad térmica y la temperatura de fusión de la mezcla, luego se realiza el proceso de extrusión mediante un equipo extrusor como el Filastruder [88] o Filabot® [88]. El enfriamiento del filamento que sale de la extrusora tiene lugar en un baño de agua fría, lo que permite una descarga eficiente de calor del filamento, que en algunos casos puede evitar la cristalización del material. Para garantizar un diámetro uniforme se suele usar un láser que continuamente mide el diámetro del filamento. Todo el filamento es arrastrado por un sistema de halado que controla la velocidad lineal para que se tenga uniformidad dimensional. Por último, el filamento es enrollado en una bobina [89], este proceso se ilustra en la Figura I- 6.

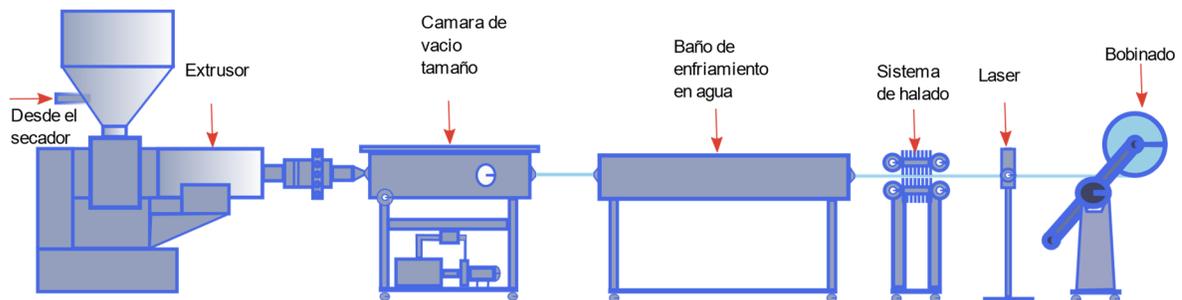


Figura I- 6 Ilustración del proceso de extrusión de filamento para el proceso de impresión por MEX.

Durante el proceso de producción del filamento para impresión 3D se pueden producir defectos tales como diámetro incorrecto, contaminación, inconsistencia del color, fragilidad, burbujas de aire y vacíos, enredos, humos peligrosos, etc. [90].

Es necesaria una caracterización mecánica y térmica del material compuesto resultante para el uso o comercialización de los filamentos resultantes, ya que las mezclas tienen diferentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, lo cual puede afectar la calidad de la impresión por MEX y su aplicación para fines biomédicos.

1.10.4 Impresión por MEX de compuestos de polímeros y fibras

Las partes impresas por MEX tienen menores características mecánicas y térmicas que las partes fabricadas por métodos convencionales como moldeo por inyección [91] y maquinado, lo cual limita su aplicación médica e industrial [92]. Se puede reforzar el material base con fibra de vidrio [93], fibra de carbono [94],[95], fibras de aramida [96], fibras naturales [86], lo cual mejora las propiedades de la matriz del filamento base. Para el proceso de impresión por MEX se pueden usar fibras continuas [97] y discontinuas.

Se pueden utilizar fibras discontinuas de varios tamaños como refuerzo, desde nanomateriales como nanotubos de carbono de una pared, de doble pared y múltiple pared, grafeno, polvos metálicos micrométricos de acero y cobre, fibras naturales de cáñamo, fibras largas picadas de polímeros cristalinos líquidos termo trópicos, en estos materiales la investigación está centrada principalmente en la verificación del cambio de sus propiedades mecánicas [98].

1.10.5 Parámetros que influyen en las propiedades de las partes de material compuesto impreso por MEX

La calidad de una parte impresa por MEX puede estar definida por la rugosidad de la superficie, exactitud dimensional, propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. En referencia a las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de las piezas impresas dependen de varios fenómenos físicos durante la impresión, se enfatizan en la Figura I- 7.

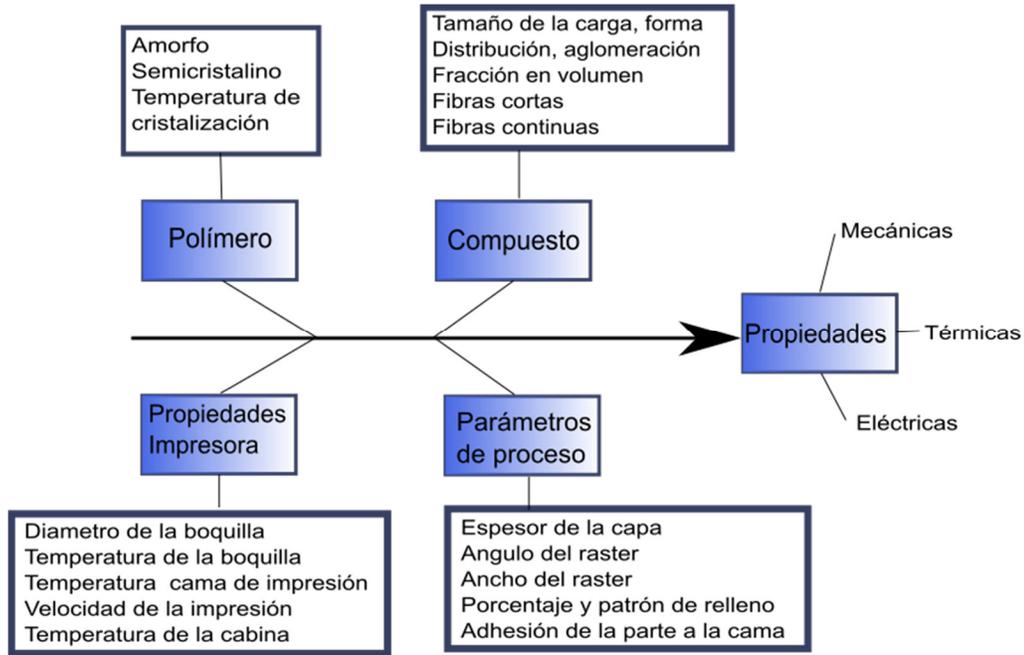


Figura I- 7 Parámetros que influyen en las propiedades de las partes impresas por MEX. Adaptado de [99].

La integridad de la pieza y las propiedades dependen en gran medida del fenómeno de unión y la calidad de la unión entre dos capas adyacentes. El proceso de formación de uniones entre dos capas incluye contacto superficial, crecimiento del cuello y difusión molecular, los fenómenos de unión ocurren entre filamentos adyacentes en una capa (dentro de la capa) y entre capas sucesivas (intercapa) [100] (ver Figura I- 8). En el proceso de solidificación el tiempo total disponible es menor [101] y el crecimiento parcial del cuello y la fusión se produce dando lugar a la formación de vacío entre capas [102]. Estos vacíos ocasionan que la resistencia de las piezas MEX sea bastante baja en comparación a piezas hechas por otros procesos como moldeo por inyección.

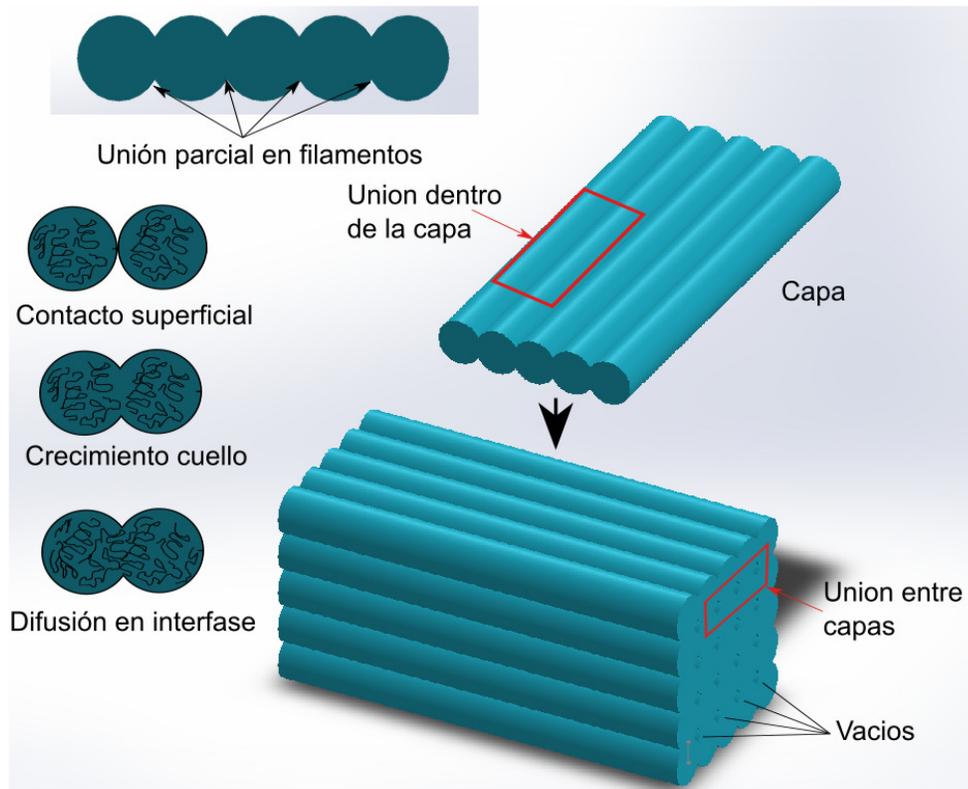


Figura I- 8 Ilustración de la unión entre capas y filamentos del proceso de MEX.

1.10.5.1 Influencia del tamaño de la carga y forma

Se puede mejorar la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad cuando existe un mayor contacto superficial entre la matriz y el refuerzo, lo cual ocurre cuando se usan fibras más largas, la mejora se atribuye a la superficie que permite una resistencia a la cizalla más alta en la interfaz de fibra-matriz [103].

1.10.6 Influencia de las propiedades de la impresora.

1.10.6.1 Influencia del diámetro de la boquilla

El efecto del diámetro de la boquilla es significativo en la geometría y propiedades mecánicas de las partes impresas. Diámetros largos de boquilla tiende a incrementar el desempeño mecánico [104] y aumentan la rugosidad superficial, con una reducción del costo de fabricación [105]. Las partes impresas con boquillas de diámetros pequeños presentan mayor exactitud dimensional, pero su efecto en la rugosidad es mínimo. Inicialmente las fibras no están completamente alineadas en el filamento compuesto, pero la fuerza de cizallamiento entre las fibras y las paredes de la boquilla da lugar a la alineación durante el proceso de MA [106], lo que ocasiona que las partes sean anisotrópicas.

1.10.6.2 Influencia de la temperatura de la boquilla

Cuanto más alta es la temperatura de la boquilla, más bajos son los errores de inexactitud dimensional de las partes impresas [107]. El mayor diámetro de la boquilla implica un mayor tamaño del poro, pero una porosidad similar [108]. En materiales como el PEEK y PEI, con el aumento de la temperatura de la boquilla que va de 360 °C a 420 °C, la densidad de las piezas mejora porque se reducen los poros de aire [109], ya que el material es más fluido y sale más cantidad por la boquilla. El aumento de la temperatura de la

boquilla en materiales como el PLA muestra un incremento en el módulo de elasticidad, resistencia a la tracción y resistencia a la fractura [110][114]. En otros materiales como el ABS el incremento de la temperatura de la boquilla incrementa la resistencia a la fractura del material [111].

1.10.6.3 Influencia de la temperatura de la cama de impresión

En algunos polímeros como el ABS, PP, Nylon, se produce una contracción indeseable del polímero y falta de adhesión a la cama durante el proceso de impresión. El aumento de la temperatura de la cama reduce las tensiones y mejora la exactitud dimensional. Sin embargo, si hay un exceso de temperatura de la cama el filamento no se pegará a la plataforma de impresión, para obtener buenos resultados para el ABS la temperatura de cama debe mantenerse cerca de su temperatura de reblandecimiento [112]. La deformación y la contracción se reducen con el aumento de la temperatura de la cama debido a la reducción del estrés térmico, el aumento de la temperatura de la cama produce también una mayor temperatura de transición vítrea de muestras impresas en comparación con su filamento. Las partes delgadas se ven generalmente más afectadas por la contracción que partes más gruesas [113].

1.10.6.4 Influencia de la velocidad de impresión

Velocidades de impresión del relleno más altas conducen a la aparición de líneas visibles entre capas adyacentes y filamentos extruidos. La cantidad de líneas de soldadura aumenta a medida que aumenta la velocidad de impresión, se cree que esto influye en el límite elástico. Altas velocidades de impresión dan lugar a muestras con mayor orientación molecular y resistencia [114]. Un estudio experimental muestra que la velocidad de impresión es menos significativa en comparación el espesor de la capa y porcentaje de relleno. Pero su papel tiene importancia cuando la velocidad es muy alta y baja, ya que afecta a la vibración producida en la máquina durante la fabricación y el tiempo para la solidificación del material a través de la boquilla, lo que finalmente influye en la resistencia de la pieza impresa[115]. Al incrementar la velocidad de extrusión, la resistencia a la extrusión se incrementa y se aumenta el flujo volumétrico de material que debe pasar por la boquilla, lo que afecta la masa de la parte. Una velocidad alta de impresión reduce el tiempo de impresión entre capa y capa [116], lo que aumenta la resistencia de la parte [117].

La velocidad de impresión también influye en la cristalinidad del material impreso, cuando se parte de filamento de material semicristalino, en las esquinas de las partes se tienen mayor cristalinidad atribuido a la desaceleración de la cabeza de impresión, y el mayor calor generado que permite la formación de más cristales[118].

1.10.6.5 Influencia de la temperatura de la cabina.

La temperatura de la cámara es un factor crítico en el proceso de MEX. La diferencia entre la temperatura del filamento y la temperatura de la cámara causa tensiones térmicas adicionales y alabeo, una de las formas de evitar este defecto es calentando la cama de impresión [119]. El proceso de MEX produce ciclos rápidos de enfriamiento y calentamiento, lo que introduce esfuerzos residuales en las partes durante su impresión. consecuentemente se producen deformaciones, decapamiento y distorsión [120], para evitar este problema, las impresoras 3D de alta gama tienen cámaras calefactadas que reducen esta variación de temperaturas. Se ha encontrado que el uso de impresoras cerradas como las Stratasys [121] disminuye los esfuerzos residuales en comparación a las impresoras abiertas como las RepRap [122].

1.10.6.6 Influencia de la temperatura de enfriamiento

El proceso de enfriamiento tiene que ver con el uso de un ventilador del equipo, y depende mucho del tamaño de la pieza impresa y en el tiempo en que imprime una capa adyacente, si el tiempo es largo, la capa se enfriará naturalmente. Cuando la velocidad de ventilación es alta (100%) se tiene una disminución de la resistencia última a la tracción, esto se da por el cambio de la forma de los vacíos en la impresión [123].

1.10.6.7 Influencia del polímero.

El material compuesto que requiere ser impreso debe poseer la suficiente rigidez, baja viscosidad de fusión, resistencia y ductilidad para que durante el proceso de impresión empuje al material a través de la boquilla y no se produzca pandeo del filamento. Cuando se añaden cargas al filamento, se tiende a aumentar la viscosidad de la masa fundida, por lo cual es necesaria la adición de aditivos y surfactantes.

Se han hecho estudios de la influencia del color del filamento (natural y azul) en la resistencia mecánica de probetas impresas en 3D para PETG, encontrándose una disminución de hasta el 13% en la resistencia a la tracción en las probetas de color azul en relación con las de color natural, esta diferencia se cree es debida a la presencia del pigmento que tiene un efecto plastificante [124].

1.10.6.8 Influencia de la temperatura de cristalización

Cuando se produce la solidificación del polímero fundido, luego del proceso de deposición, la diferencia de perfiles de temperatura entre las capas adyacentes causa contracción, tensión residual y distorsión de la pieza impresa influenciados en gran forma por la cristalinidad del polímero [125]. Asimismo, se debe tener en cuenta la velocidad de enfriamiento que, naturalmente, afectará la cristalización del polímero.

1.10.6.9 Influencia de la cristalinidad

Los polímeros amorfos son más adecuados para la impresión por MEX ya que poseen un menor grado de contracción durante la solidificación, lo que ayuda a una mejor adhesión con las capas adyacentes [126]. Cuando el polímero es semicristalino, el tiempo para solidificación es más largo y debido a su naturaleza cristalina, el grado de contracción es mayor, por lo que también se produce distorsión de las partes [127]. Sin embargo, los polímeros con mayor cristalinidad tienen en general mejores propiedades mecánicas que los polímeros amorfos debido al mayor empaquetamiento de las cadenas poliméricas [128].

Cuando el filamento de impresión es de material semicristalino, se ha encontrado a lo largo de capas individuales diferencias de cristalinidad en las interfases (superficie libre y zona de soldadura), el polímero es más cristalino en el medio de las capas y menos cristalino en la cercanía de las interfases, lo cual facilita la soldadura de las capas debido al fenómeno de interdifusión, esto se da por la diferente velocidad de enfriamiento a lo largo de la capa [118].

1.10.7 Influencia parámetros de proceso.

Los parámetros de proceso tienen gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos impresos por MEX todos estos parámetros se describieron antes en el apartado 1.6.1 Figura I- 4 y se detallan a continuación.

Se debe tomar en cuenta que para obtener una maximización de la resistencia a la tracción o alguna otra propiedad mecánica se debe realizar una variación en conjunto de los parámetros de proceso. Se ha encontrado para el ABS por ejemplo que la máxima resistencia se obtiene cuando el ancho y ángulo del ráster son máximos, con espacio de aire negativo y la orientación de la parte es horizontal [129].

1.10.7.1 Influencia del espesor de la capa

El espesor de la capa tiene influencia en las propiedades mecánicas de flexión [130]. Para el PEEK se obtiene mejor resistencia mecánica con espesor de capa de 300 μm . En el caso del PLA reforzado con partículas de madera, se ha encontrado que el factor que más influye en la resistencia a la flexión es la altura de la capa, seguido del diámetro de la boquilla y el porcentaje de relleno, en este caso la velocidad de impresión no influye en la resistencia a la flexión [131].

1.10.7.2 Influencia del ángulo de ráster

Las mejores propiedades mecánicas se obtienen con un ángulo de ráster de 0° [20], es decir cuando la carga es paralela al ráster.

1.10.7.3 Influencia del ancho del ráster.

La anchura ráster es el ancho del cordón depositado desde la punta de la boquilla en una capa [132]. El ancho del ráster varía según el tamaño de punta elegido en la máquina MEX y la programación del software de corte de capas. La resistencia a la tracción aumenta usando anchos de ráster mínimos [129].

1.10.7.4 Influencia del porcentaje y patrón de llenado

El porcentaje de relleno tiene influencia en las propiedades mecánicas de flexión [130]. Cuando el objetivo es un elemento liviano y duradero, el mejor conjunto de parámetros es el uso de un patrón de impresión honeycomb con una densidad de relleno de aproximadamente 40-50% y las superficies exteriores con 2 o 3 capas. Si la resistencia máxima es la prioridad entonces debe incrementarse el espesor de la capa. Si se requiere incrementar el tiempo de impresión, debe usarse un patrón de impresión diferente al honeycomb [133].

Los resultados reportados en la literatura deben tomarse con cuidado, ya que, si el estudio se hace con piezas pequeñas, el perímetro externo será el que soporte la carga y no el patrón definido para el estudio. También debe tomarse en cuenta que los estudios son específicos para algunos tipos de material y no podrían generalizarse para todos los filamentos de material compuesto.



Capítulo 2

2. Efectos de Esterilización por calor seco y calor húmedo en polímeros impresos por MEX

En este capítulo se describen los procesos de esterilización aplicables al área médica, con énfasis en los procesos de calor húmedo y calor seco, que son objeto de la presente Tesis Doctoral, también se explica brevemente las normas aplicables para los procesos de esterilización, a continuación, se describen los mecanismos de degradación de los polímeros con el objeto de estudiar con más detalle los efectos en polímeros de los procesos de esterilización de por calor húmedo y calor seco.

2.1 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN

Las partes que se van a usar en aplicaciones médicas requieren esterilizarse, con el fin de aniquilar organismos que pueden afectar al paciente, causando infecciones. La esterilización es un proceso en el que se buscan eliminar microorganismos presentes en equipos médicos tales como equipos quirúrgicos, acondicionamiento de equipos de laboratorio como pipetas, tubos, placas Petri, etc., y prótesis que deben implantarse en el cuerpo humano. Si el proceso de esterilización no se realiza correctamente, el paciente puede sufrir daños colaterales [140]. Por lo tanto, los procesos de esterilización representan un punto crítico de control.

Los pacientes y el personal médico a menudo prefieren dispositivos implantables a largo plazo, y estos se pueden lograr utilizando polímeros de alto peso molecular. La esterilización de dispositivos implantables a base de polímeros es fundamental, por lo cual se debe estudiar en detalle el efecto de estos procesos. Asimismo, el instrumental utilizado para introducir los implantes también debe esterilizarse.

Los materiales necesarios para los implantes dentro del cuerpo inicialmente tienen en su superficie moléculas contaminantes orgánicas e inorgánicas y microorganismos como virus y bacterias, con el primer proceso de limpieza se eliminan las moléculas orgánicas e inorgánicas, luego con un proceso de esterilización se retiran los microorganismos y finalmente se pueden implantar [141].

Existen diversos métodos de esterilización, un resumen de estos procesos se muestra en la Figura II- 1:

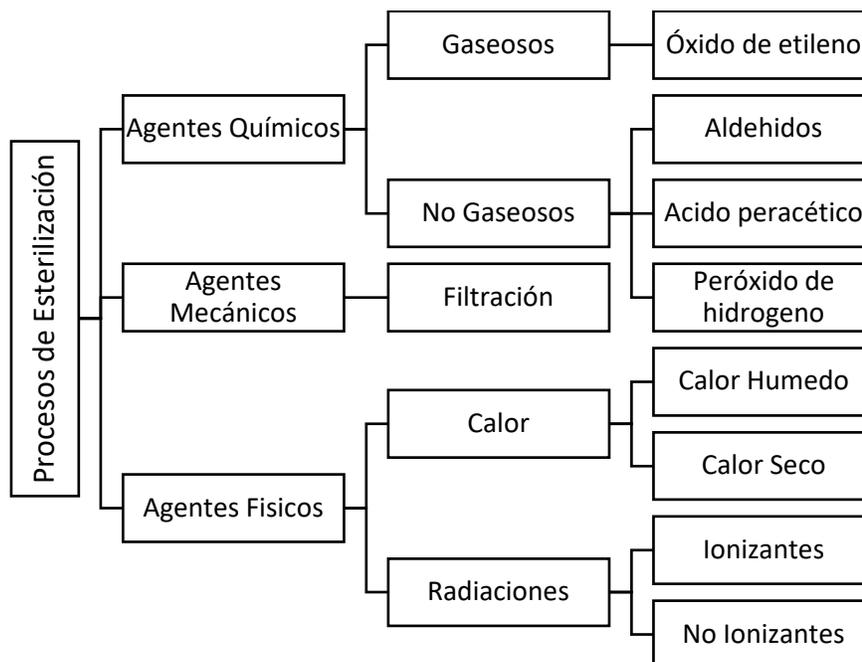


Figura II- 1 Resumen de procesos de esterilización para dispositivos médicos

Según la Asociación para el Avance en Instrumentación Médica (AAMI, por sus siglas en inglés) [142], los principales procesos de esterilización utilizados en la industria son: radiación, óxido de etileno, calor de vapor, calor seco, peróxido de hidrógeno y ozono. En el campo de la esterilización industrial, la esterilización por radiación y la esterilización con óxido de etileno dominan el mercado. Se están investigando nuevos métodos de esterilización: ácido peracético vaporizado (VPA) [143], radiación de microondas [144] y ondas sonoras [145]. Estos procesos de esterilización exceden los requisitos regulatorios.

2.1.1 Factores que afectan la eficacia del proceso de esterilización

Varios factores afectan la efectividad del proceso de esterilización y, por lo tanto, deben ser rigurosamente controlados. Estos factores incluyen [146]:

- El esterilizador o sistema esterilizante debe estar diseñado adecuadamente y lograr la combinación correcta de temperatura, presión y concentración de esterilizante.
- La carga biológica (el número de microorganismos inicialmente presentes en el instrumento, dispositivo o artículo) debe ser lo suficientemente baja como para garantizar la eficacia del proceso de esterilización. El instrumento, dispositivo o elemento debe estar lo más limpio posible, por lo tanto, reducir la carga biológica a lo más bajo posible, antes de que se someta al proceso de esterilización.
- Debe haber un contacto adecuado del esterilizante durante un período de tiempo suficiente, y el embalaje y la carga de instrumentos, dispositivos y artículos deben permitir el contacto suficiente del esterilizante.

2.1.2 Esterilización versus desinfección

La desinfección es generalmente un proceso menos letal que la esterilización. La desinfección es el proceso de matar parte, pero no necesariamente toda, la vida microbiana en un elemento o superficie (por ejemplo, esporas bacterianas). La desinfección es un procedimiento que reduce el nivel de contaminación microbiana, pero hay una amplia gama de actividad que se extiende desde la esterilidad hasta una reducción mínima en el número de contaminantes microbianos [147]. La desinfección química y particularmente la desinfección de alto nivel difiere de la esterilización química por su falta de capacidad esporicida.

La esterilización se define como la eliminación o destrucción completa de todas las formas de vida microbiana. Un proceso de esterilización es aquel que mata a todos los microorganismos, incluyendo un alto número de esporas bacterianas.

2.2 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN

2.2.1 Procesos de Esterilización por Agentes Físicos

Dentro de estos procesos se incluyen los procesos de esterilización por calor seco, calor húmedo, radiación ionizante como no ionizante.

Los procesos de esterilización por calor son los más antiguos, estos procesos usan el calor generado por una autoclave o un horno, el proceso incluye preparación, carga, remoción de aire, calentamiento, esterilización, escape y secado [32].

2.2.2 Procesos de esterilización por calor húmedo.

Se ha utilizado el proceso de esterilización por vapor por aproximadamente 120 años, desde la invención de la autoclave por Charles Chamberland in 1879[148]. Desde aquella fecha ha habido cambios periódicos en la tecnología de los esterilizadores por vapor, desde equipos operados manualmente hasta su funcionamiento con microcontroladores [149].

Para este proceso se utiliza vapor saturado a presión. Este método de esterilización es el más antiguo, seguro, más económico y fiable dentro del campo de acción de la salud. Este método debería usarse

para esterilizar materiales estables al calor y humedad. Las variables que afectan este proceso de esterilización son la presión de vapor, el tiempo de exposición, el tiempo de secado y la calidad del vapor [150].

Se usan una variedad de ciclos de esterilización en el campo médico. Es importante considerar [151]:

- Ciclos de desplazamiento -gravedad
- Remoción dinámica de aire (pre-vacio)
- Ciclos de presión de lavado a vapor
- Ciclos "flash" de uso inmediato y ciclos rápidos.

Una vez que se ha terminado el ciclo de esterilización, el material debe ser retirado sin tocarse hasta que se enfríe adecuadamente y se alcance el secado [152].

2.2.2.1 Mecanismos de la esterilización por vapor

La esterilización se produce cuando las superficies disponibles se calientan con la humedad, para lo cual se requiere vapor saturado. El poder de la esterilización por vapor es alto debido al calor latente de vaporización y la temperatura. Cuando el vapor toca una superficie más fría se condensa y eleva la temperatura de la superficie, ocasionando una disminución del volumen de vapor, lo que a su vez genera una presión negativa lo que produce más vapor. La condensación de vapor produce una alta entrega de calor hasta que se alcanza la temperatura de equilibrio.

El vapor inactiva microorganismos por la coagulación y desnaturalización irreversible de enzimas y la rotura de proteínas estructurales. Para matar las esporas de bacterias resistentes por el calor húmedo, generalmente se requiere 121°C durante 15-30 min. El calor húmedo se utiliza comúnmente para la esterilización de materiales estables al calor y la humedad a través de los cuales el vapor puede penetrar, como los implantes de acero inoxidable y las herramientas quirúrgicas. Sin embargo, no es adecuado para biomateriales que son sensibles al calor y la humedad, como los polímeros degradables y la matriz biológica de colágeno [153].

A continuación, se detallan las ventajas y desventajas de los procesos de esterilización por calor húmedo [154]:

Tabla II- 1. Ventajas y desventajas de los procesos de esterilización por calor húmedo

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">• No tóxico para el paciente, el personal, el medio ambiente• Ciclo fácil de controlar y supervisar• Es un microbicida rápido• Menos afectados por suelos orgánicos/inorgánicos entre los procesos de esterilización enumerados• Tiempo de ciclo rápido• Penetra el embalaje médico	<ul style="list-style-type: none">• Perjudicial para instrumentos sensibles al calor• Instrumentos microquirúrgicos dañados por la exposición repetida• Puede dejar los instrumentos mojados, haciendo que se oxiden• Potencial de quemaduras

2.2.2.2 Descripción del proceso de esterilización por calor húmedo

El proceso de esterilización por calor húmedo se realiza en un autoclave que puede ser del tipo olla de presión [155], autoclave de mesa [156], autoclave común de laboratorio [157], autoclave vertical [158], autoclave horizontal [159] o en un autoclave automático grande de hospital. En la figura se muestra un autoclave del tipo olla de presión, que puede usarse para la esterilización [160] por calor húmedo.



Figura II- 2 Autoclave tipo olla de presión[161].

Para que el calor húmedo sea efectivo en el proceso de eliminar los microorganismos, se debe seguir el siguiente proceso recomendado [32]:

- preparación
- carga
- pre-evacuación para remover el aire previo al ingreso del vapor
- exposición
- enfriamiento
- secado

En la Tabla II- 2 se muestran los procesos a seguirse durante la esterilización por calor húmedo.

Tabla II- 2 Actividades dentro del proceso de esterilización por calor húmedo.

Proceso	Función del proceso	Aspectos clave
Preparación	Dejar listos los componentes de los equipos y partes a esterilizarse para que el vapor penetre	Es importante lavar, limpiar y secar todos los instrumentos y otros artículos a esterilizarse. Todos los instrumentos de superficie articulada o acoplada deben abrirse o colocarse en una posición desbloqueada, mientras que los instrumentos compuestos por más de una parte o partes deslizantes deben desmontarse
Carga	Colocar los productos de una forma tal que sea fácil que el calor se disperse y disemine por todas las superficies	Se debe permitir la libre circulación y penetración del vapor. No se deben colocar aditamentos de ajustes como cuerdas o ligas que eviten el contacto del vapor con la superficie. Cuando se utiliza un esterilizador de vapor, lo mejor es envolver instrumentos u otros artículos limpios en una tela de doble espesor o envoltura para implantables
Pre-evacuación	Remover el aire del equipo para	La remoción de aire depende del tipo de equipo de esterilización que se esté usando, como por ejemplo desplazamiento de aire por gravedad.

Proceso	Función del proceso	Aspectos clave
Exposición	que el vapor toque todas las superficies Exponer las partes el tiempo necesario a la temperatura requerida.	En este proceso de aniquila los microorganismos, este proceso inicia a los 105°C. La presión a 121°C es de aproximadamente 1.03 Bar. Si no se alcanzan los valores de presión y temperatura de tablas de vapor saturado, podría no alcanzarse la esterilización.
Enfriamiento	Enfriar el producto y bajar la presión a condiciones atmosféricas.	Durante este período, existe el riesgo de que los envases o contenedores con aire arrastrado puedan estallar o distorsionarse con el cambio en la presión interna frente a la presión externa, lo que puede requerir una superposición de presión positiva en la cámara.
Secado	Permitir que la condensación se evapore y los efectos de hidratación se reviertan	El secado elimina la humedad residual y la hidratación de los polímeros, el secado con circulación y un poco de calor también puede ayudar a eliminar las marcas de agua y restaurar cualquier distorsión temporal del material causada por el calor y la presión

2.2.3 Proceso de esterilización por calor seco

La esterilización por calor seco es un método mediante el cual se aplica calor a un dispositivo para esterilizarlo. A través de este mecanismo, la aplicación de la tecnología de esterilización solo se aplica a dispositivos que pueden soportar temperaturas superiores a 140°, aunque el proceso se puede realizar también a temperaturas entre 105°C a 135°C. Su acción esterilizante se produce principalmente por deshidratación y oxidación.

A temperaturas más altas (250°C), el calor seco puede usarse adicionalmente para la despirogenación, la inactivación de la endotoxina, debido a la alta temperatura se la aplica a instrumental de vidrio, y metales equipo e instrumental metálico, así como productos químicos, ceras y aceites térmicamente estables[162].

Este método es particularmente adecuado para los instrumentos utilizados en el quirófano, ya que puede reemplazar una autoclave donde no hay suministro de vapor disponible. Los parámetros a considerarse son la temperatura y el tiempo. Los tiempos de exposición varían con la temperatura; mientras más temperatura, menor tiempo de exposición.

El proceso de esterilización por calor seco se puede realizar en un horno de convección[163], con radiación infrarroja [164], mediante transferencia de calor rápida por aire forzado [165], o mediante esterilizadores de correa continuos en un túnel de calor radiante [166]. En la figura se muestra un horno de sacado que puede usarse para la esterilización por calor seco.



Figura II- 3 Horno eléctrico de secado usado para el proceso de esterilización por calor seco [167].

Este proceso requiere tiempos de exposición más largos que el vapor húmedo a las mismas temperaturas. Sin embargo, ofrece la ventaja de que puede esterilizar materiales que se ven afectados negativamente por la humedad.

Se puede también esterilizar por calor seco aplicando rayos infrarrojos al vacío, este proceso se aplica principalmente a las operaciones de procesamiento de alimentos. Las ventajas de este proceso son su calentamiento uniforme, pérdidas reducidas de calidad, ausencia de migración del material a la comida, versatilidad, equipo compacto, y significativo ahorro de energía [168].

2.2.4 Esterilización por radiación.

Los procesos de esterilización por radiación pueden clasificarse en ionizantes y no ionizantes, dentro de los procesos ionizantes se tiene a la radiación gama, y dentro de las no ionizantes a la radiación por rayo de electrones y a la radiación por rayos X [169]. Las dosis de radiación por esterilización son letales, estas dosis por lo general van desde 8 a 35 kGy. Para un proceso de esterilización se deben tener escudos robustos y extremos cuidados en las instalaciones de este proceso.

Los dispositivos médicos totalmente empacados se exponen a una dosis validada desde una fuente de radiación que emite electrones o fotones que penetran el empaque final y desactivan la carga microbiana del dispositivo [2]. En la norma ISO 11137-1[170] se indican los tres procesos de radiación: gamma, rayo de electrones y rayos X.

2.2.4.1 Esterilización Gamma

Para este proceso se utiliza la radiación gamma, en base al decaimiento nuclear del elemento radiactivo cobalto 60 (^{60}Co), el producto que se esteriliza no se hace radiactivo. Las plantas para el proceso de esterilización son relativamente simples, los pellets de ^{60}Co son doblemente encapsulados en varillas, las cuales se arreglan en racks y se guardan en una piscina de agua a 6 metros de profundidad la cual actúa como escudo de radiación. Cuando el cuarto está vacío se eleva la carga radiactiva de la piscina, una cinta transportadora mueve el producto dentro del cuarto, alrededor de los contenedores de ^{60}Co .

Las partículas de ^{60}Co no tienen carga y penetran uniformemente y a larga distancia a través del material, lo cual ayuda al proceso, ya que no se tienen que sacar los productos de su empaque, lo cual es una ventaja. La radiación gamma produce en escisión en el ácido desoxirribonucleico (ADN) de los microorganismos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los radicales también pueden causar escisión o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

2.2.4.2 Esterilización por haz de electrones

Los electrones con alta energía son generados por una variedad de tecnologías que los aceleran desde 200 electro voltios hasta 0.2 millones a 10 millones de electronvoltios. Con esta energía ninguna parte del equipo de generación de energía o el producto se vuelven radiactivos. Típicamente los electrones acelerados son magnetizados y enfocados en un rayo de un diámetro de 1 a 5 cm. Una regla práctica es que la penetración máxima (en centímetros) de un proceso de doble haz de electrones es 0.8 veces la energía del haz (en MeV) dividida por la densidad del producto (en g / cm^3).

Debido a su menor penetración este proceso requiere un aumento de dosimetría para obtener resultados similares que con el proceso de radiación gamma.

La principal ventaja de este proceso, en relación con la radiación gamma en términos de compatibilidad de material es que la dosis se entrega rápidamente, en pocos minutos, lo cual limita la degradación oxidativa, ya que el oxígeno no puede difundirse en el producto.

2.2.4.3 Esterilización por rayos X

Es un híbrido entre la esterilización gamma y la esterilización con haz de electrones. La radiación se genera a partir de electrones de alta energía de los aceleradores, típicamente electrones de 5 MeV, que inciden en un objetivo de número atómico alto ("Z"), a menudo tungsteno, para generar rayos X. Los fotones de rayos X se comportan de manera casi idéntica a los fotones de las fuentes gamma en términos de deposición de energía y capacidades de alta penetración. Al igual que las plantas con haz de electrones, ninguna parte de la planta de procesamiento de rayos X se vuelve radioactiva si los rayos X son generados por electrones con energías que no superan los 5 MeV.

2.2.5 Esterilización por agentes químicos gaseosos.

Estos métodos de esterilización se usan para materiales a los cuales no se les puede calentar y humedecer. Estos métodos son también referidos como esterilización a baja temperatura e incluyen el Óxido de etileno (ETO), gas de plasma a baja temperatura, ácido peracético, ozono y calor seco. [1].

Algunas sustancias químicas pueden ser usadas como agentes esterilizantes porque tienen la capacidad de promover una o más reacciones químicas capaces de dañar los componentes celulares de los microorganismos (proteínas, membranas, etc.).

2.2.5.1 Esterilización por óxido de Etileno

El óxido de etileno es un gas sin color que tiene un olor similar al éter en altas concentraciones, pero en bajas concentraciones no tiene olor. El ETO es un agente aniquilante eficaz por lo que es un buen esterilizante contra una amplia gama de microorganismos. El ETO es un material que no corroe o daña una amplia variedad de materiales sensibles al calor y la humedad [171].

Su desventaja es que es un material tóxico y cancerígeno y puede ocasionar efectos reproductivos. Adicionalmente, es muy explosivo e inflamable en la presencia de aire; y usualmente se los disuelve con gases inertes. Los factores que afectan la esterilización con ETO incluyen [172]:

- Tiempo de exposición

- Concentración del gas
- Temperatura, humedad y penetración

Los materiales para esterilizar deben ser secados correctamente para prevenir la formación de glicol etileno durante el proceso de esterilización. Se debe procurar airear el material para prevenir la absorción del ETO al personal médico o al paciente [173].

2.2.5.2 Esterilización por ozono

El ozono ha sido reconocido como un desinfectante seguro para el agua y los alimentos desde hace muchos años. Se puede utilizar de forma segura en formas gaseosas y acuosas como agente antimicrobiano en el tratamiento, almacenamiento y procesamiento de alimentos, incluyendo carne y aves de corral [174]. Los materiales que son buenos candidatos para la esterilización por ozono a baja temperatura deben ser resistentes a la oxidación y la humedad [175]. Este método de esterilización no puede usarse para fluidos o tejidos textiles. La esterilización con ozono es un proceso que produce oxidación superficial. Por lo tanto, la forma de los materiales, así como el diseño de un dispositivo está estrechamente relacionado con la longevidad y la resistencia del dispositivo a la esterilización [176]. Por ejemplo, los componentes poliméricos con grandes relaciones de superficie a masa (por ejemplo, material fibroso) sufrirán una rápida degradación oxidativa [177]. Si bien dichos materiales se pueden utilizar satisfactoriamente en la fabricación de un dispositivo que tiene una reutilización limitada, es posible que no se utilicen satisfactoriamente para un dispositivo con una vida útil más larga [178], [179].

2.2.6 Procesos de esterilización por agentes químicos no gaseosos.

2.2.6.1 Esterilización por aldehídos

Se usan en la desinfección en el campo hospitalario, dentro de los aldehídos de tiene: Ortoftalaldehído[180], glutaraldehído[181], formaldehído[182]. No es una sustancia corrosiva, pero su gran desventaja es su toxicidad, ya que produce vapores irritantes para las mucosas. [3]

En la esterilización por Orto-ftalaldehído la acción de esterilización se da por aniquilación de los componentes celulares y actúa directamente sobre los ácidos nucleicos. Presenta excelente compatibilidad con cualquier material. Se requieren entre 5 a 10 minutos para la desinfección. Existen pocos estudios de la afectación del orthophthaldehído a los materiales, sin embargo, se ha estudiado su eficacia en la desinfección de endoscopios [147].

Por su parte, la esterilización por glutaraldehído se da por la aniquilación de componentes celulares alterando la síntesis proteica de los ácidos ADN y ARN.

El proceso de esterilización por formaldehído o formol se puede realizar en su forma gaseosa o líquida. Si se usa en su estado gaseoso se usa para desinfectar ambientes y muebles [183]. En estado líquido, también llamado formalina, se utiliza en una concentración del 37% y se utiliza para conservar los tejidos frescos y para inactivar virus en la preparación de vacunas. Su principal desventaja es que produce vapores irritantes, tóxicos y carcinógenos, y adicionalmente tienen un bajo poder de penetración, generalmente no es usado en laboratorio [184].

2.2.6.2 Esterilización por ácido peracético

El ácido peracético es un ácido inorgánico generado de la reacción del ácido acético y el peróxido de hidrógeno [185]. La esterilización por ácido peracético es un potente oxidante biocida que mantiene su

eficacia a pesar de alto contenido de materia orgánica, actúa destruyendo las membranas celulares mediante la ruptura de los enlaces sulfuro y sulfhídrico, destruyendo los microorganismos[186]. El proceso de esterilización por ácido peracético en cámara cerrada se realiza a baja temperatura y se usa para esterilización de equipos médicos quirúrgicos y de diagnóstico con una duración de menos de 30 minutos [187]. En Figura II- 4 se muestra un equipo típico para esterilización por este método. En un sistema cerrado se hace fluir el agente esterilizante, en este caso ácido peracético líquido por todos los canales superficies de dispositivos médicos [188]. Su uso en equipos médicos está limitado, debido a su naturaleza corrosiva[189].



Figura II- 4 Equipo de esterilización con ácido peracético [190]

2.2.6.3 Esterilización por peróxido de hidrógeno

Este sistema de esterilización usa la interacción que existe entre el peróxido de hidrogeno y el gas de plasma a baja temperatura para eliminar los microorganismos, dejando sin residuos tóxicos las superficies. Los materiales que son buenos candidatos para la esterilización con peróxido de hidrógeno son hidrofóbicos y químicamente estables, y resisten la oxidación y la humedad. El plasma de peróxido de hidrógeno contiene numerosos aniones, cationes y radicales hidroxilos que penetran en los instrumentos y los esterilizan [191].

Al igual que con la esterilización con ETO, el nivel residual de peróxido de hidrógeno depende de la familia de materiales, el grado, la densidad de carga en la cámara, el peso de carga, el parámetro del ciclo específico y el embalaje utilizado. Los dispositivos implantables y oftálmicos pueden requerir un procesamiento especial [192].

2.2.7 Normas para esterilización

Para garantizar la efectividad de los procesos de esterilización se han establecido normas internacionales que dan los parámetros a tomarse en cuenta antes, durante y después de cada proceso. las principales normas aplicables se muestran en la Tabla II- 3.

Tabla II- 3 Normas UNE-ISO para procesos de esterilización.

Método de esterilización	Norma	Nombre
Radiación	UNE-EN ISO 11137-1:2015	Esterilización de productos para asistencia sanitaria. Radiación. Parte 1: Requisitos para el desarrollo, la validación y el control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios.
	UNE-EN ISO 11137-2:2015	Esterilización de productos para asistencia sanitaria. Radiación. Parte 2: Establecimiento de la dosis de esterilización.
	UNE-EN ISO 11137-3:2007	Esterilización de productos para asistencia sanitaria. Radiación. Parte 3: Directrices sobre los aspectos dosimétricos
Óxido de etileno	UNE-EN ISO 11135:2015	Esterilización de productos sanitarios. Óxido de etileno. Requisitos para el desarrollo, la validación y el control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios.
Calor Húmedo	UNE-EN 12347:1998	Biología. Criterios de clasificación para los esterilizadores de vapor de agua y de los autoclaves según sus características funcionales.
	UNE-EN ISO 17665-1:2007	Esterilización de productos sanitarios. Calor húmedo. Parte 1: Requisitos para el desarrollo, validación y control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios.
	UNE-CEN ISO/TS 17665-2:2009 EX	Esterilización de productos sanitarios. Calor húmedo. Parte 2: Guía de aplicación de la Norma ISO 17665-1 (ISO/TS 17665-2:2009)
Calor Seco	UNE-EN ISO 20857:2013	Esterilización de productos para asistencia sanitaria. Calor seco. Requisitos para el desarrollo, la validación y el control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios.
Ácido peracético	NA	No existe norma ISO para el este proceso de esterilización para dispositivos médicos.
Ozono	NA	No existe norma ISO para el este proceso de esterilización para dispositivos médicos.
Peróxido de hidrógeno	NA	No existe norma ISO para el este proceso de esterilización para dispositivos médicos.

2.3 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

La degradación de los materiales poliméricos es de elevado interés ya que afecta las propiedades de los materiales finales. La degradación es cualquier cambio no deseado en las propiedades de un polímero una vez que ha sido puesto en servicio, esta degradación puede ser física, química o mecánica. Los factores que pueden degradar un polímero pueden ser el calor, la radiación, las sustancias químicas, los microorganismos y la energía mecánica, las cuales pueden actuar solas o de forma combinada. Físicamente se puede observar en los polímeros el hinchamiento o agrietamiento notables que se produce en la presencia de líquidos orgánicos. La degradación puede manifestarse también como pérdida de resistencia, pérdida de transparencia, alabeo, etc. Los materiales hidrofílicos como nylon o el acetato de celulosa o pueden sufrir hinchazón a alta humedad o contracción debido a la baja humedad. Los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco, que serán estudiados en la presente Tesis Doctoral, están dentro de los procesos que pueden degradar los polímeros.

La degradación molecular es una alteración perjudicial de la estructura molecular dentro de un material polimérico, las causas para la degradación molecular pueden ser las siguientes:

- Agrietamiento por estrés ambiental
- Ruptura estática con muesca
- Ataque químico
- Degradación térmica
- Fatiga dinámica
- Creep/relajación
- Degradación UV
- Degradación mediada por microorganismos

Los mecanismos de degradación molecular pueden ser:

- Oxidación
- Radiación ultravioleta
- Hidrolisis
- Escisión de la cadena
- Alteración de la cadena lateral
- Reticulación destructiva

El peso molecular cambia permanentemente por las reacciones químicas y de degradación térmica, mecánica, etc.

Los niveles de una falla por degradación de una parte o componente de un material pueden causar en él que:

- La parte sea inoperable totalmente (pérdida de su función primaria)
- La parte sea operable pero no sea totalmente funcional (degradación de su función primaria)
- La parte sea funcional, pero ha sido comprometida y no es confiable o segura para un uso continuo (pérdida o degradación de su función secundaria).

Dependiendo de la función de cada componente médico, se puede definir en que grado han sido afectadas las funciones primarias o secundarias.

En la Tabla II- 4 se muestran las funciones principales y secundarias de algunas partes médicas que se pueden fabricar por MEX, sus funciones principales y los modos más frecuente de falla (pérdida o degradación de la función). Se puede deducir que las partes para aplicaciones médicas deben tener exactitud dimensional, no generar toxicidad, no deben cambiar su resistencia mecánica y deben mantener su porosidad en el caso de andamios bioactivos, con lo cual los procesos de esterilización por calor que se están estudiando deben mantener estas características. También se debe considerar que los procesos de degradación no deben aportar a que estas características requeridas se alteren de forma negativa en un polímero.

Tabla II- 4 Aplicaciones médicas del proceso de MEX, funciones, requisitos y modos de falla

Aplicaciones médicas	Función	Requisitos	Modos de Falla
Guías de operación [193]	Garantizar seguridad y precisión en cirugías complejas	Exactitud dimensional Resistencia mecánica Esterilidad No ser tóxico	Falta de exactitud dimensional Pérdida de resistencia mecánica
Instrumentos quirúrgicos personalizados[59]	Facilitar el proceso de operación quirúrgica	Exactitud dimensional Resistencia mecánica Esterilidad No ser tóxico	Falta de exactitud dimensional Pérdida de resistencia mecánica
Modelos médicos para planificación y entrenamiento*	Permitir al médico revisar los detalles de una operación o permitir entrenamiento	Similitud con la parte real u órgano del cuerpo	No se tiene similitud con el órgano del cuerpo
Bioimpresión 3D – Andamios bioactivos [194]	Crecimiento de tejidos, dosificación de fármacos y ensayos de viabilidad de células	Porosidad y tamaño de poro Resistencia mecánica Esterilidad No ser tóxico	Alteración de nivel de porosidad Cambio de resistencia mecánica
Dispositivos médicos simples como stents [195]	Prevenir el cierre de arterias luego de operación	Exactitud dimensional Resistencia mecánica	Pérdida de exactitud dimensional Cambio de resistencia mecánica

*No requiere esterilización

2.3.1 Técnicas para el estudio de la degradación en plásticos

Para analizar cómo un polímero de uso médico ha fallado en servicio se pueden usar técnicas no destructivas de microscopía como el ESEM (microscopio electrónico de barrido ambiental), la cual no requiere un recubrimiento conductivo especial. Al usar esta técnica se debe verificar modos de fallo funcionales en la parte, por ejemplo, si la falla se produjo sobre un defecto, en una esquina afilada o en zonas no homogéneas del material. Se deben verificar signos de fatiga, desgaste o degradación química. Otras técnicas no destructivas que pueden ser factibles incluyen el examen con un estereoscopio o un microscopio óptico de luz reflejada [196].

Para verificar sus cambios químicos técnicas como el FTIR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), en el cual se pueden ver los grupos funcionales del polímero, los cuales absorben la luz infrarroja a frecuencias específicas, de tal forma que el espectro de todos los picos indica una firma única para la mayoría de los materiales compuestos. En el FTIR la luz puede transmitirse a través de la muestra o reflejarse en su superficie -attenuated total reflectance (ATR) [197].

Otra técnica que se usa para identificar polímeros es el DSC (calorimetría diferencial de barrido) en conjunto con el FTIR, en esta técnica se mide la cantidad de energía para calentar una muestra pequeña del material (10mg), la cual se compara con una celda de referencia. Se pueden determinar las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones de primer orden (congelamiento, fusión), segundo orden (temperatura de transición vítrea) y transiciones de orden más alto. La presencia de agua u otros volátiles se pueden detectar con el DSC, así como también, si la muestra está degradada o contaminada. Por ejemplo, una disminución en el peso molecular puede dar como resultado un incremento en la cristalinidad, la cual se cuantifica por el área del pico de fusión [198]. Asimismo, en algunos materiales el DSC permite detectar distintos comportamientos de cristalización, como la formación de cristales más o menos estables.

Otra técnica valiosa para estudiar la estabilidad térmica de los polímeros y/o rellenos es el análisis termogravimétrico, TGA, que examina la estabilidad térmica y la descomposición de un material midiendo continuamente la pérdida de masa de la muestra a medida que aumenta (TGA dinámico) o se mantiene constante la temperatura (TGA isotérmico) [199].

La técnica más adecuada para verificar los cambios en las propiedades viscoelásticas de los polímeros es el análisis mecánico dinámico (DMA). En el ensayo de DMA se puede desplazar cíclicamente una muestra en un rango de temperaturas y frecuencias mientras se monitorea la carga [200].

2.3.2 Mecanismos de degradación.

El mecanismo dominante de degradación molecular y el grado de degradación depende del polímero y del entorno de aplicación. Los resultados son los mismos para la mayoría de las familias de polímeros. Todas las formas de degradación representan reacciones químicas que dan lugar a cambios en la estructura molecular [201], principalmente un acortamiento de las cadenas poliméricas. Cuando se produce la degradación, disminuye la resistencia a la tracción el esfuerzo de fluencia, la tenacidad, la dureza, la resistencia a la abrasión y la resistencia química, se puede también plastificar el sistema, entre otras propiedades.

La reducción en el peso molecular produce una pérdida del enredo asociado con el acortamiento de las cadenas de polímeros. Se reduce la energía requerida para que ocurra el desenredo/deslizamiento y cambia el mecanismo preferido para la fluencia [202].

2.3.2.1 Agrietamiento de plásticos

En un polímero al cual se le aplica una tensión, los enlaces covalentes de la columna vertebral del polímero no se rompen por las fuerzas mecánicas, entonces, se produce un mecanismo de desenredo en el que las cadenas de polímeros se deslizan unas sobre otras. Estas tensiones aplicadas, tanto internas como externas, superan las fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de dispersión de London, el enlace de puente de hidrógeno y las interacciones de dipolos, este mecanismo es el mismo para los polímeros amorfos y semicristalinos.

2.3.2.2 Oxidación térmica

La oxidación es la degradación de un material polimérico a través del contacto con un oxidante químico. La mayoría de los polímeros están sujetos a oxidación, y es la forma más común de degradación [203]. La oxidación es una reacción química en la cual se introduce el oxígeno dentro de la estructura de la cadena molecular del polímero, creando una forma de enlace carbono-oxígeno conocida como funcionalidad carbonilo.

Esto produce un cambio permanente dentro del plástico, la mayoría en forma de una reducción del peso molecular a través de un acortamiento de las cadenas poliméricas. La oxidación toma lugar vía una reacción de varios pasos basada en la formación de radicales libres.

Se pueden encontrar radicales libres dentro de la formulación del plástico de residuos no intencionales producto de la polimerización, como también por la formulación de aditivos o también por contaminantes. Estos radicales libres reaccionan con el oxígeno para atacar los enlaces covalentes de la cadena polimérica. La tasa de degradación aumenta con el incremento de la temperatura y tiempo y sigue la ley de Arrhenius.

Mediante oxidación térmica, las cadenas de polímero se escinden y las cadenas acortadas resultantes terminan con grupos funcionales oxigenados, incluidos ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y aldehídos. En la Figura II- 5 se muestra el mecanismo de la acción de oxidación.

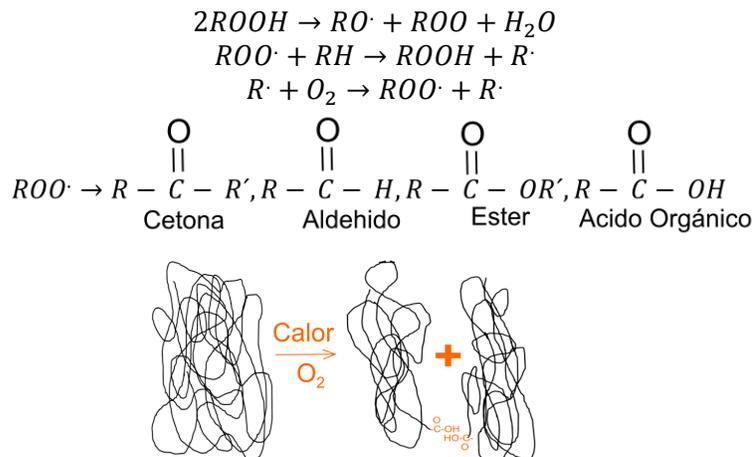


Figura II- 5. Proceso de oxidación térmica

La oxidación puede causar varios efectos como pérdida de peso molecular que ocasiona en los polímeros fragilización, pérdida de Integridad Mecánica agrietamiento y en ciertos casos fallos catastróficos. Visualmente se pueden observar cambios en la superficie como decoloración, pérdida de brillo y pérdida de transparencia [204]. Se pueden generar también gases volátiles con la consiguiente generación de malos olores. En ciertos casos se produce la formación de carbonilo que ocasiona la pérdida de propiedades dieléctricas. En la Tabla II- 5 se muestra la susceptibilidad de algunos polímeros a la oxidación.

Tabla II- 5 Susceptibilidad a la oxidación de diferentes polímeros [205]

Disminución de la susceptibilidad a la oxidación 	<ul style="list-style-type: none"> • Polipropileno • Polietileno de baja densidad • Polietileno de alta densidad <ul style="list-style-type: none"> • Nylon • Poliacetal • Poli (óxido de fenileno) • Poli (éter éter cetona) • Poli(sulfuro de fenileno) • Poli(fluoruro de vinilideno) • Politetrafluoroetileno
--	--

En la Figura II- 6 se muestra una curva FTIR antes y después del proceso de oxidación de calor de una tubería hecha de una resina de nylon, en la cual se muestra una banda de absorción a 1720cm⁻¹ que es un indicativo de grupo funcional carbonilo, que es consistente con la degradación oxidativa.

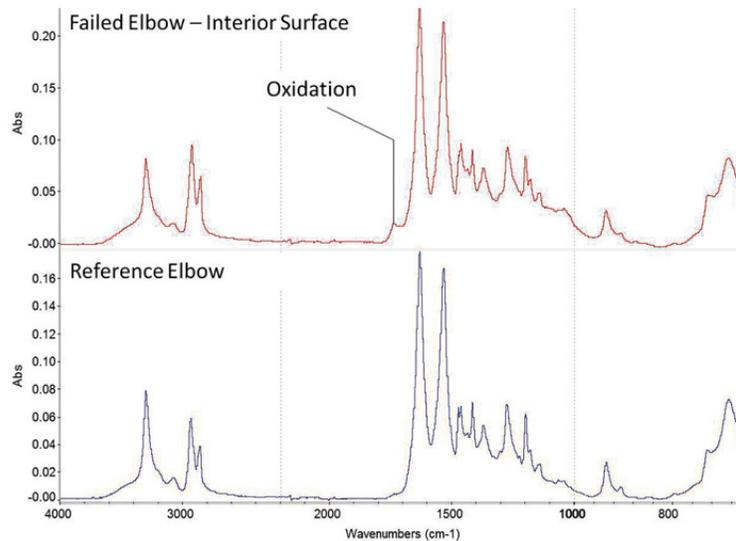


Figura II- 6. Curva de FTIR del conector de codo de una tubería que falló muestra la oxidación una banda de absorción indicativa de oxidación.[206]

2.3.2.3 Hidrólisis

La hidrólisis es la degradación de un material polimérico a través del contacto con el agua, específicamente los aniones de hidrógeno (H⁺) o hidroxilo (OH⁻). La degradación hidrolítica puede ocurrir dentro de los materiales plásticos como resultado de la inmersión en el agua, la progresión a través de ciclos de condensación o por la exposición al vapor o a la humedad. También puede ser el resultado del contacto con ácidos (alta concentración H⁺) o bases (alta concentración OH⁻), que puede acelerar dramáticamente el proceso [207].

Algunos polímeros son sustancialmente susceptibles a la hidrólisis, dada su estructura molecular. Específicamente, los polímeros de condensación, como los poliésteres (poli tereftalato de butileno, polietileno tereftalato y resinas de copoliéster), policarbonato, nylon (nylon 6, nylon 6/6, nylon 12), poliuretano (a base de éter y éster), y poliactal (homopolímeros y copolímeros), los cuales forman agua durante el proceso de polimerización, y como tal son susceptibles a la degradación hidrolítica.

La hidrólisis representa una reacción química que resulta en un cambio permanente dentro de la estructura molecular del polímero. El mecanismo de hidrólisis procede a través de la reacción del polímero con agua, lo que resulta en la escisión del grupo funcional susceptible a ser hidrolizado, comúnmente en especies químicas que se asemejan a los reactivos iniciales usados en el proceso de polimerización original. Con algunos polímeros, el agua se produce como un subproducto de la reacción de hidrólisis y, en estos casos, la degradación procede con relativa rapidez [8].

Es importante reconocer que la hidrólisis es diferente a la absorción de agua. Si bien la absorción de agua puede alterar significativamente las propiedades mecánicas de un plástico, particularmente las resinas de nylon, el efecto es transitorio y reversible. En la figura se muestra el mecanismo de reacción de la hidrólisis.

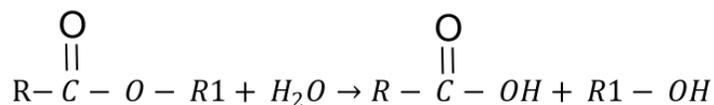


Figura II- 7 Mecanismo de reacción de la hidrólisis

2.3.2.4 Hinchamiento y disolución

Este fenómeno se produce cuando un polímero es sometido a la acción de predeterminados líquidos. Esto sucede ya que el líquido se coloca entre las macromoléculas de polímero, separándolas y dilatando la muestra. Este incremento de la separación de las moléculas ocasiona la disminución de la fuerza de los enlaces secundarios, por lo que el material se vuelve más blando y dúctil [10]. Este proceso también ocasiona la disminución de la temperatura de transición vítrea.

El hinchamiento y disolución están influenciados por la temperatura, cristalinidad y la estructura molecular, cuando más alto es el entrecruzamiento, cristalinidad y peso molecular se reduce el proceso de degradación.

2.4 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN EN POLIMEROS

Se han realizado estudios de compatibilidad de los materiales con los procesos de esterilización por óxido de etileno, calor, húmedo, calor seco, radiación, peróxido de hidrógeno y ozono, por parte de la AAMI [208].

2.4.1 Afectación de la radiación ionizante

La radiación ionizante de alta energía, la cual usa ondas cortas, produce excitaciones de electrones orbitales que provocan la escisión de enlaces que da como resultado la ionización de moléculas. Los radicales ricos en energía resultantes inician una serie de reacciones de disociación, abstracción y adición que finalmente conducen a la estabilidad o inestabilidad química [209], [210].

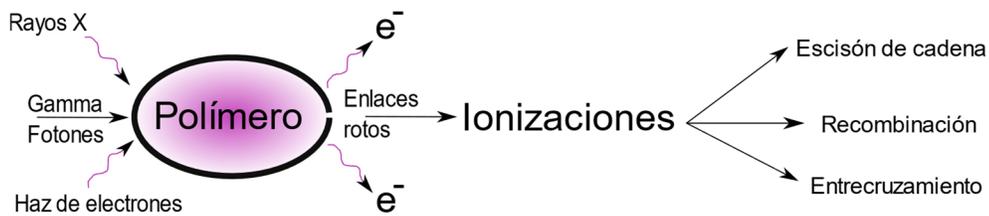


Figura II- 8 Efectos de la radiación ionizante en polímeros.

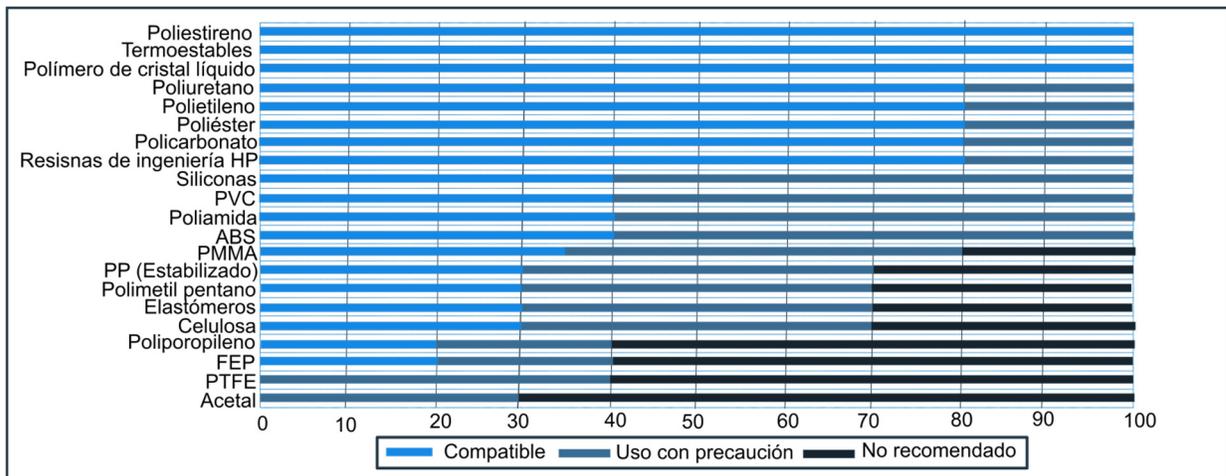


Figura II- 9 Estabilidad de polímeros médicos a varios niveles de radiación en kGy [211].

La esterilización por rayos X produce el mismo efecto sobre los polímeros comparada con la esterilización por rayos gamma [210]. La dosis típica varía entre 8 y 35 kGy.

La radiación de alta energía produce degradación o reticulación. Si en este proceso de esterilización prevalece el reticulado, el peso molecular aumentará formando una red tridimensional. Si prevalece la degradación, el peso molecular disminuirá y se producirán roturas aleatorias de los enlaces químicos. Ambos procesos afectarán a las propiedades mecánicas del polímero. En la Figura II- 9 se muestra la estabilidad de varios polímeros de uso médico a diversos niveles de radiación.

2.4.2 Afectación de la radiación no ionizante

La radiación no ionizante, tiene ondas largas, y debido a su baja energía solo penetra superficialmente, como es el caso de la luz ultravioleta (UV). Tanto la esterilización por alta energía (rayos γ y rayos X) y baja energía son usadas para esterilizar materiales sensibles a la temperatura. El máximo efecto germicida se obtiene con longitudes de onda de 265 nm. Sin embargo, la radiación UV causa rotura de los enlaces químicos en las cadenas poliméricas. También se puede observar pérdida de color y transparencia después de someter los polímeros a radiación UV.

2.4.3 Afectación del óxido de etileno

El óxido de etileno puede inducir reacciones químicas y dañar la estructura del polímero. Los polímeros que se ven afectados por este proceso incluyen algunos poliacrilatos, como el polimetilmetacrilato y algunas resinas de estireno, como por ejemplo el poliestireno y el acrilonitrilo de estireno [77]. Mediante estudios, aplicando la técnica de FTIR, se ha observado que el óxido de etileno puede dejar etileno glicol y clorhidrato de etileno como producto de reacción en polímeros como el PVC[212]. El proceso de esterilización por óxido de etileno puede inducir variaciones en la cristalinidad, color y ángulo de contacto, sin embargo, dependiendo del polímero, estas variaciones pueden ser no significativas [213], [214].

2.4.4 Afectación del plasma peróxido de hidrógeno

Este proceso de esterilización se lo realiza a bajas temperaturas y humedad y no genera residuos tóxicos. Este proceso puede causar modificaciones en la superficie del material ya que el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte y el plasma gaseoso tiene la capacidad de alterar las superficies sólidas por grabado y deposición que dependen de los parámetros del proceso adoptados. Para los polímeros pueden ocurrir modificaciones superficiales, como el aumento de la mojabilidad y las propiedades de adhesión. Se han realizado estudios sobre el impacto del proceso de esterilización de peróxido de hidrógeno a baja temperatura en piezas impresas en PETG más fibra de carbono (CF) y PLA, obteniendo que este método no ocasiona cambios morfológicos significativos y puede utilizarse para usos quirúrgicos [215].

2.4.5 Afectación del calor húmedo

El calor producido por los procesos de esterilización por calor seco y calor húmedo puede causar degradación en polímeros por mecanismo de oxidación. A altas temperaturas se produce la escisión molecular. Este proceso de degradación puede producir reacciones químicas que también pueden implicar cambios en las propiedades mecánicas (reducción de la ductilidad y la fragilización), físicas (agrietamiento) y ópticas (enturbiamiento, cambios de color.). El proceso de calor húmedo produce deshidratación, humectación y degradación, su efecto es hidrolítico y oxidativo[4].

2.4.6 Afectación del calor seco

El calor seco se usa poco en esterilización de dispositivos médicos y su utilizado principalmente cuando el material es sensible a la humedad, su temperatura de trabajo está entre 140-180°C, con tiempos de exposición más largos para temperaturas más bajas. Su desventaja es que a pesar de sus largos tiempos de exposición no tiene buena penetración.

El calor de este proceso de esterilización ocasiona en los polímeros degradación debido al mecanismo de oxidación, la cual ocasiona un deterioro molecular como resultados del sobrecalentamiento. A altas temperaturas, los componentes de la columna vertebral de cadena larga del polímero comienzan a separarse (escisión molecular) y reaccionan entre sí para cambiar las propiedades del polímero. La degradación térmica involucra cambio en el peso molecular y en la distribución del peso molecular. Se producen cambios en las propiedades que incluyen reducción en la ductilidad y fragilización, cambio de color, agrietamiento y una reducción general de las características físicas deseables.

La descomposición térmica por calor exotérmico o descomposición de polímeros por calor es predominantemente oxidativa, causando rotura en enlaces químicos, con cambios de propiedad como decoloración, endurecimiento, ablandamiento, deformación y/o fusión. El calor excesivo, sin embargo, puede causar que algunos polímeros se quemen, carbonicen y se desintegren totalmente[216].

2.4.7 Efectos de los procesos de esterilización en varios polímeros para MEX

En la Tabla II- 6 se muestra un resumen de los efectos de los procesos de esterilización sobre varios materiales comunes para impresión 3D, se han tomado en cuenta los procesos de esterilización más comunes.

Tabla II- 6 Resumen de los procesos de esterilización más utilizados en los plásticos comunes utilizados en los procesos de impresión MEX (adaptado de [208]).

Material	Proceso de esterilización				
	Radiación	Peróxido de Hidrógeno	Óxido de Etileno	Calor húmedo	Calor seco
Acrylonitrilo butadieno estireno (ABS)	●●● Los tipos de alto impacto no son resistentes a la radiación como los de impacto estándar debido al contenido más alto de butadieno	●●●●	●●●●	● a ●● Típicamente, no se recomienda dependiendo del grado y relleno. Ejecutar la esterilización en el grado resistente al calor con un proceso a baja temperatura.	● a ●● Posible/pobre, dependiendo del grado, relleno, función y formulación; en el grado resistente al calor con un proceso a baja temperatura.
PLA	●●● a ●●●●	●●● a ●●●●	●●● a ●●●●	● a ●● La esterilización por vapor saturado implica los cambios más profundos e incluso dañó la estructura química del PLA con signos de degradación y	Aumento de T_g / Hg, temperatura de fusión/entalpía y valores de cristalinidad con respecto a la muestra no esterilizada

Material	Proceso de esterilización				
	Radiación	Peróxido de Hidrógeno	Óxido de Etileno	Calor húmedo	Calor seco
				cambios morfológicos, físicos y térmicos resultantes de la presión y la alta temperatura	
PETG Poliésteres, saturados como el CPE	●● a ●●● Poli butileno tereftalato no es tan estable a la radiación como las resinas polietileno tereftalato.	●●●●	●●●● Compatible	● a ●●● Posible a bueno, dependiendo del tipo, grado, forma y función. Algunos PET son aceptables (si son metalizados). El PET orientado (OPET) es más esterilizable por vapor.	● a ●● Depende del tipo, grado, forma y función. Se esterilizan bien algunas películas de polietileno tereftalato (PET); se requieren bajas temperaturas
Poliamidas PA (p. ej., nylon)	●● a ●●● Nylon 10, 11, 12 y 6-6 son más estables que el 6. Películas y fibras de nylon so menos resistentes.	●●	●●●●	●● a ●●●● Pobre a excelente, dependiendo del grado, forma, fórmula y función o ajuste. El Nylon Biaxialmente orientado y fundido es autoclavable.	● a ●●●● La compatibilidad depende en el tipo, la forma, la función, y formulación.
PC	●●● a ●●●● Las propiedades mecánicas no son muy afectadas; Existen formulaciones corregidas que resisten la radiación.	●●●●	●●●● Algunas formulaciones podrían estar sujeto a agrietamiento por estrés y alguna pérdida de propiedades de tracción después de múltiples ciclos y un tiempo extendido después del procesamiento.	●● a ●●●● Típicamente, compatible con temperaturas hasta 121°C, pero algunos grados puede ser esterilizado en 134°C. Algunos tienen deflexión por calor deflexión sobre los 145°C	●● a ●●● Algunos grados pueden ser esterilizados a 134°C; No Apilar el material.

Material	Proceso de esterilización				
	Radiación	Peróxido de Hidrógeno	Óxido de Etileno	Calor húmedo	Calor seco
Acetatos de polivinilo de (PVA)	●●●	●●●●	●	● a ●● La compatibilidad depende en forma, función, formulación, y copolimerización.	● a ●● Se requiere PVA termoestable con adhesivos de fusión en caliente, la compatibilidad depende de la forma, formulación, y función.
PP	● a ●● (natural) Las propiedades físicas son muy reducido cuando irradiado (p. ej., puede ocurrir escisión). Grados estabilizados para la radiación, que tienen alto peso molecular, copolimerizado y aleado con polietileno, con estabilizadores adicionales deben utilizarse en la mayoría de las aplicaciones de radiación. Uso de haz de electrones en una alta tasa de dosis podría reducir la degradación por oxidación	●●●●	●●●● Podría tener un efecto a largo plazo en el módulo de tracción	●● (Natural) PP no estabilizado se degrada. Algunos tipos pueden verse afectados por estrés durante la esterilización. ●● a ●●● (Estabilizado) El PP estabilizado, es más resistente al calor.	●●● Natural (podría degradarse.) ●● a ●●● PP no estabilizado Se puede estabilizar a través de antioxidantes.
TPU - Poliuretano termoplástico	●● a ●●●● El aromático se decolora Los	●●●	● a ●●● El desempeño	● a ●● Pobre en general, pero	● a ●● Pobre, pero en algunos grados es posible

Material	Proceso de esterilización				
	Radiación	Peróxido de Hidrógeno	Óxido de Etileno	Calor húmedo	Calor seco
	poliésteres son más estables que los ésteres.		o depende de la formulación, condiciones de curado, material espesor, y tensiones de uso final	algunos grados podrían usarse. Precaución: La resina aromática de PU podría hacerse tóxica 4,4 - metilenedianilina (MDA).	

Notas: (●) = pobre (●●) = regular (●●●) = bueno (●●●●) = excelente. No se muestra información para los procesos de reesterilización (más de 10 ciclos).

Los plásticos que soportarían los procesos de esterilización de calor al vapor (calor húmedo) y calor seco, siendo resistentes al calor, son entre otros: poliestireno/estireno como policarbonatos de alto calor, acetales (POM), poliamidas aromáticas, termoplásticos de alta temperatura como polisulfonas (PSU), sulfuro de polifenileno (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), poliétercetona (PEEK), fluoropolímeros como, fluorano propileno fluorado (FEP), perfluoroalcóxido (PFA), clorotrifluoroetileno de etileno (ECTFE), tetrafluoroetileno de etileno (ETFE), fluoruro de polivinilo (PVF), difluoruro de polivinilideno (PVF2) y biopolímeros como el ácido poliglicólico (PGA), poliolefinas como copolímeros de polipropileno sólo resisten el calor seco [25].

A partir del listado de materiales que puede soportar el calor, se ha definido en la Tabla II- 7, a partir de un estudio de los filamentos comerciales para MEX, los materiales que podrían usarse en procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Tabla II- 7. Ejemplo de filamentos para MEX comerciales que pueden soportar los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Tipo	Material	Marca Comercial	Fabricante
Poliestireno/estirénicos	Policarbonatos de alta temperatura	PolyMax PC [217] FIREWIRE®[218]	Polymaker 3DxTech
	Acetales	Acetal POM[219] Delrin 3D [220]	Gizmodorks Dupont
Poliamidas aromáticas	Aramida[10]	Kevlar filament[221] Nylon AF80 Aramid[222]	Markforged Filamentun
Termoplásticos de alta temperatura	PSU	ThermaX™[223] PSU[224]	3DxTech Vision Miner
	PPS	3DXSTAT® ESD PPS[225]	Treed
	LCP	Vectra LCP [226]	Celanese
	PEEK	THERMAX™ PEEK[227] PEEK[228]	3DxTech 3D4makers
Fluoropolímeros	FEP	FEP[229] FEP[230]	3dogg Plastic2print
	PFA	PFA[231] Dyneon[232]	Polyfulor 3M

Tipo	Material	Marca Comercial	Fabricante
	ECTFE*	-	-
	ETFE*	-	-
	PVDF	FluorXTM[233] Fluorinar-C™ Kynar®[234]	3DxTech Nile Polymers
Biopolímeros	PGA*	-	-
Poliiolefinas	Copolímeros de polipropileno	PrimaSelect™[235] Polypropylene[236]	3DPrima DDDrop

*Material no comercial para impresión 3D.



Capítulo 3

3. Estudio Bibliográfico

En este capítulo se describe el método usado para realizar la búsqueda bibliográfica y hacer una revisión del estado del arte de los procesos de esterilización sobre materiales usados para impresión 3D por MEX para identificar la brecha de investigación y analizar las tendencias en este campo del conocimiento.

3.1 INTRODUCCIÓN

Como parte de todo trabajo de investigación, es importante realizar un análisis previo de los estudios que se han realizado en el campo de estudio sobre el cual se quiere abordar la investigación. El objetivo de la revisión bibliográfica es que la información sea precisa y oportuna, específica y organizada, para cumplir un propósito y presentada dentro de un contexto que le da significado y relevancia, puede conducir a un aumento en la comprensión y una disminución de la incertidumbre.

Se enfocó la búsqueda en los efectos de los procesos de esterilización por calor húmedo o calor seco sobre materiales para impresión 3D procesados por MEX, con el objeto de identificar qué se ha escrito ya sobre este tópico.

El propósito de esta revisión bibliográfica es averiguar qué información ya existe en el campo de esterilización de partes impresas por MEX, identificar brechas en la literatura, analizar estudios o teorías previas para proporcionar un contexto para la investigación, establecer similitudes y diferencias entre los estudios realizados y la investigación propuesta en esta Tesis Doctoral.

3.2 FUENTES DE INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA CONSULTADAS

Se ha priorizado la búsqueda y análisis de la información usando la base de datos de Web of Science (WOS), perteneciente a la empresa Clarivate Analytics. WOS está compuesta por la colección básica Core Collection que abarca los índices de Ciencias, Ciencias Sociales y Artes y Humanidades, además de los Proceedings tanto de Ciencias como de Ciencias Sociales y Humanidades junto con las herramientas para análisis y evaluación, como son el Journal Citation Report y Essential Science Indicators. Adicionalmente, cuenta con las bases de datos que la complementan incluidas en la licencia para España: Medline, Scielo y Korean Citation Index [237]. Se ha escogido esta base de datos ya que facilita el ordenamiento, clasificación y análisis de la información necesaria para el estudio del estado del arte.

Se ha usado el Science Citation Index Expandido™, primariamente creado como Science Citation Index (SCI) en 1964, el cual ahora indexa más de 9,200 de las revistas más impactantes del mundo en 178 disciplinas científicas. Más de 53 millones de registros y 1,18 mil millones de referencias citadas datan de 1900 a la actualidad [238].

3.3 FUNCIONES DE BÚSQUEDA

Para obtener una búsqueda adecuada y los resultados sean ajustados a los requisitos de la investigación, se han definido una serie de palabras clave, las cuales se han definido en inglés en conjunto con operadores booleanos que permiten combinar diferentes búsquedas.

En la Tabla III- 1 se han definido los criterios de búsqueda que se emplearon para realizar la búsqueda bibliográfica.

Tabla III- 1. Ficha de planificación de la búsqueda literaria

Tema	Esterilización de materiales poliméricos para impresión 3D (MEX)		
Por qué/para qué	Determinar si los procesos de esterilización médica por calor húmedo o por calor seco afecta a partes impresas en 3D		
Temas de investigación	Preguntas Clave	Palabras clave	Dominio de la investigación/área de investigación
Esterilización por calor húmedo sobre materiales para partes impresas por MEX	¿Cuáles son los efectos de la esterilización por calor húmedo sobre materiales para partes impresas por MEX?	Esterilización, calor húmedo, polímeros, FDM, efectos	“Science and technology” / “materials science”, “chemistry”, “engineering”, “polymer science”
Esterilización de partes Impresas por FFF	¿Cuáles son los efectos de la esterilización por calor húmedo sobre materiales para partes impresas por FFF?	Esterilización, calor seco, polímeros, FFF, efectos	“chemistry”, “engineering”, “polymer science”

Una vez definidas las palabras claves traducidas de búsqueda al inglés, por su gran uso en el área científica, se determinó los operadores “booleanos” para la búsqueda, de acuerdo con la Tabla III-2, en la cual también se muestran los resultados encontrados por número de artículos. En el total mostrado se han eliminado los resultados duplicados, por lo que la sumatoria es menor.

Tabla III- 2. Operadores booleanos para la búsqueda bibliográfica y resultados de la búsqueda en la base de base de datos Web of Science

Funciones de búsqueda			Total, Resultados
Steam Heat Sterilization OR Autoclave Sterilization OR Moist heat Sterilization OR Super Saturated Steam Sterilization	AND	3D Printing OR	14
		FFF OR	1
		FDM OR	2
		Fusion deposition modeling OR	0
		Fabrication by Fused Filament OR	2
		Additive Manufacturing	7
Total			14
Heat Sterilization OR Dry Heat Sterilization	AND	3D Printing	15
		FFF	2
		FDM	1
		Fusion deposition modeling	2
		Fabrication by Fused Filament	2

Funciones de búsqueda			Total, Resultados
		Additive Manufacturing	8
Total			18
Sterilization	AND	3D Printing	117
		FFF	7
		FDM	11
		Fusion deposition modeling	2
		Fabrication by Fused Filament fabrication	10
		Additive Manufacturing	52
Total			134

Luego de que se han aplicado los criterios de búsqueda en WOS se tabularon los resultados y se presentan en la Figura III- 2 los resultados para esterilización por calor húmedo de partes impresas por fabricación por filamento fundido (FFF). Se observa que el criterio de búsqueda que produjo más resultados fue “Steam Heat Sterilization” AND 3D Printing. En total se tienen 14 resultados de búsqueda, en los cuales no se ha contabilizado los artículos repetidos.

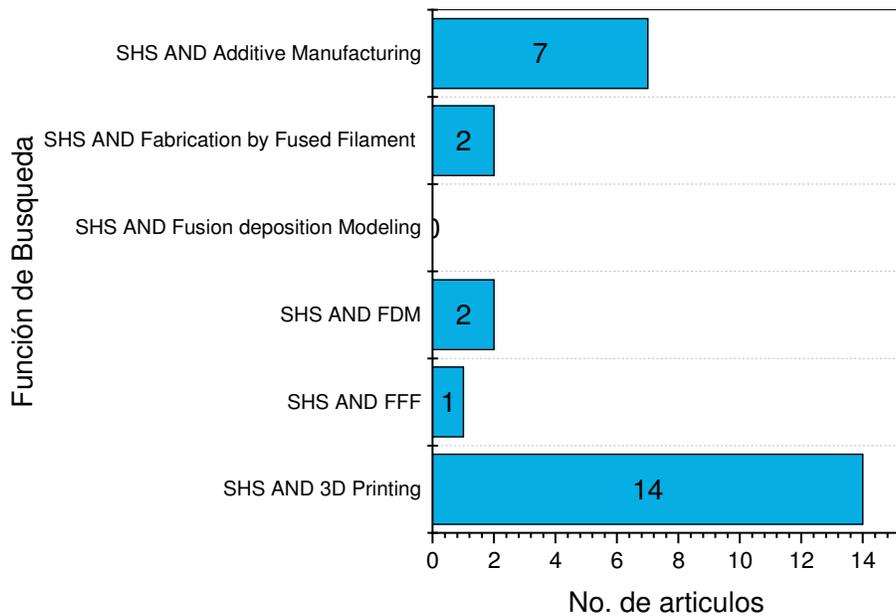


Figura III- 1. Resultados de la búsqueda en Web of Science con los terminos relacionados con esterilización por calor húmedo (SHS) e impresión por MEX.

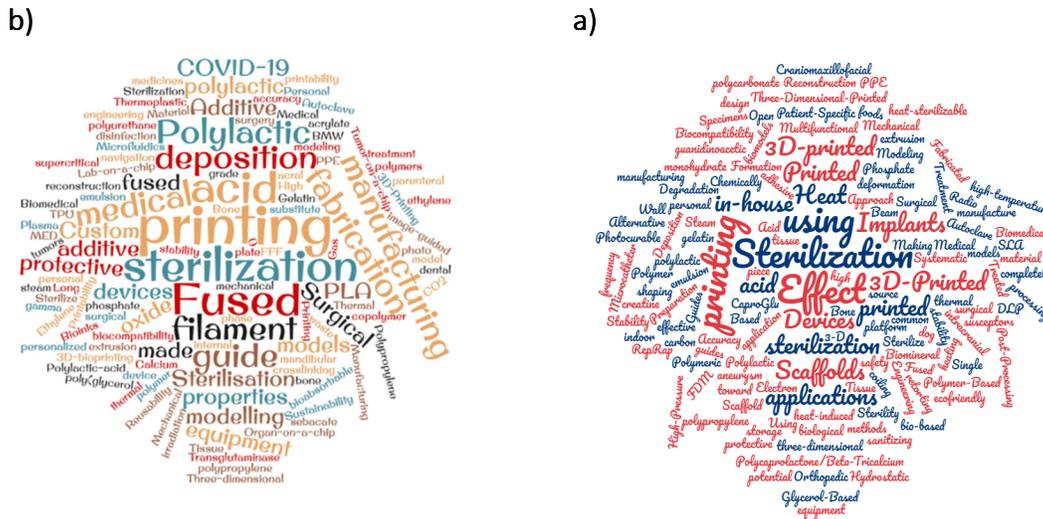


Figura III- 2. Nube de palabras con los criterios de búsqueda para impresión 3D por MEX y a) esterilización por calor húmedo y b) esterilización por calor seco.

A partir de las palabras clave de los artículos se ha generado una nube de palabras, para generar una imagen más clara de los temas principales en los que está concentrado el estudio de materiales esterilizables por calor húmedo y calor seco (Figura III- 2), se observa que los estudios se ha enfocado en ver los efectos sobre guías para cirugía preferentemente fabricadas por PLA y los cambios dimensionales que se producen en estas [239], los estudios no se han enfocado en los efectos mecánicos, térmicos y químicos del proceso de esterilización por calor húmedo sobre partes impresas por MEX. Otros estudios se han enfocado en la eficacia del proceso de esterilización, es decir en la carga biológica que queda luego del proceso[240]. En relación con el proceso de esterilización por calor seco (DHS) en partes impresas por MEX, se han encontrado 18 resultados (Figura III- 3), eliminando los artículos repetidos.

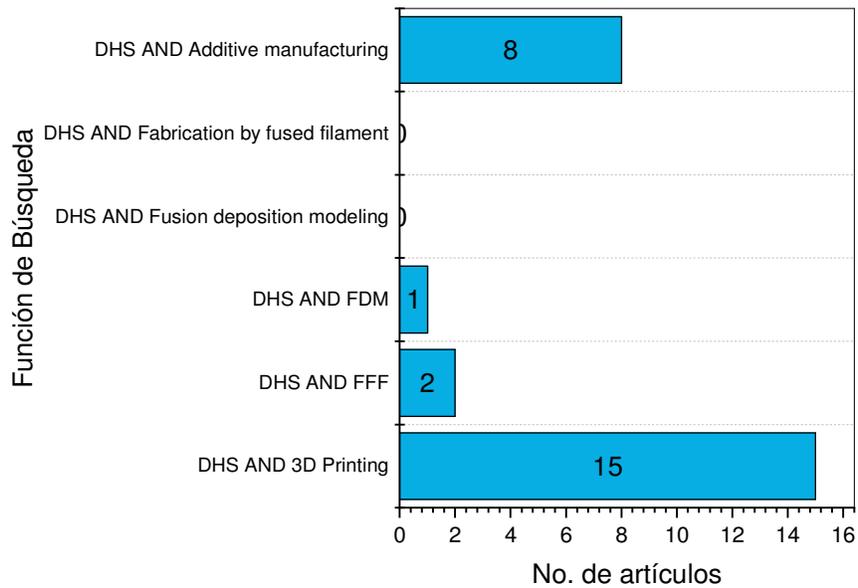


Figura III- 3. Resultados de la búsqueda en Web of Sciece con los terminos relacionados con esterilización por calor seco e impresión por MEX.

La función de búsqueda que produjo la mayor cantidad de resultados fue “Heat Sterilization” AND “3D Printing” con 15 resultados, resaltando que las búsquedas encontradas se relacionan más a la esterilización con calor referida al calor húmedo y no específicamente solo al calor seco (Figura III-3).

Con el objeto de comparar las investigaciones que se han llevado a cabo sobre los efectos de los procesos de esterilización (incluyen otros procesos de esterilización, tales como radiación, óxido de etileno) en piezas impresas en 3D en general, se presenta la

Figura III- 4 un resumen de los resultados. La búsqueda que produjo más resultados (134) incluyó los términos “Sterilization” AND “3D Printing”.

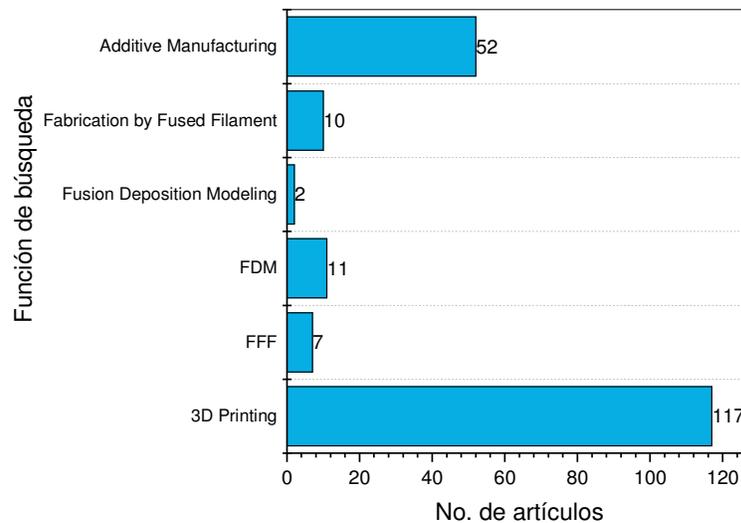


Figura III- 4.Publicaciones sobre esterilización de partes impresas en 3D.

3.4 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR AÑO DE PUBLICACIÓN

Se observa en la Figura III- 5 que antes del año 2011 no había estudios sobre esterilización con cualquier método de partes en 3D con diferentes tecnologías, ya que en ese momento era una tecnología todavía emergente y el número de investigación ha ido subiendo de forma sostenida hasta el 2021, debido a la evolución y mayor uso de la tecnología. Se debe considerar que esta investigación empezó en el 2016, fecha en la cual se tenían solo 6 estudios los cuales se relacionan con una revisión de biomanufactura de partes de PLA sin entrar en detalles y resultados de esterilización [241], una revisión de la impresión 3D y como se puede iniciar su aplicaciones en diversas ramas de la medicina, sobre todo en la cirugía [242] y se dan consideraciones generales sobre la necesidad de procesos de esterilización, en otro estudio se muestra que el proceso de impresión por MEX en si ya produce esterilidad de las piezas mostrando estudios de eliminación de patógenos [243], también se habla de la reconstrucción de defectos faciales con el uso de impresión 3D de titanio [244] y el uso de la manufactura 3D en cirugía ortopédica y las perspectiva de su futura aplicación en medicina [245] y finalmente se estudia el uso de un proceso de esterilización por cristales de Cu_2O que podría usarse para la esterilización de partes impresas en 3D [246].

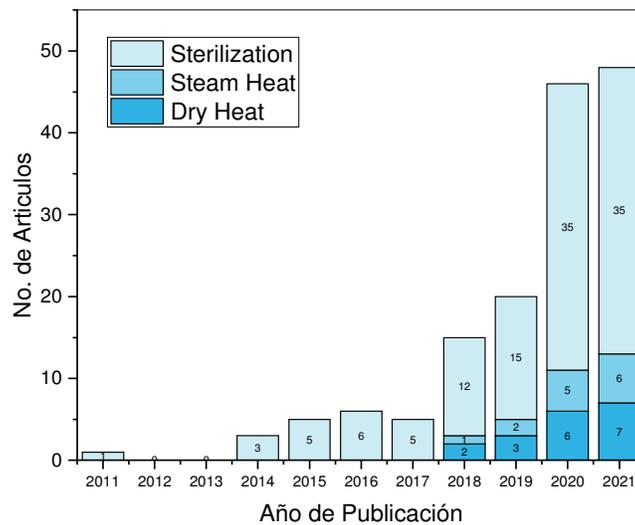


Figura III- 5. Publicaciones sobre impresión 3D y esterilización.

Los estudios de esterilización por calor (húmedo y seco) en material impreso por MEX son pocos en relación con los estudios de esterilización en general en piezas impresas por cualquier método de manufactura aditiva, ya que es un tema que está aún en desarrollo y existen muchas variantes de materiales y mezclas para los diversos procesos de impresión 3D (Figura III- 5).

3.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO POR TIPO DE PUBLICACIÓN.

En la Figura III- 6 se presentan las principales revistas científicas en las cuales se ha escrito sobre esterilización e impresión 3D (solo se ponen las más frecuentes). La revista en la que más se ha publicado sobre el tema es la Revista Polymers, con 5 artículos, esta revista tiene cuartil Q1 en la categoría JCR.

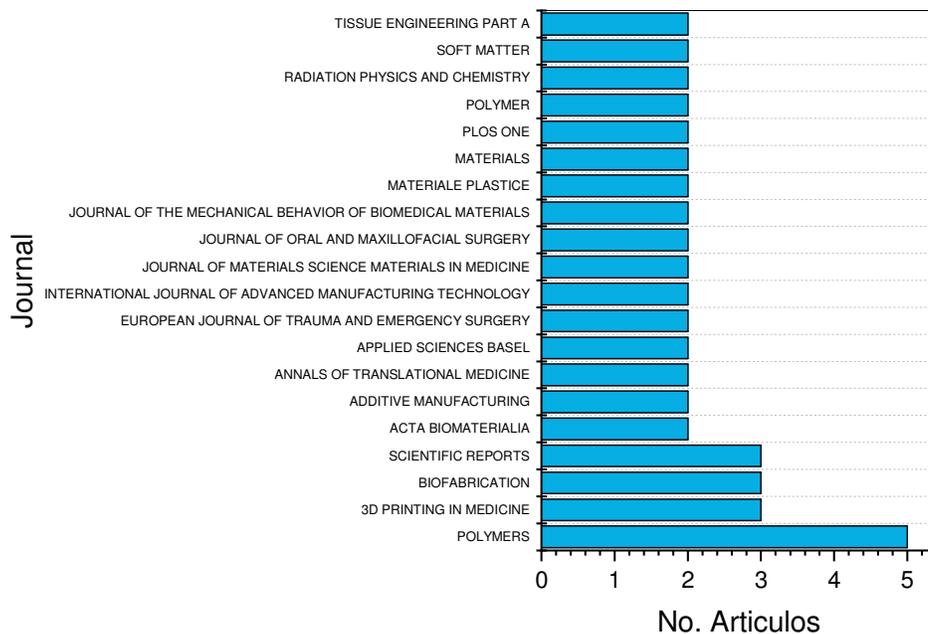


Figura III- 6. Principales revistas publicaciones sobre esterilización e impresión 3D.

3.6 ANÁLISIS DE LAS PUBLICACIONES

Se ha tabulado el número de citas que tienen las 10 publicaciones más mencionadas (Tabla III- 3), con el objeto de comprender cual es el área que sirve como referencia en el campo de la esterilización de partes de impresión 3D para aplicaciones médicas, a partir de la base de datos WOS. Se observa que el principal artículo tiene que ver con la bioimpresión de estructuras de hidrogel de alginato complejas para generar viabilidad y crecimiento celular.

Tabla III- 3. Resumen de los artículos más citados de la búsqueda de esterilización e impresión 3D.

Título del artículo	Revista	Cuartil de categoría	Año de publicación	de	Citas
Three-dimensional bioprinting of complex cell laden alginate hydrogel structures	BIOFABRICATION	Q1	2015		170
Three-dimensional printing surgical instruments: are we there yet?	JOURNAL OF SURGICAL RESEARCH	Q3	2014		153
On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation	POLYMER		2014		134
Surgical applications of three-dimensional printing: a review of the current literature & how to get started	ANNALS OF TRANSLATIONAL MEDICINE	Q3	2016		129
Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering	JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH PART A	Q1	2018		111
Regulatory Considerations in the Design and Manufacturing of Implantable 3D-Printed Medical Devices	CTS-CLINICAL AND TRANSLATIONAL SCIENCE	Q2	2015		99
Decellularized extracellular matrix: a step towards the next generation source for bioink manufacturing	BIOFABRICATION	Q1	2017		79
The barriers to the progression of additive manufacture: Perspectives from UK industry	INTERNATIONAL JOURNAL OF PRODUCTION ECONOMICS	Q1	2018		70
Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review	ADDITIVE MANUFACTURING	Q1	2019		63

Título del artículo	Revista	Cuartil de categoría	Año de publicación	de	Citas
BioCell Printing: Integrated automated assembly system for tissue engineering constructs	CIRP ANNALS-MANUFACTURING TECHNOLOGY	Q2	2011		56
Polyactides in additive biomanufacturing	ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS	Q1	2016		36

En referencia a las investigaciones directamente relacionadas con el tema de investigación de esta Tesis Doctoral a continuación se hace un resumen de los artículos más relevantes.

- El artículo “Effects of multiple sterilizations and natural aging on the mechanical behavior of 3D-printed ABS” en este estudio publicado en 2020 se centra en investigar experimentalmente el comportamiento mecánico de especímenes de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) impresos por MEX expuestas a múltiples esterilizaciones por vapor de peróxido de hidrógeno y gas de plasma a baja temperatura. Los resultados muestran que el envejecimiento natural y las esterilizaciones repetidas no influyen en el rendimiento mecánico en términos de rigidez y resistencia a la tracción y flexión[247].
- En la publicación “How to Sterilize Polyactic Acid Based Medical Devices” (2021) se hace una revisión de los datos publicados sobre las técnicas más comunes utilizadas para esterilizar los dispositivos médicos y analizar cómo están afectando a sus propiedades fisicoquímicas y biocompatibles. También se presentan métodos de esterilización emergentes y alternativos para biomateriales sensibles[248].
- En el artículo “Reusability of autoclaved 3D printed polypropylene compared to a glass filled polypropylene composite”, del año 2021, se utilizó polipropileno impreso por MEX en cubos y con relleno de fibra de vidrio (GFPP) y esterilizado por calor húmedo en varios ciclos a 134 °C y a 121°C, se demostró que los cubos esterilizados a 134°C, los cubos PP y GFPP mostraron cambios mínimos en masa y volumen después de una, cuatro, siete y diez rondas de autoclave a 121 ° C. Se realizaron pruebas de compresión, demostrándose que los cubos con GFPP tienen mayor resistencia. No se realizaron más estudios mecánicos o térmicos [249].
- En la publicación “Are the common sterilization methods completely effective for our in-house 3D printed biomodels and surgical guides” del año 2020 se evalúa si los métodos comunes de esterilización pueden esterilizar el interior de las piezas, ya que se podría romper y contaminar durante una cirugía. Se diseñaron e imprimieron cilindros con una impresora 3D en PLA y se inoculó una solución de un agente biológico. Posteriormente, se esterilizaron por los métodos de ETO, plasma gaseoso, calor húmedo. Se observó crecimiento bacteriano de sólo unas pocas unidades formadoras de colonias (FCU) en 4 de cada 5 controles positivos y en 2 de cada 5 cilindros contaminados esterilizados con Plasma Gaseoso. No fue posible evaluar ningún crecimiento bacteriano en ninguna de las muestras de ETO y calor húmedo. Las piezas esterilizadas bajo calor de vapor resultaron completamente deformadas. Finalmente se concluye que las altas temperaturas alcanzadas durante el procedimiento de fabricación aditiva pueden disminuir la carga

bacteriana de los biomodelos. Se recomienda el uso de la esterilización con ETO para biomodelos o guías huecas de PLA impresas en 3D en el hospital[240].

- En el artículo “Effect of Steam Heat Sterilization on the Accuracy of 3D Printed Surgical Guides” del año 2019 se investigó el efecto de la esterilización por calor húmedo en los cambios dimensionales de guías quirúrgicas. Se usaron un total de 27 guías quirúrgicas impresas en 3D por (SLA) del material, se escanearon utilizando un escáner intraoral antes y después de la esterilización. Se midió con un software gráfico los cambios dimensionales antes y después de la esterilización por calor húmedo a 121 °C durante 20 minutos. Se encontró que la esterilización por húmedo no tiene un efecto significativo en los cambios dimensionales de las guías quirúrgicas probadas.
- En el artículo de Stratasy “Sterilization of FDM-manufactured parts” del 2014, se probaron nueve materiales para impresión por MEX utilizando cuatro métodos de esterilización: autoclave, óxido de etileno, peróxido de hidrógeno y radiación gamma. Las pruebas de esterilidad se realizaron incubando las muestras en caldo de soja tríptico durante 14 días. Se encontró que la mayoría de los materiales eran esterilizables por los cuatro métodos, mientras que las deformaciones eran causadas por el calor húmedo en ABS, los materiales PC-ISO, PPSF, o ULTEM 9085 no sufrieron daños físicos visibles[250]. No se evalúan otro tipo de cambios mecánicos, químicos y termomecánicos.
- En el último artículo relevante titulado “Influence of different sterilization processes on the properties of commercial poly(lactic acid)” del año 2016, se estudian de una forma detallada mediante técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), FTIR, microscopia y colorímetro, las modificaciones en las propiedades morfológicas, físicas, químicas y térmicas de películas de PLA comercial, luego cinco diferentes las técnicas de esterilización como son óxido de etileno, plasma de peróxido de hidrógeno, vapor saturado, radiación de haz de electrones y radiación gama. Luego del análisis se concluyó que sólo el proceso esterilización por calor húmedo no es recomendado, ya que implicó los cambios más profundos e incluso dañó la estructura química del PLA con signos de degradación y cambios morfológicos, físicos y térmicos resultantes de la presión y la alta temperatura, por lo cual no se recomienda su uso[251].

3.6.1 Identificación de brechas en la literatura

No se encontraron estudios sobre los efectos de la esterilización por calor húmedo o calor seco en los materiales para impresión 3D como PETG mezclado con fibra de carbono, PLA, smartfill, PLA con hidroxiapatita, CPE, nylon, policarbonato y polipropileno, que son los que se estudian en esta Tesis Doctoral.

Los estudios encontrados y que se detallaron en el apartado anterior (pág. 54), no se investigan los efectos de los procesos de esterilización por calor mediante técnicas de caracterización mecánica, térmica y química como se desarrolla en esta investigación y sólo se centran en cambios físicos.

La literatura muestra más estudios de los efectos de la esterilización por calor húmedo en diversos materiales en general, tal como en los estudios realizados por AAMI [252] y Rogers [253]. Sin

embargo, no se han encontrado estudios específicos sobre la esterilización por calor seco en los materiales definidos en esta investigación.

Capítulo 4

4. Técnicas y métodos experimentales.

En este capítulo se detallan todos los equipos, técnicas y métodos utilizados a lo largo de la tesis doctoral. En primer lugar, se describen los métodos para elaborar las muestras por el proceso de MEX, tanto para materiales de baja temperatura de procesamiento (PLA, PLA con HA y PLA-SF PETG y CPE) y alta temperatura de procesamiento (PC, PA y PP). A continuación, se explican los procesos empleados para la esterilización. Seguidamente, se describe la metodología empleada para la determinación de las propiedades mecánicas; además de las técnicas de caracterización termo mecánica. Se especifican otros ensayos llevados a cabo como las pruebas ópticas y de colorimetría, aquí se detallan los equipos, así como las técnicas de caracterización de estas. En la última parte se explica el método utilizado para la caracterización reológica de un material para impresión por MEX.

4.1 PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Para obtener los objetivos planteados en este trabajo, se ha seguido varias etapas que se describen en la Figura IV-1.

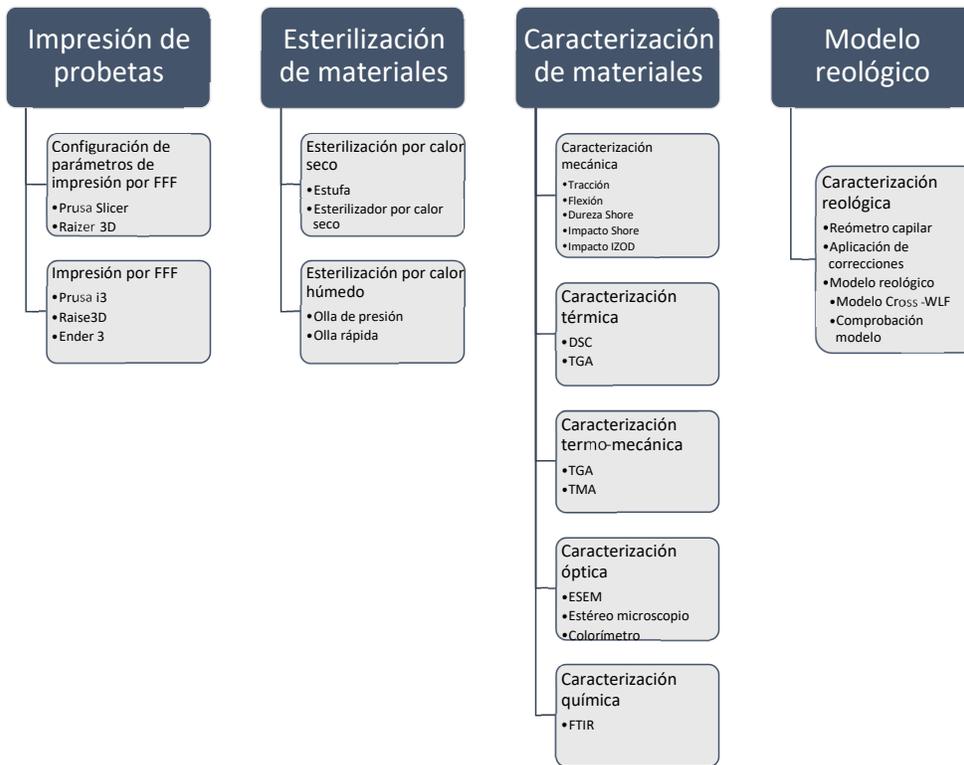


Figura IV- 1 Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

Los ensayos se realizaron tanto en el Laboratorio de Nuevos Materiales (LANUM) de la Escuela Politécnica Nacional (EPN) de Quito (Ecuador), como en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Tecnología de Materiales ITM) de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) de la Univeristat Politècnica de Valencia, por lo cual algunos ensayos no se realizaron para todos los materiales, tal como se irá explicando a lo largo de este capítulo, al no tener todos los equipos disponibles en ambos laboratorios. Igualmente se usaron varios tipos de impresoras 3D, ya que algunas probetas se imprimieron en los laboratorios de Quito de la Universidad Central y Universidad de las Américas de Ecuador y otras en los laboratorios de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy. Los materiales de alta temperatura de procesamiento requieren una cámara cerrada y calefactada, por lo que se usaron impresoras en diferentes locaciones donde se encontró la disponibilidad.

4.2 IMPRESIÓN DE PROBETAS

La impresión de probetas es un paso previo a la caracterización y su objetivo es que a partir de un archivo de diseño asistido por computador. STL (StereoLitography), se aproxime la geometría de la parte a la superficie de un modelo sólido con triángulos. Esto permite generar los códigos G necesarios para que la información de la geometría de la probeta sea transmitida a la impresora 3D.

4.1.1 Configuración de parámetros de impresión por MEX

Las probetas para los ensayos mecánicos se modelaron usando el programa de CAD Solidworks® 2017. Una vez modelada la geometría de la probeta, se grabó como archivo. STL. Con esta información se importaron los archivos. STL al software de la impresora 3D. Cada marca de impresora tiene su propio software para configurar los parámetros de impresión, tal es así, que se utilizó el programa Slic3r Prusa Edition 1.41.i3 MK3 para la impresora Prusa , el software Ultimaker Cura 4.6.2 para la impresora Ender, el software ideaMaker 3.6.1 para la impresora Raise3D y el software Z-Suite para la impresora Zortrax. Finalmente, los patrones de impresión del relleno lineal (rectilinear-L) y panal de abeja – (honeycomb-H) y fueron generados por el programa correspondiente.

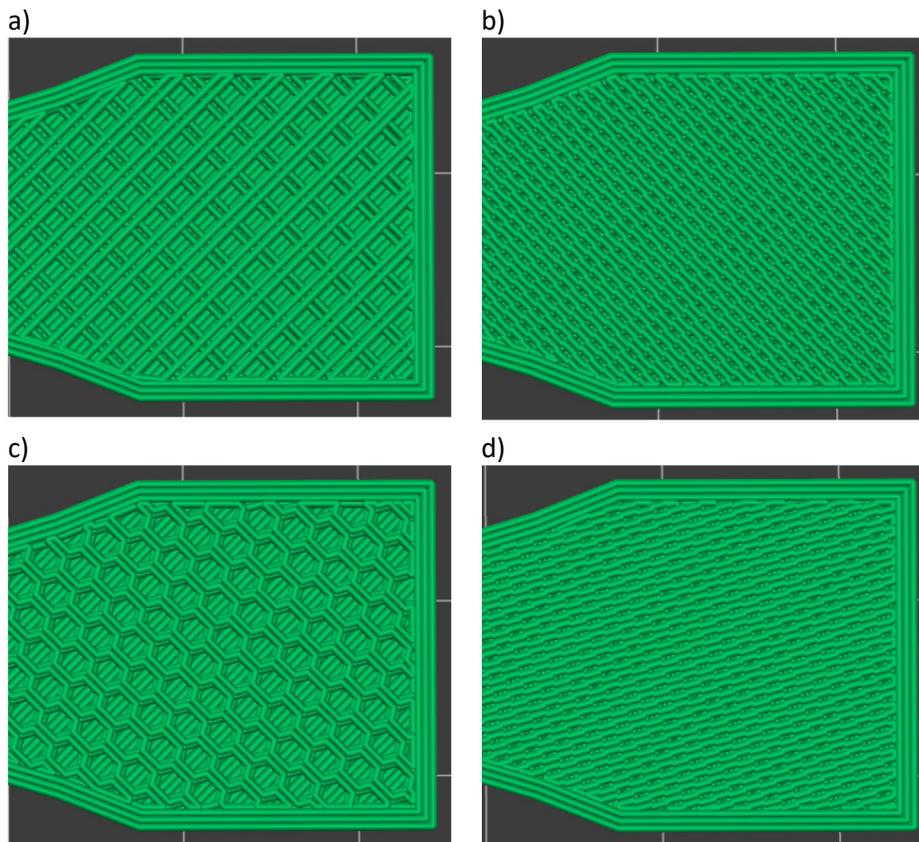


Figura IV- 2 Apariencia de los patrones de impresión y porcentajes de relleno a) lineal- 40% b) lineal-80% y c) honeycomb 40% d) honeycomb 80%.

Los parámetros principales de impresión fueron los preconfigurados de acuerdo con lo que se muestra, en la Tabla IV- 1 y Tabla IV- 2 con cada filamento para cada impresora y material. El detalle del significado de varios de estos parámetros se lo describe en el capítulo 1. Los parámetros fueron configurados de acuerdo con las recomendaciones de los fabricantes, y en base a los resultados de pruebas de impresión previas realizadas para ver la calidad de impresión.

Efectos de los procesos de esterilización sobre PLA, PETG-CF y CPE

Tabla IV- 1 Principales parámetros de impresión 3D de los materiales fabricados en la Impresora Prusa i3 MK3s, obtenidos del programa Slic3r Prusa Edition.

Característica	Configuración Slic3r Prusa Edition		PLA, PLA-HA	PETG-CF	CPE
	Filamento		Prusament Generic PLA	Nanovia PETG	Filamentun CPE HG100 HM100
Parámetros Filamento	Color		Gris claro	Negro	Azul translúcido
	Densidad	g/cm ³	1.24	1.27	1.25
	Temperatura primera capa extrusor	°C	215	240	275
	Temperatura otras capas extrusor	°C	210	250	275
	Temperatura cama primera capa	°C	60	85	90
Velocidades	Temperatura cama otras capas	°C	60	90	90
	Velocidad perímetros	mm/s	45	45	45
	Velocidad rellenos	mm/s	80	80	80
Capas y perímetros	Altura de capa	mm	0.15	0.15	0.15
	Altura de la primera capa	mm	0.2	0.2	0.2
	Carcaza vertical número de perímetros		2	2	2

Las probetas de PLA-SF, PC y Nylon se imprimieron solamente con el relleno Lineal y con el 80% de relleno. Cada uno de estos materiales se imprimió en diferentes impresoras, debido a que cada proveedor del servicio de impresión ocupa sus propios filamentos y marca de impresora, ver Tabla IV- 2.

Tabla IV- 2 Principales parámetros de impresión 3D de los materiales fabricados en las varias impresoras, parámetros obtenidos de su respectivo programa de configuración.

Característica	Material				
	Filamento	PLA Smartfill	PC/PP	Nylon (Z- nylon Zortrax)	
Parámetros Filamento	Programa de Impresión	Cura	IdeaMaker	Z-suite	
	Color	Blanco	Transparente/rojo	Negro	
	Densidad	g/cm ³	1.24	1.18	1.027
	Temperatura primera capa extrusor	°C	215	235	250
	Temperatura otras capas extrusor	°C	210	235	250
Velocidades	Temperatura cama primera capa	°C	60	95	100
	Temperatura cama otras capas	°C	60	95	100
	Velocidad perímetros	mm/s	45	50	50
Capas y perímetros	Velocidad rellenos	mm/s	80	60	60
	Altura de capa	mm	0.15	0.15	0.14
	Altura de la primera capa	mm	0.2	0.3	0.20
	Carcaza vertical número de perímetros		2	2	2

4.1.2 Impresión por MEX

Para la impresión se trabajó con materiales comerciales (C) y materiales fabricados (F) o elaborados. Inicialmente se empleó dos tipos de relleno y dos tipos de patrón de impresión para los materiales (CPE-PETG y PLA), para los materiales PA, PC, PP, PLA-HA y PLA-SF se utilizó solo un tipo y patrón de relleno, esto se debe a que la diferencia entre los resultados entre los patrones no es significativa. En la Tabla IV-3 se muestran los materiales empleados y la nomenclatura que se utilizó en esta investigación.

Tabla IV- 3 Materiales y nomenclatura empleados en la investigación.

Material	Fabricante	Diámetro del filamento	Tipo de relleno	% de relleno	Nomenclatura
PETG [248], [249] (C)	Nanovia	1.75 mm	Lineal	80%	PETG-L80
			Lineal	40%	PETG-L40
			Honeycomb	80%	PETG-H80
			Honeycomb	40%	PETG-H40
CPE [248], [250] (C)	Fillamentun	1.75 mm	Lineal	80%	CPE-L80
			Lineal	40%	CPE -L40
			Honeycomb	80%	CPE -H80
			Honeycomb	40%	CPE -H40
PLA [250] (C)	Prusament	1.75 mm	Lineal	80%	PLA-L80
			Lineal	40%	PLA -L40
			Honeycomb	80%	PLA -H80
			Honeycomb	40%	PLA -H40
PLA+HA (F)	UPV	1.75 mm	Lineal	80%	PLA-HA
PLA Smartfill [251] (C)	Smart materials	1.75 mm	Lineal	80%	PLA-SF
Policarbonato [10] (C)	Raise 3D	175 mm	Lineal	80%	PC
Z-Nylon (C)	Raise 3D	1.75 mm	Lineal	80%	PA

Los ángulos de relleno en todas las impresiones con el tipo lineal fueron a 45°. Las impresoras usadas en el proceso de impresión, para los materiales usados, se detallan en la Tabla IV- 4

Tabla IV- 5 Impresoras usadas en la investigación.

Material de la probeta	Impresora
PETG-CF, PLA, PLA-HA	 <p>Prusa i3 MK3s [252]</p>
PLA SmartFill	 <p>Ender 3 [253]</p>
PC, PP	 <p>Raise 3D Pro 2 Plus [254]</p>

Material de la probeta	Impresora
PA	 <p>M200 Plus Zortrax [255]</p>

4.3 ESTERILIZACIÓN DE MATERIALES

Una vez impresas las probetas se procedió a esterilizarlas por calor húmedo y calor seco, de acuerdo con el esquema indicado en la Figura IV- 3. Se mantuvo, para cada tipo de ensayo, una muestra de control, la cual no fue esterilizada, la cual se utilizó como control para comparar los cambios en las diferentes propiedades del material debido al efecto de ambos procesos de esterilización.

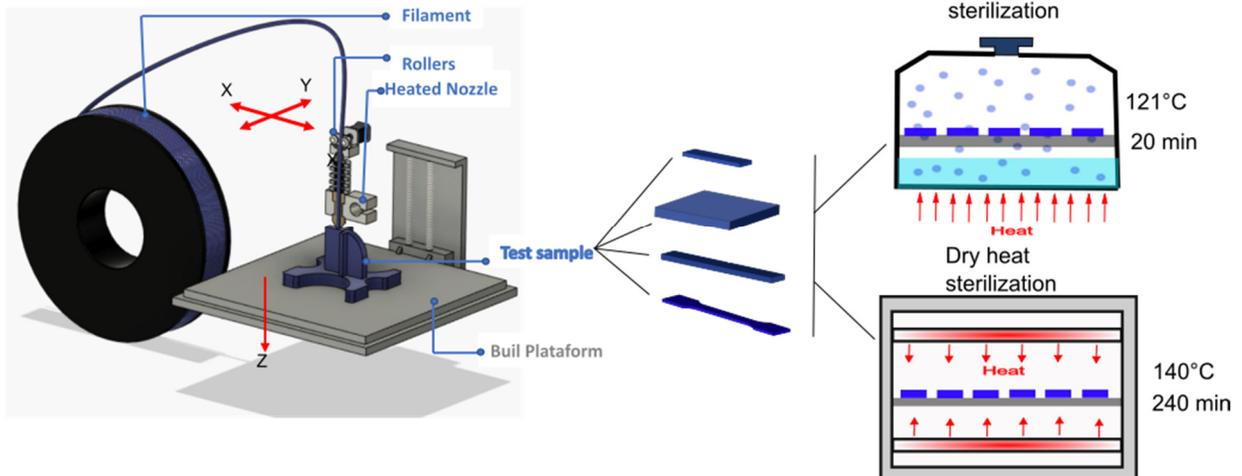


Figura IV- 3 Esquema del proceso de impresión y esterilización por calor húmedo y calor seco.

4.3.1 Esterilización por Calor Húmedo.

En el proceso de esterilización por calor húmedo se requiere que se alcance una temperatura de 121°C, para esto se utilizó una olla de presión marca Monix de capacidad de 4 litros (Figura IV- 4a), en la cual se colocó agua con un volumen de (250cm³). Se colocaron las probetas sobre un soporte metálico. Se sometieron las probetas a un ciclo de esterilización de 35 minutos que consiste en un ciclo de calentamiento hasta 121°C en 5 minutos, exposición 20 minutos a 121°C y enfriamiento 10 min hasta la temperatura ambiente, ver Figura IV- 5. Se monitoreo la temperatura con un pirómetro laser marca Raytek RS373-8499 (Figura IV- 4b). También se utilizó una olla de presión eléctrica (olla rápida) con calibración de temperatura marca Oster, similar a la mostrada en la Figura IV- 4c.

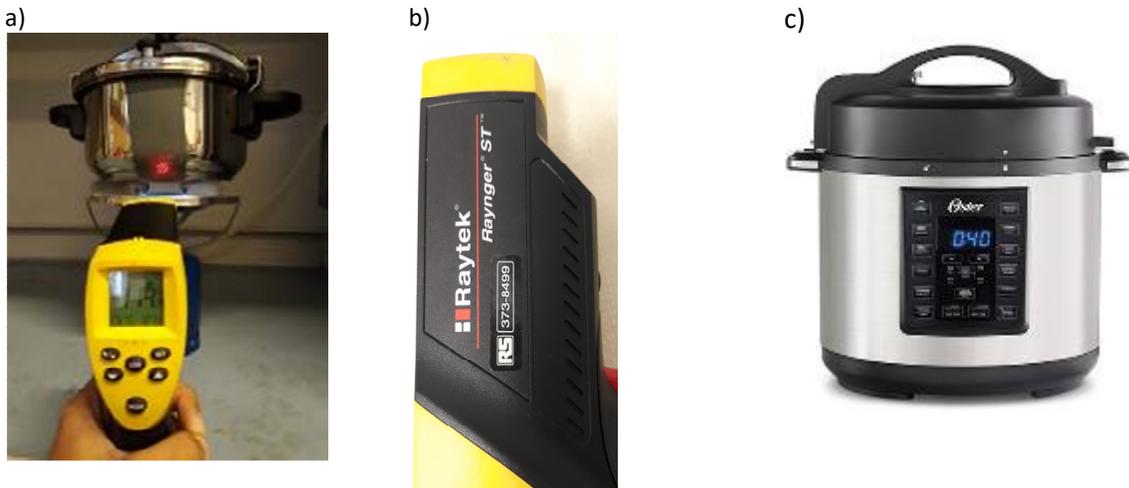


Figura IV- 4 Proceso de esterilización por calor húmedo. a) Olla de presión Monix b) Pirómetro Raytek c) Olla rápida.

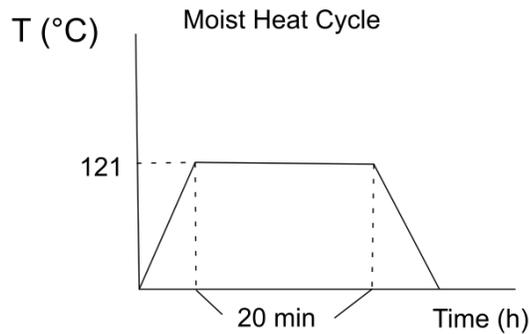


Figura IV- 5 Ciclo de esterilización por calor húmedo

Como la investigación se realizó en dos sitios las probetas fueron esterilizadas de acuerdo con la distribución de la tabla II

Tabla IV- 6 Materiales y equipo para esterilización por calor húmedo.

Esterilizador por calor húmedo	Material
Monix	PETG, CPE, PLA, PLA-HA, PP
Oster	PC, PA, PLA-SF

4.3.2 Esterilización por calor seco

Para la esterilización por calor seco se utiliza un horno marca Selecta Modelo 58976 (J. P. SELECTA, s.a. - España), ver Figura IV- 6a, se procedió a colocar las probetas en bandejas y se les sometió un ciclo de calentamiento hasta la temperatura de 140°C por 70 minutos, esterilización a 140°C por 4 horas [255] y enfriamiento desde los 140°C dentro del horno hasta la temperatura ambiente en 4 horas.

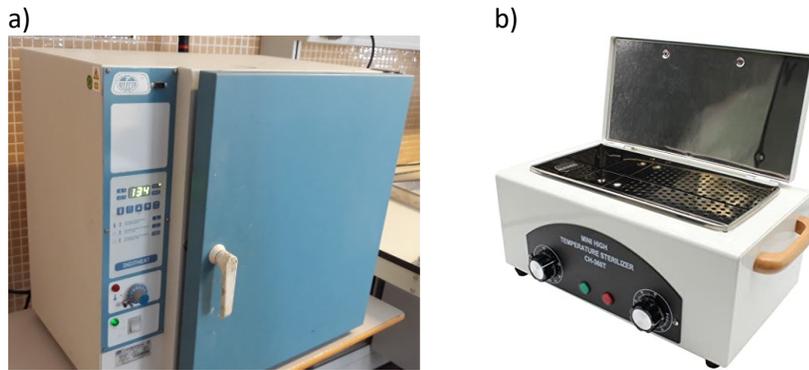


Figura IV- 6 Equipos usados para proceso de esterilización de calor. a) Horno Selecta b) Horno esterilizador MH-300T.

Para la esterilización por calor seco también se utilizó un mini-horno eléctrico esterilizador por calor seco modelo MH-300T (China), con rango de temperatura de 30 a 160°C (Figura IV- 6b).

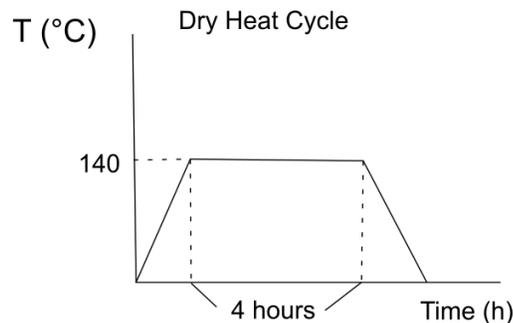


Figura IV- 7 Ciclo de esterilización por calor seco.

Como la investigación se realizó en dos sitios las probetas fueron esterilizadas de acuerdo con la distribución de la Tabla IV- 7.

Tabla IV- 7 Materiales y equipo para esterilización por calor seco.

Esterilizador por calor seco	Material
Selecta	PETG, CPE, PLA, PLA-HA, PP
MH-300T	PC, PA, PLA-SF

4.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para analizar la afectación de las propiedades de los materiales para impresión 3D con los procesos de esterilización por calor seco y calor húmedo se realizó la caracterización mecánica, térmica, termomecánica y por microscopía óptica. También se realizó un análisis del cambio en los grupos funcionales mediante la técnica FTIR. Para las probetas de PC, PA y PLA-SF también se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido SEM en lugar de la microscopía óptica. Ya que las pruebas se realizaron en dos laboratorios distintos. En la

Tabla IV- 8 se detallan los ensayos que se realizaron, según la disponibilidad, para cada tipo de material.

Tabla IV- 8 Matriz de ensayos realizados sobre cada material

Caracterización	Ensayo	Material							
		PLA	CPE	PETG	PLA-HA	PLA-SF	PC	PA	PP
Mecánica	Tracción	X	X	X	X	X	X	X	X
	Flexión	X	X	X	X	X	X	X	X
	Dureza	X	X	X	X	X	X	X	X
	Impacto IZOD	-	-	-	-	X	X	X	-
	Impacto Charpy	X	X	X	X	-	-	-	X
Térmica	TGA	X	X	X	X	X	-	-	-
	DSC	X	X	X	X	X	X	X	X
Termo-mecánica	DMA	X	X	X	X	X	X	X	X
	TMA	X	X	X	X	X	X	X	X
Óptica	ESEM			-	-	X	X	X	-
	Estéreo Microscopio	X	X	X	X	-	-	-	X
	Colorímetro	X	X	X	X	X	X	X	X
Química	FTIR	X	X	X	X	X	X	X	X

4.4.1 Caracterización mecánica

4.4.1.1 Caracterización por Ensayo de Tracción

Para la determinación de la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y porcentaje de elongación a la rotura, se realizaron los ensayos de tracción, según la norma ISO 527-2-2012 [256]. Se utilizó una máquina universal de ensayo ELIB 50 de S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain), con una celda de carga de 5kN, en la cual configuró a velocidad de ensayo a 10mm/min.

El ensayo también se realizó con una máquina universal de ensayos marca Tinius Olsen, modelo H25K-S con una celda de carga de 25 KN y apreciación: 0,01 N con procedencia de USA, con una distancia calibrada de 25 mm, la prueba se realizó a una velocidad de 1mm/min.

Las probetas de tracción fueron de tamaño reducido tipo 1BA y tienen las dimensiones especificadas en ISO 527, estas impresas con los parámetros de la Tabla IV- 1 y Tabla IV- 2, para cada material. La configuración del patrón y porcentaje de relleno se muestra en la Figura IV- 8, todas las probetas se imprimieron de forma horizontal (Figura IV- 9). En la Figura IV- 10 se indican fotografías de las probetas impresas.

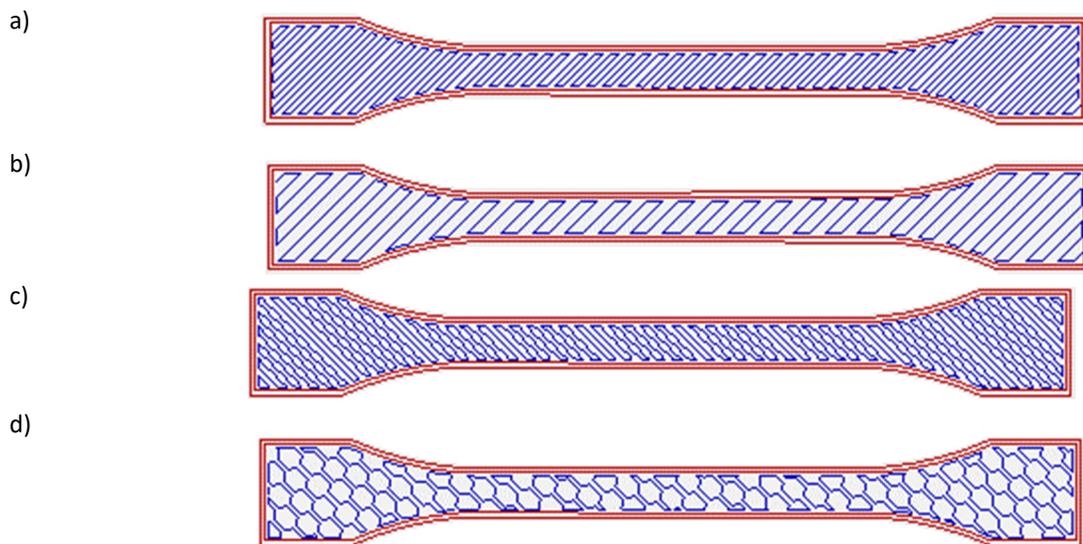


Figura IV- 8 Probetas para ensayo de tracción según ISO 527-2012 tipo 1BA. a) Relleno 80%-lineal, b) relleno 40%-lineal, c) relleno 80% - honeycomb d) relleno 40% - honeycomb.

Se imprimieron 5 muestras para cada tipo de relleno, patrón de relleno y proceso de esterilización, con lo cual se calculó la media y la tolerancia fue calculado con el error estándar de la muestra. Para determinar si algunos de los tratamientos (procesos de esterilización) produjeron un cambio significativo en las propiedades del material se realizó una prueba de ANOVA de un sólo factor en el programa Origin Lab, y la deferencia de medias se la determino aplicando una prueba de Tukey, con una significancia α de 5%.

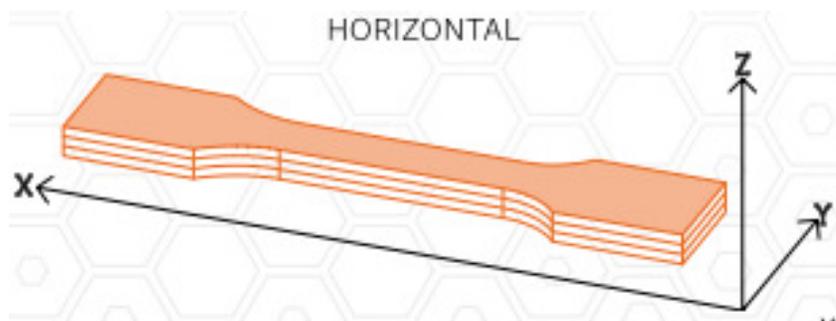


Figura IV- 9 Orientación de las probetas impresas por MEX.

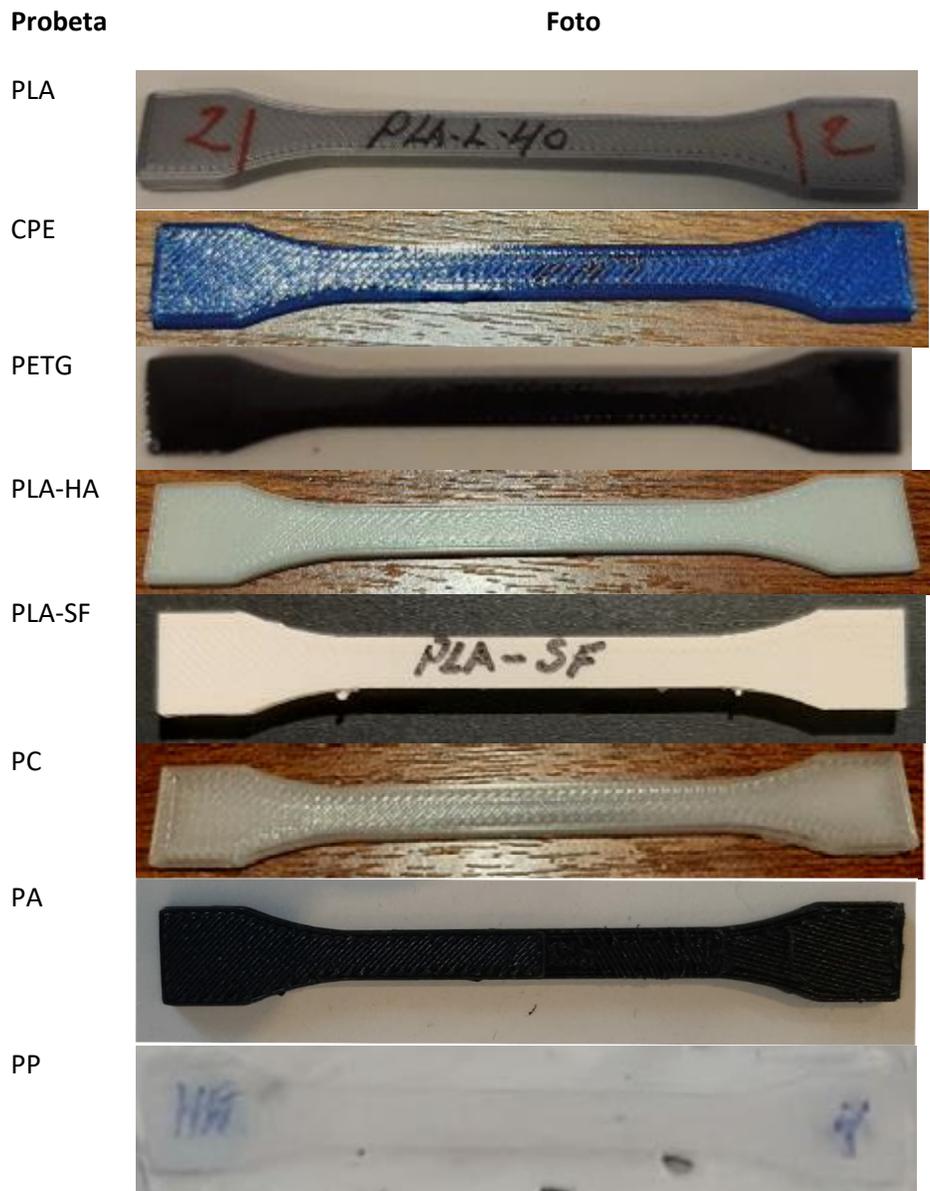


Figura IV- 10 Probetas de diferentes materiales tipo 1BA usadas en el ensayo de tracción.

4.4.1.2 Caracterización por ensayo de flexión

Para determinar el módulo y la resistencia a la flexión, se realizó el ensayo de flexión de acuerdo con la norma ISO 178:2010 [257], se utilizó una máquina universal de ensayos Tinius Olsen modelo: H25K-S (Procedencia: USA) con una celda de carga de 25 kN y una apreciación de 0,01 N. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 2 mm/min, con el método A. Se monitoreo las condiciones ambientales con un termohigrómetro marca ELITECH (Procedencia UK), modelo RCW-800 wifi con una apreciación de 0,1 °C y 0,1 %HR.

También se utilizó una máquina universal de ensayo ELIB 50 de S.A.E. Ibertest (Madrid, España), con una celda de carga de 5kN, en la cual configuró a velocidad de ensayo a 2mm/min. Las dimensiones de las

probetas fueron de $10 \times 4 \times 80 \text{ mm}^3$ y fueron impresas con la configuración de las Tabla IV- 1 y Tabla IV- 2, para cada material. La distancia entre apoyos fue 60 mm. En la Figura IV- 11 se muestra una probeta para flexión mientras se está ensayando.

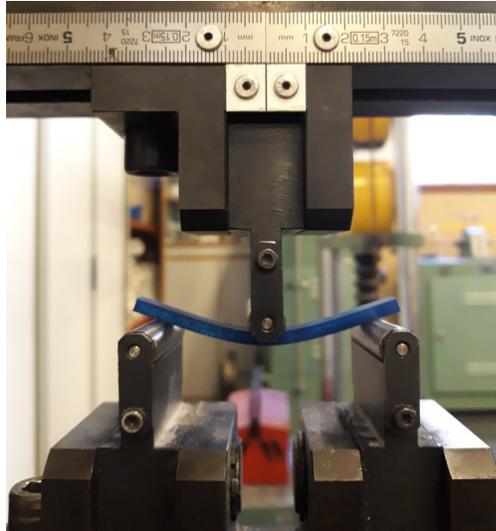


Figura IV- 11. Ensayo de flexión de una probeta de CPE.

Las probetas de flexión fueron impresas de forma horizontal en la cama de impresión de acuerdo con lo que se muestra en la Figura IV- 12.

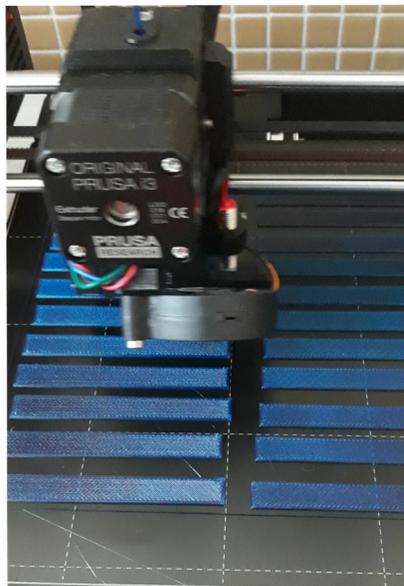


Figura IV- 12 Impresión horizontal de probetas de CPE para ensayo de flexión.

4.4.1.3 Caracterización por Ensayo de Dureza Shore

La dureza Shore D se midió sobre un cuadrado de 7 mm de espesor y 50 mm de lado impreso en el plano XY, según se indica en la Figura IV- 13a, para que se cumpla lo definido en el punto 5 y 6 de la norma ISO 868[258], utilizando el perfil de impresión preconfigurado para cada material, según de las Tabla IV- 1 y Tabla IV- 2, pero con patrón de relleno del 100% y un espesor de capa de 0,2mm (Figura IV- 13b), con el

objetivo de que la punta del durómetro penetre entre los espacios dejados por las líneas de impresión. Se realizaron 10 penetraciones en cada pieza (Figura IV- 14a).

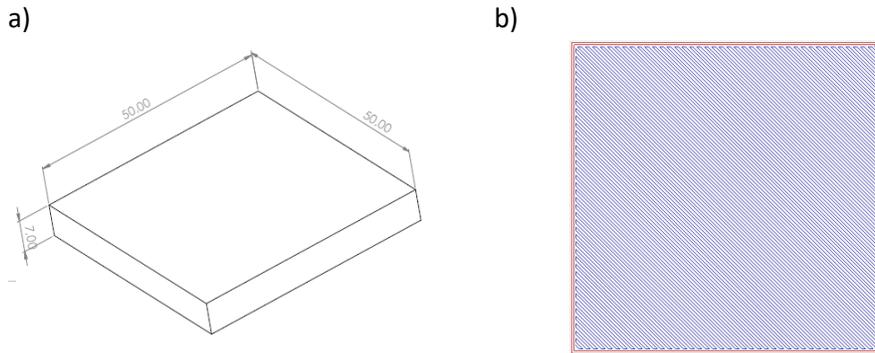


Figura IV- 13. a) Dimensiones probeta para Ensayo Shore D. b) Configuración de las probetas para ensayo de dureza, patrón de relleno lineal a 45°

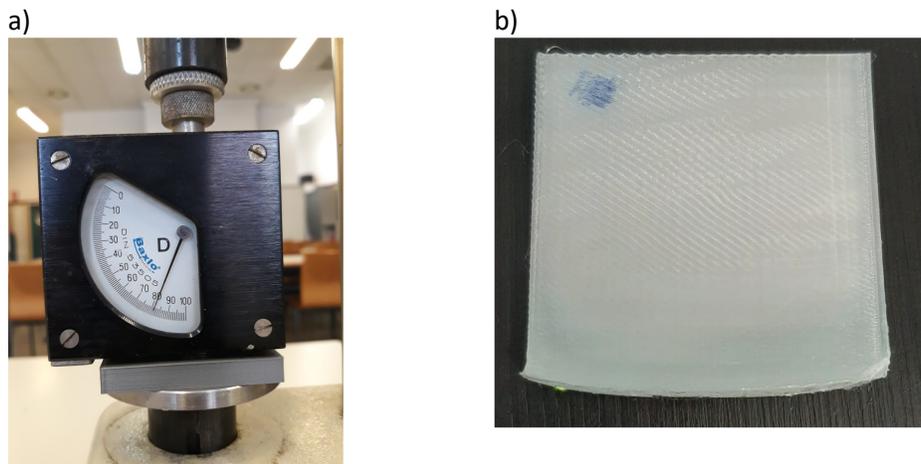


Figura IV- 14- a) Ensayo de Dureza Shore sobre una probeta de PLA b) Fotografía de las probetas típicas usadas para el ensayo SHORE D, se muestra una probeta de PP.

También se realizó una medición de dureza Shore D, en un durómetro portátil modelo HT-6510D (Brasil), con una apreciación de 0,1 Shore D. En la Figura IV- 14b se muestra una probeta típica usada para el ensayo de Dureza Shore.

4.4.1.4 Caracterización por ensayo de Impacto Charpy

Los ensayos de impacto se realizaron según la norma ISO 179[259] con un péndulo Charpy de 1 KJ de Metrotec (San Sebastián, España). Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente con por lo menos 5 muestras por ensayo.

Las probetas para ensayo de impacto Charpy, inicialmente se imprimieron siguiendo los patrones de relleno Honeycomb y lineal con el 80% y 40% de relleno de forma horizontal, según se muestra en la Figura IV- 15, donde las líneas rojas son los perímetros y las líneas azules el patrón de impresión. Las dimensiones de las probetas fueron de 10x4x80mm³.

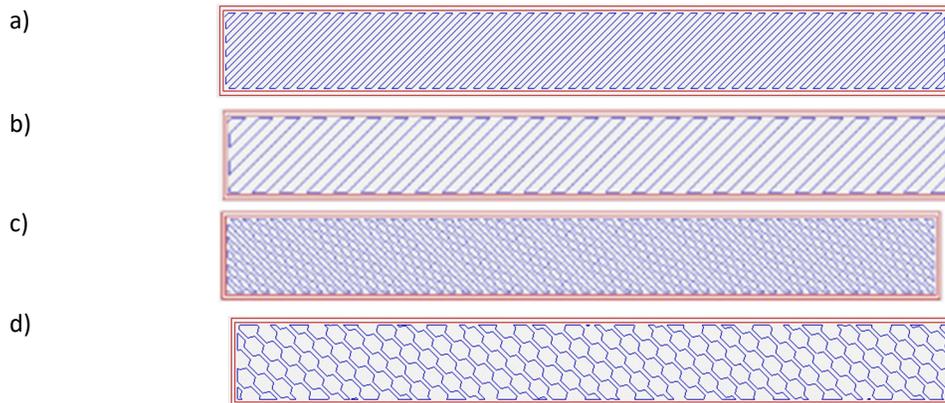


Figura IV- 15. Probetas para ensayo de Charpy y flexión. a. Relleno 80% Lineal. a. Relleno 40% Lineal. a. Relleno 80% panel de abeja. a. Relleno 40% panel de abeja.

Las probetas para el material CPE y PP, debido a su alta flexibilidad, fueron entalladas mecánicamente para producir su rotura, en todos los casos se utilizó un martillo de 1KJ. El tipo de entalla fue según lo definido en la norma ISO 179.



Figura IV- 16 Imagen de una muestra de CPE para el ensayo Charpy con muesca mecánica.

4.4.1.5 Caracterización por Ensayo de Impacto IZOD

El ensayo de Impacto IZOD se realizó según ASTM D256-10[260] con una máquina de impacto Izod marca Tinius Olsen, modelo IT 504 (USA), no se realizó muesca en las muestras impresas tipo E. Las pruebas se llevaron a cabo con una velocidad de impacto de 3.46m/s con un martillo de 2,75 J. Se hicieron cinco réplicas para cada espécimen para la prueba de impacto. Se presentaron los valores medios de la fuerza de impacto en J/m. El ensayo de impacto para las probetas de PLA-SF, PC y Nylon. En la Figura IV- 17 se muestra una probeta impresa en 3D para el ensayo de impacto IZOD. Las medidas de las probetas fueron de 63.5x12.7x6.3mm³.

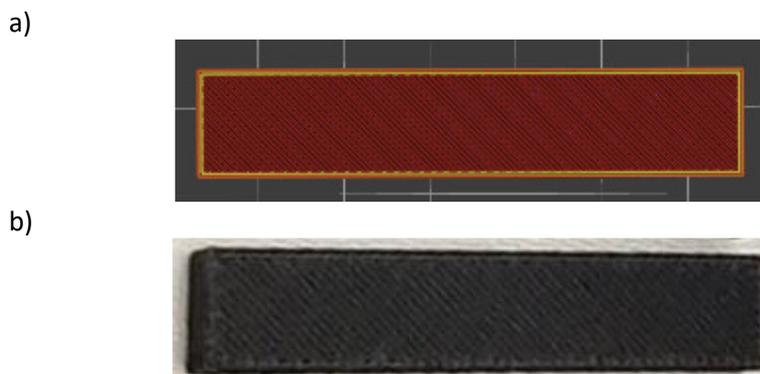


Figura IV- 17. a) Configuración probeta de ensayo IZOD b) Fotografía de probeta de PA (Z-nylon) para el ensayo IZOD.

4.4.2 Caracterización térmica

4.4.2.1 Caracterización por DSC

Para el análisis de las propiedades térmicas y la determinación de las diferentes transiciones térmicas se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland) como el que se muestra en la Figura IV- 18. El peso promedio de las muestras varió entre 8 y 10mg, las cuales fueron puestas en crisoles de aluminio y fueron sometidas a un ciclo térmico de calentamiento. El análisis de los datos de calorimetría, se lo hizo a partir del primer calentamiento, para determinar los efectos de los procesos de esterilización y evitar borrar el historial térmico. Los ciclos de calentamiento para determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) y temperatura de fusión (T_m) se realizaron de acuerdo con lo determinado en la Tabla IV- 9 para cada material ensayado. Las tasas de calentamiento del DSC fueron de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, el flujo de circulación en el horno fue de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

Tabla IV- 9 Ciclos de calentamiento enfriamiento en el ensayo DSC de los materiales de la investigación.

Material	1er Calentamiento [$^\circ\text{C}$]	Entalpia teórica 100% cristalino $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLA	25-250	93,7[261]
PETG*	25-350	130,0 [268]
CPE*	25-350	-
PLA-HA	25-250	93,7 [261]
PP	0-250	165,0 [263]
PA	25-300	195,0[264]
PC*	25-300	-
PLA-SF	25-300	93,7[261]

*Materiales amorfos.

Para los materiales semicristalinos, el índice de cristalinidad (x_c) fue calculado en base a la entalpia de cristalización fría (ΔH_{cc}), entalpía de fusión (ΔH_m) del primer calentamiento, entalpía de fusión para el material teóricamente 100% cristalino (ΔH_{100}) y el porcentaje de peso de la matriz polimérica de las muestras (ϕ_w), de acuerdo con la Ecuación (4. 1).

$$x_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_{100} \left(\frac{\Phi_w}{100}\right)} \times 100 \quad (4.1)$$



Figura IV- 18. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo Mettler-Toledo 821.

Para el análisis de las propiedades térmicas del Smartfill, z-nylon y policarbonato también se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) marca TA Instruments, modelo Q2000 (USA) (Figura IV- 19). El peso promedio de las muestras varió entre 8 y 10mg y fueron sometidas a un ciclo térmico de calentamiento desde 25°C hasta 500°C, la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min, todo el ensayo se realizó según la norma ASTM D7426.



Figura IV- 19 Calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instruments, modelo Q2000[265].

4.4.2.2 Caracterización por análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los materiales impresos, filamentos y sometidos a esterilización se realizaron con un análisis termogravimétrico (TGA). Se utilizó un analizador termogravimétrico Linseis Modelo TG-PT1000 (Selb/Germany - Figura IV- 20). Para todos los materiales se aplicó una curva de calentamiento desde 30°C hasta 700°C, con un intervalo de muestreo de 1s, un flujo de N₂ de mL min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 20°C/min. El peso de todas las muestras siempre varió entre 16mg y 20mg. Se definió la temperatura de inicio de degradación “onset” (T₀) como la temperatura a la cual ocurre el 5%

de pérdida de masa. Adicionalmente, la temperatura de degradación máxima (T_{max}) se obtuvo como el pico correspondiente de la primera derivada (DTG).



Figura IV- 20. Analizador termogravimétrico Linseis Modelo TG-PT1000

4.4.3 Caracterización termo-mecánica

4.4.3.1 Ensayos mecánicos dinámicos por DMA

Para la caracterización de las propiedades viscoelásticas del material se utilizó en el ensayo de DMA, también conocido como dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), en este ensayo se aplica una pequeña fuerza oscilante o deformación a un material, mientras se le aplica una rampa de calentamiento y se mide su respuesta de tal forma que se puede determinar la contribución elástica y viscosa del material [266]. Con esto se puede determinar las transiciones térmicas mayores y secundarias del material en estudio. La temperatura de transición vítrea (T_g) se ve como una gran caída (una década o más) en el módulo de almacenamiento cuando se ve en una escala logarítmica contra una escala de temperatura lineal. En el caso de esta investigación se realizó mediante torsión sujetando a la muestra de los extremos, de acuerdo con el esquema Figura IV- 19a.

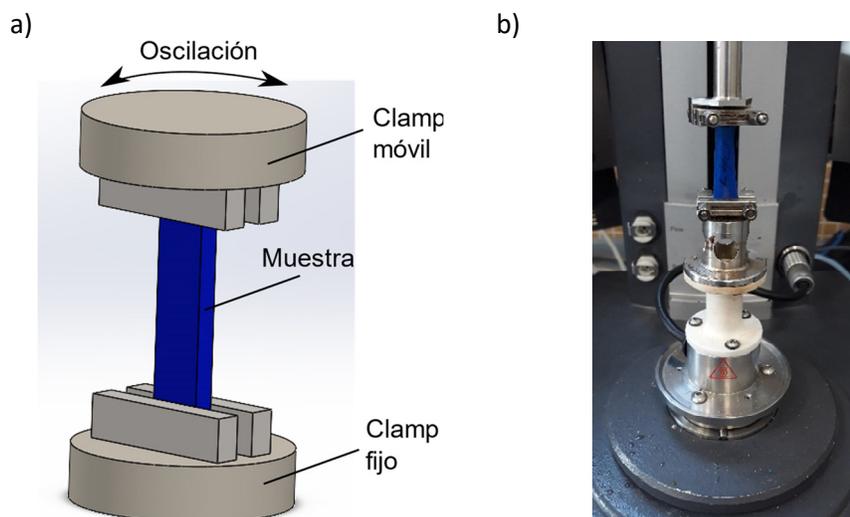


Figura IV- 21. a) Esquema del proceso de ensayo de TMA por torsión b) Ajuste de probeta de polímero de CPE en reómetro DMA -TA Instruments AR-G2.

El ensayo de DMA fue realizado en un reómetro AR-G2 de TA Instruments (New Castle, USA - Figura IV-21), con un sistema especial de clamps para muestras sólidas, el cual trabajo el modo cortante-torsión. Las muestras de dimensiones de 4x10x40mm³, fueron sometidas a un programa de barrido(sweep) con los rangos de temperaturas que se muestran en la Tabla IV- 10, este rango de temperaturas depende de las temperaturas de transición del material. Se utilizó a una tasa de calentamiento de 2 °C·min⁻¹, a una frecuencia de 1 Hz, y una deformación máxima al corte de 0.1%.

Tabla IV- 10 Rangos de temperatura para el ensayo de DMA.

Material	Rango de Calentamiento [°C]
PLA	30 - 140
CPE	30 - 180
PETG	30 - 180
PLA-HA	30 - 140
PLA-SF	30 - 140
PC	30 - 200
PA	30- 140
PP	30 - 200

Se determinó el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida en torsión. El valor que se reporta de T_g se tomó a partir del pico de la curva de “tan delta”, de acuerdo con lo definido en ISO 6721:2019[20]. En general este valor de T_g no coincide con el valor determinado en DSC y podría haber hasta una diferencia de hasta 15°C[19].

4.4.3.2 Caracterización por TMA

El análisis termo mecánico (TMA), se utilizó para evaluar los cambios en las dimensiones del material en función de la temperatura, determinación de la temperatura de transición vítrea y calcular su coeficiente de expansión térmica según la norma ASTM E831-19 [268]. Para esto se utilizó un equipo analizador termomecánico marca TA Instruments, modelo Q4000 (USA), ver Figura IV- 22. Se aplicó una precarga de 0,001N y una carga de compresión de 0,02 N. Las probetas de 3x3x3mm³ fueron calentadas con una rampa de 5 °C/min, desde 23°C hasta una temperatura de 140°C.



Figura IV- 22. Analizador Termomecánico TA Instruments, modelo Q400 [269].

4.4.4 Caracterización óptica

4.4.4.1 Microscopía - Análisis de fractura

Para la observación de las superficies de fractura a partir de las probetas del ensayo de impacto Charpy, se utilizó un estereomicroscopio Olympus SZX7 (Tokyo/Japan) con una fuente de luz KL-1500-LCD, ver Figura IV- 23.



Figura IV- 23. Estereomicroscopio Olympus SZX7.

4.4.4.2 Microscopía SEM

Para las muestras de PLA smartfill, Z-Nylon y policarbonato, se estudió la morfología de las secciones transversales de las partes fracturadas por impacto IZOD, utilizando un microscopio de mesa PSEM eXpress marca Aspec (Delmont, PA USA), similar al de la Figura IV- 24. No se realizó ningún recubrimiento

de pulverización en las muestras. Las imágenes fueron tomadas a una tensión de aceleración de 15 kV con un aumento de 100X.



Figura IV- 24. Microscopio electrónico de barrido de mesa PSEM eXpress [270]

4.4.4.3 Medición de Color

Para la medición del color de la superficie de las muestras antes y después de los procesos de esterilización se utilizó un equipo CM-3600d Colorflex-DIFF2 458/08 (Figura IV- 25), de Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA), bajo el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$. L^* representa el brillo ($L^* = 0$, oscuridad, $L^* = 100$, luminosidad), y los parámetros a^* ($+a^* =$ rojo, $-a^* =$ verde) y b^* ($+b^* =$ amarillo, $-b^* =$ azul) muestran la intensidad de los colores opuestos verde-rojo y azul-amarillo, respectivamente. Las medidas fueron realizadas 10 veces, se reportan el promedio y la desviación estándar. Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) de un solo factor para determinar si hubo cambio en el color aplicado el criterio de Tukey.



Figura IV- 25. Colorímetro CM-3600d Colorflex-DIFF2 458/08

Además, se calcularon y reportaron el índice de amarillez (YI) de acuerdo con el método de ASTM D1925[271] [272] y la diferencia total del color (ΔE). El índice YI se lo saca del reporte que da el software del equipo. El ΔE es una comparación numérica del color de una muestra con el estándar (muestra del material impreso sin esterilizar) y se calculó utilizando la ecuación (4. 2) [273]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2} \quad (4.2)$$

4.4.5 Caracterización Química

4.4.5.1 FTIR

Las modificaciones químicas fueron evaluadas por una espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier bajo modo de reflexión total atenuada (ATR), en un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum BX (Figura IV- 26 Espectrofotómetro de Infrarrojo FTIR) en un rango de número de onda entre 4000 cm^{-1} and 600 cm^{-1} .



Figura IV- 26 Espectrofotómetro de Infrarrojo FTIR.

4.4.6 Caracterización Reológica

Se realizó la caracterización de las propiedades reológicas usando un reómetro capilar sobre polipropileno, debido a que es un material que no fue afectado por los procesos de esterilización por calor húmedo o calor seco, como se verá en los resultados de los ensayos. Para realizar la caracterización reológica primero se usaron pellets de polipropileno, los cuales fueron extruidos en un reómetro capilar para determinar sus valores de presión, viscosidad y temperatura. Luego se aplicaron las correcciones de Bagley y Rabinowitch, para corregir la sobrepresión el cambio de diámetro en los capilares. Finalmente, se elaboró un modelo reológico para predecir los valores de viscosidad a cualquier temperatura usando el modelo de Cross-WLF.

4.4.6.1 Reometría Capilar

El estudio de reología del material diseñado fue llevado a cabo usando un reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer de alta presión, tal como el que se muestra en la Figura IV- 27. Se usaron los 3 capilares o boquillas que tiene el equipo de 1 mm de diámetro, con relación de longitud a diámetro (L/D) = 10, 20 y 30 respectivamente. El ensayo fue realizado de acuerdo con la norma ISO-11443-2021[274].



Motor:
Fabricante: Baumüller
Tipo: DS-56-S
RPM: 3000 min⁻¹
- Caja de cambios - Ratio de cambio:
28:1
- Diámetro Eje: 10 mm
- Fuerza Máxima: 20kN
- Velocidad:
Mínima: 0,00179 mm/s
Máxima: 17,851 mm/s

Figura IV- 27 Reómetro Capilar.

Se seleccionó un reómetro de extrusión debido a que los rangos de las tasas de corte están dentro del rango de la extrusión de plástico. El material fue extruido a través del capilar temperaturas de 220°C y 240°C. Las tasas de corte se variaron entre 100 s⁻¹ y 10000s⁻¹, tomando 7 valores a las tasas de corte de 100 s⁻¹, 200 s⁻¹, 500 s⁻¹, 1000 s⁻¹, 2000 s⁻¹, 5000 s⁻¹, 10000.

4.4.6.2 Correcciones aplicadas

Para determinar la tensión de cizalla real, ya que el plástico es un fluido no Newtoniano, se utilizó la corrección de Bagley[275], la cual corrige las sobrepresiones relacionándolas con un aumento aparente de la longitud de la boquilla.

Para la corrección de la velocidad de cizalla se utilizó la corrección de Weissenberg-Rabinowitch. La viscosidad de fusión-cizallamiento se ha calculado a partir de la relación de los valores corregidos.

Con las velocidades de cizalla real (γ_{corr}) y la tensión de cizalla real (τ_{corr}), se calculó la viscosidad (η) real con la expresión (4. 3)

$$\eta = \frac{\tau_{corr}}{\gamma_{corr}} \quad (4. 3)$$

4.4.6.3 Modelo reológico de Cross-WLF

Una vez obtenidos los valores de viscosidad real, se utilizó el modelo de Cross-WLF[276] para generar el modelo matemático de predicción de viscosidad del material función de las condiciones de extrusión sometidas:

1. La temperatura del material durante el proceso, T_m (K).
2. La velocidad de cizalla a la que está siendo procesado el material, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).
3. La presión a la que está sometido el material durante el proceso, P (Pa).

La ecuación del modelo de Cross – WLF para el cálculo de viscosidad se muestra en la ecuación (4. 4):

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, P) = \frac{\eta_0(T_m, P)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, P)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^{1-n}} \quad (4. 4)$$

donde:

η_0 es la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula en Pa.s,

τ^* es la constante del modelo que indica la tensión de cizalla a partir de la cual comienza el comportamiento pseudoplástico del material en Pa,

n es la constante del modelo que simboliza la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material, y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla aparente en s^{-1} .

Los resultados del modelo reológico se indican en el capítulo 9.



Capítulo 5

5. Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre materiales de baja temperatura de procesamiento

En este capítulo se describen los efectos de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco sobre materiales comerciales de baja temperatura de procesamiento para impresión 3D por MEX. Primero se presentan los resultados de los ensayos mecánicos, térmicos, termomecánicos, ópticos y químicos sobre PETG más fibra de carbono, luego se presentan los efectos sobre PLA y finalmente sobre CPE.

5.1 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE PETG MÁS FIBRA DE CARBONO

5.1.1 Introducción al PETG

El filamento comercial de PETG más fibra de carbono se basa en poli (etilenglicol-co-1, tereftalato de 4-ciclohexanedimetanol) (PETG), que es un co-poliéster de ácido tereftálico con etilenglicol ($\geq 50\%$) y ciclohexanedimetanol (CHDM) ($\leq 50\%$). Se utiliza para reemplazar el tereftalato de polietileno (PET) en ciertas aplicaciones donde se requiere transparencia de PET, porque el PET tiene la tendencia a cristalizarse, lo que disminuirá su transparencia y limita severamente su uso. Por lo tanto, para evitar la cristalización, se ha sintetizado un copolímero PET modificado con glicol. El filamento comercial está reforzado con fibras de carbono, dando como resultado que las formulaciones poliméricas con propiedades mecánicas del copolímero PETG sean cercanas a las del PET. El PETG-CF es un polímero amorfo cuando el contenido de CHDM está en el rango de 32-62% [277]. Los usos típicos de PETG son dispositivos médicos, aplicaciones en contacto con alimentos y envases de cuidado personal.

El PETG muestra propiedades muy similares al ABS, con una menor viscosidad y contracción lo que explica su creciente popularidad como materia prima de impresión 3D en los últimos años. El filamento de PETG usado en esta investigación [278] tiene refuerzos de fibra de carbono con un diámetro de 5 a 10 μm que preferentemente están alineadas en la dirección de la extrusión y lo proveen al material alta conductividad eléctrica, buena resistencia a temperatura y buena resistencia química, excepto a la oxidación. Las fibras de carbono aumentan la resistencia a la tracción del material hasta en un 138% y la resistencia a la flexión en un 96% [279].

El PETG también tiene características que no son perjudiciales para el medio ambiente: por ejemplo, no emite gases tóxicos durante el procesamiento. PETG cuenta con excelente transparencia, muy alta resistencia química y fácil termoformabilidad, excelente resistencia al impacto. En la Figura V- 1 se muestra la estructura química del PETG.

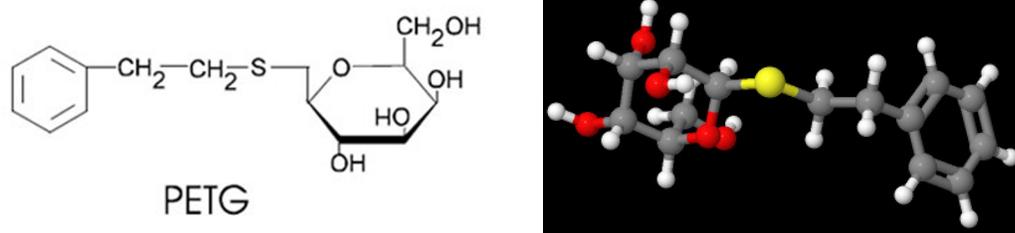


Figura V- 1. Estructura química del PETG[280].

5.1.2 Nomenclatura de muestras de PETG más fibra de carbono

En la Tabla V- 1 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de PETG más fibra de carbono a lo largo de esta investigación.

Tabla V- 1. Nomenclatura de las muestras PETG-CF impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Nombre de la muestra	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PETG-CF-L-40	Sin esterilizar	Lineal	40
PETG-CF-L-80			80
PETG-CF-H-40		Honeycomb	40
PETG-CF-H-80			80
PETG-CF-L-40-DH	Calor seco	Lineal	40
PETG-CF-L-80-DH			80
PETG-CF-H-40-DH		Honeycomb	40
PETG-CF-H-80-DH			80
PETG-CF-L-40-MH	Calor húmedo	Lineal	40
PETG-CF-L-80-MH			80
PETG-CF-H-40-MH		Honeycomb	40
PETG-CF-H-80-MH			80

5.1.3 Resultados de caracterización mecánica del PETG-CF

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore sobre PETG impreso en 3D.

5.1.3.1 Resultados de la Caracterización del PETG-CF por ensayo de tracción

Las muestras con el 80% de densidad relleno tienen la resistencia más alta, 31,60 MPa y 31,05 MPa, para el material impreso con el patrón lineal y para el patrón de panal de abeja, respectivamente, en relación con las muestras con el 40% de densidad de relleno ($p < 0,05$). También, se puede observar que el patrón de relleno no influye en la resistencia a la tracción cuando se mantiene el mismo porcentaje de relleno ($p > 0,05$). En Tabla V- 1 se muestra un resumen de los valores de las propiedades mecánicas obtenidas por ensayo de tracción.

Se observa que, para todas las muestras impresas de PETG-CF esterilizadas por calor húmedo que su resistencia a la tracción disminuye drásticamente hasta en un 40% ($p < 0,05$). También, en todos los casos disminuye el módulo de tracción ($p < 0,05$), sin embargo, el porcentaje de elongación aumenta para las probetas PETG-CF-H80 y PETG-CF-L40 ($p < 0,05$) y se mantienen en los otros casos ($p > 0,05$). El aumento de la elongación a la rotura debido al calor húmedo es indicativo que el agua se encuentra plastificando el material.

El proceso de esterilización por calor seco no afecta en gran medida a la resistencia a la tracción del material, para muestras con relleno del 80% y panal de abeja y rectilíneo, estadísticamente no hay diferencia con las muestras impresas ($p > 0,05$), en algunos casos se eleva, como el caso de PETG-CF-L40 ($p < 0,05$). Sólo en el caso del PETG-L40 el módulo de tracción es mayor que el módulo de la muestra impresa ($p < 0,05$), en todos los demás casos los módulos son estadísticamente los mismos. El porcentaje de alargamiento a la rotura disminuye en las probetas con relleno lineal ($p < 0,05$), en los otros tipos de relleno se mantiene.

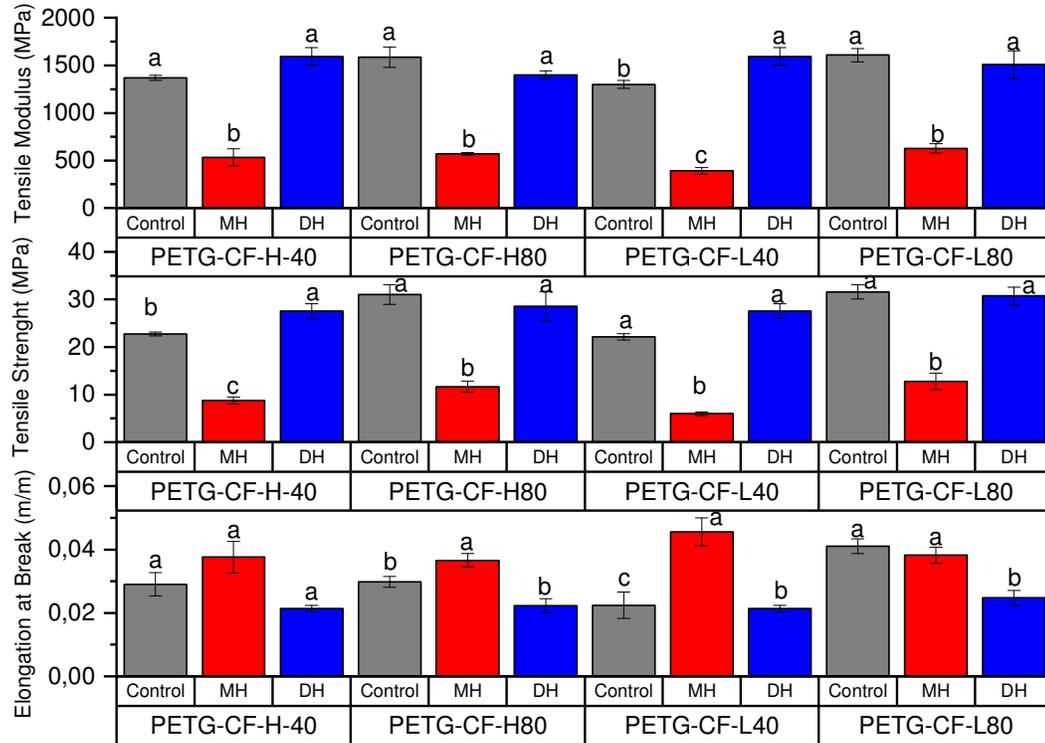


Figura V- 2. Comparación de propiedades a tracción de PETG-CF impresas de MEX esterilizadas por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

5.1.3.2 Resultados de la Caracterización del PETG-CF por ensayo de flexión

Tal como se esperaba las muestras con el 80% de relleno tienen mayor resistencia y módulo de flexión que las muestras con el 40% de densidad de relleno. Igualmente se puede observar que no hay diferencia significativa en los niveles de resistencia y módulo de flexión entre los rellenos honeycomb y lineal ($p < 0,05$). La Figura V- 3 muestra la resistencia y el módulo de flexión del PETG-CF tratado por calor húmedo y calor seco.

Con el proceso de esterilización por calor húmedo en general se produce una reducción significativa ($p < 0,05$) del módulo de flexión y de la resistencia a la flexión de las probetas de PETG-CF. Aparentemente, el tipo de relleno tipo panel de abeja influye en el módulo y resistencia a la flexión, ya que para las muestras PETG-CF-H80-MH y PETG-CF-H40-MH no se muestra una disminución significativa ($p > 0,05$) del módulo y resistencia a la flexión.

Para el proceso de esterilización por calor seco, los cambios en el módulo de flexión no son significativos ($p > 0,05$). En el caso específico de las muestras con relleno del 80% la resistencia a la flexión aumenta y con el relleno del 40% disminuye ($p > 0,05$).

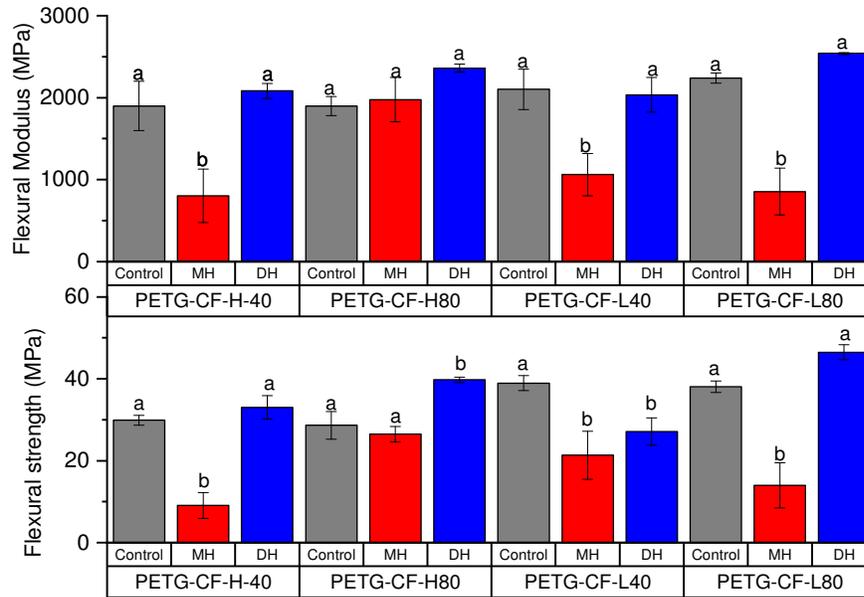


Figura V- 3. Resistencia y módulo de flexión del PETG-CF antes y después de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

5.1.3.3 Caracterización PETG-CF por Ensayo de Impacto Charpy

La resistencia al impacto Charpy es similar entre las muestras con el 80% y 40% de relleno respectivamente y no influye el tipo de relleno, tal como se visualiza en la Figura V- 4. Siempre las muestras con el 80% de relleno tienen mayor resistencia al impacto ($p < 0,05$).

La esterilización por calor húmedo disminuye significativamente ($p < 0,05$) la resistencia al impacto, como se observa para todas las muestras en la Figura V- 4. La exposición un ambiente caliente y húmedo causa que el material se sature con agua, la posterior disminución de la temperatura causa supersaturación, ocasionando cavidades llenas de agua. Los bordes afilados de estas microcavidades actúan como sitios de iniciación de fractura, lo que ocasiona la fractura frágil.

Se puede observar en la Figura V- 4 que con los procesos de esterilización por calor seco en general la resistencia al impacto aumenta para los patrones de relleno lineales, y disminuye para los patrones tipo panel de abeja. Esta variación puede deberse al cambio geométrico y dimensional de las probetas de ensayo, luego del proceso de esterilización.

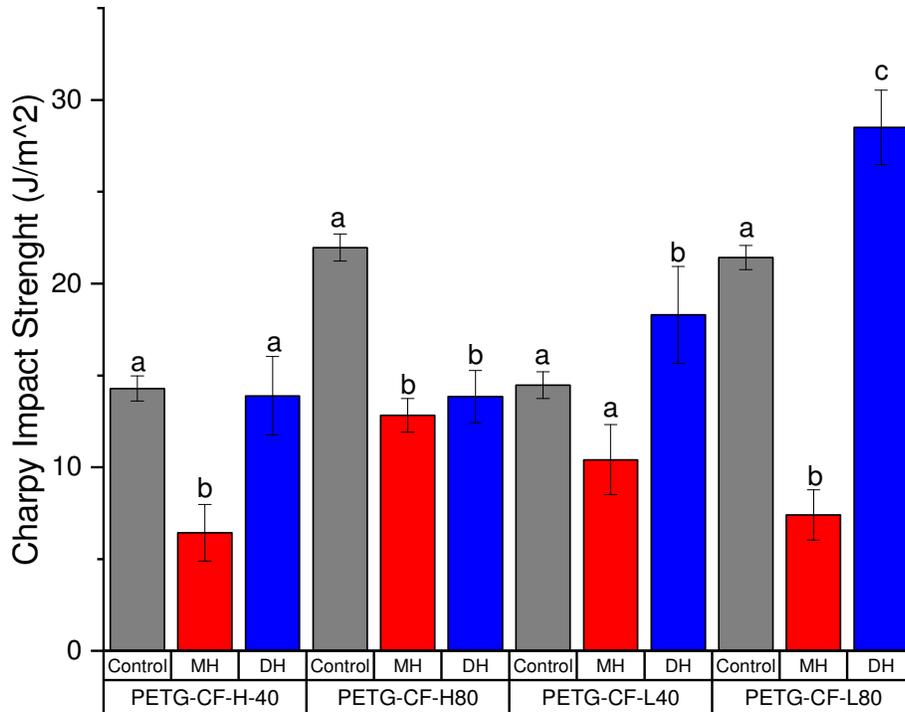


Figura V- 4. Resistencia al impacto del PETG-CF antes y después de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

5.1.3.4 Caracterización de Dureza Shore D del PETG-CF

Estas muestras se imprimieron con el 100% de densidad de relleno, en la Figura V- 5 se pueden observar los cambios en la dureza Shore luego de los procesos de esterilización.

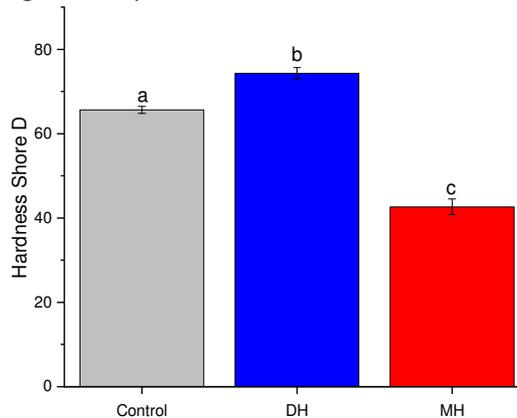


Figura V- 5. Dureza Shore de PETG-CF antes y después de los procesos de esterilización.

El calor húmedo disminuye la dureza del material ($p < 0,05$) hasta 42,67 Shore D, el material sin esterilizar tiene una dureza de 65,67 Shore D. Esta reducción en la dureza Shore, está relacionada con el efecto plastificante que ejerce el agua en el PETG-CF, en concordancia con el aumento de la elongación a la rotura observado en el ensayo de tracción.

Por su parte, el calor seco aumenta la dureza del material ($p < 0,05$) hasta 74,33 Shore D, el material sin esterilizar tiene una dureza de 65,67 Shore D. Este aumento de la dureza está en concordancia con el

ligero aumento de la resistencia a la tracción del PETG-CF. Un resumen de todas las propiedades mecánicas se muestra en la Tabla V- 2.

Tabla V- 2. Propiedades mecánicas de muestras de PETG-CF impresas por MEX sometidas a procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de elasticidad MPa	Resistencia Máxima a la tracción MPa	Elongación a la rotura %	Resistencia a la Flexión MPa	Módulo de Flexión MPa	Resistencia al Impacto Charpy kJ/m ²	Dureza Shore (D)*
PETG-CF-H-40	1368±25,3 ^a	22,7±0,4 ^b	2,91±0,4 ^a	29,9±1,2 ^a	1900±299 ^a	14,3±0,7 ^a	65,7±0,3 ^c
PETG-CF-H-40-MH	533,8±89,8 ^b	8,78±0,7 ^c	3,76±0,5 ^a	9,07±3,2 ^b	802±327 ^b	6,43±1,5 ^b	42,7±0,8 ^b
PETG-CF-H-40-DH	1594±91,78 ^a	27,6±1,6 ^a	2,14±0,1 ^a	33,0±2,9 ^a	2083±91,4 ^a	13,9±2,1 ^a	74,3±0,6 ^a
PETG-CF-H-80	1587±107,7 ^a	31,1±2,1 ^a	2,98±0,2 ^b	28,6±3,4 ^a	1897±116 ^a	22,0±0,7 ^a	65,7±0,3 ^c
PETG-CF-H-80-MH	569,1±14,3 ^b	11,7±1,2 ^b	3,66±0,2 ^a	26,5±1,9 ^a	1977±269 ^a	12,8±0,9 ^b	42,7±0,8 ^b
PETG-CF-H-80-DH	1399±43,9 ^a	28,6±3,1 ^a	2,23±0,2 ^b	39,7±0,6 ^b	2361±47,7 ^a	13,9±1,4 ^b	74,3±0,6 ^a
PETG-CF-L-40	1299±41,4 ^b	22,2±0,7 ^a	2,25±0,4 ^c	38,9±1,9 ^a	2102±245 ^a	14,5±0,7 ^a	65,7±0,3 ^c
PETG-CF-L-40-MH	391,4±35,8 ^c	6,01±0,4 ^b	4,56±0,5 ^a	21,4±5,9 ^b	1063±258 ^b	10,4±1,9 ^a	42,7±0,8 ^b
PETG-CF-L-40-DH	1593±91,8 ^a	27,6±1,6 ^a	2,14±0,1 ^b	27,1±3,3 ^b	2035±213 ^a	18,3±2,6 ^b	74,3±0,6 ^a
PETG-CF-L-80	1608±70,0 ^a	31,6±1,5 ^a	4,11±0,2 ^a	38,0±1,4 ^a	2241±63,1 ^a	21,4±0,7 ^a	65,7±0,3 ^c
PETG-CF-L-80-MH	626,5±48,0 ^b	12,8±1,7 ^b	3,82±0,3 ^a	14,0±5,5 ^b	856±286 ^b	7,41±1,4 ^b	42,7±0,8 ^b
PETG-CF-L-80-DH	1508±145,1 ^a	30,8±1,8 ^a	2,48±0,2 ^b	46,5±1,8 ^a	2541±11,2 ^a	28,5±2,0 ^c	74,3±0,6 ^a

^{a-c} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey. * Se repiten los datos de Dureza, la que la prueba se realizó con una probeta con 100% de relleno

5.1.4 Resultados de caracterización térmica del PETG-CF

Se realizó la caracterización térmica sobre el filamento para impresión (PETG-CF-FIL), el material impreso sin esterilizar, como muestra de control (PETG-CF-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PETG-CF-MH) y por calor seco (PETG-CF-DH).

5.1.4.1 Resultados de la caracterización por DSC del PETG-CF

La Tabla V- 3 muestra los parámetros térmicos del PETG-CF con diferentes procesos de esterilización, obtenidas por el ensayo de DSC. Para el PETG-CF-3D (impreso por MEX) la temperatura de transición vítrea (T_g) es 76,54°C. La temperatura de transición vítrea se incrementa hasta 84,32 °C y 84,98 °C con el proceso de esterilización por calor húmedo y calor seco, respectivamente. La Figura V- 6 muestra las curvas DSC obtenidas para el PETG-CF. Al ser el PETG un material amorfo no se muestran picos de cristalización en el rango escaneado en el ensayo de DSC. Se tiene que T_g aumenta en cerca de 8°C, con los dos procesos de esterilización, lo que indica una pérdida de movilidad de las cadenas poliméricas, por lo que probablemente se produjo una reticulación de las cadenas poliméricas.

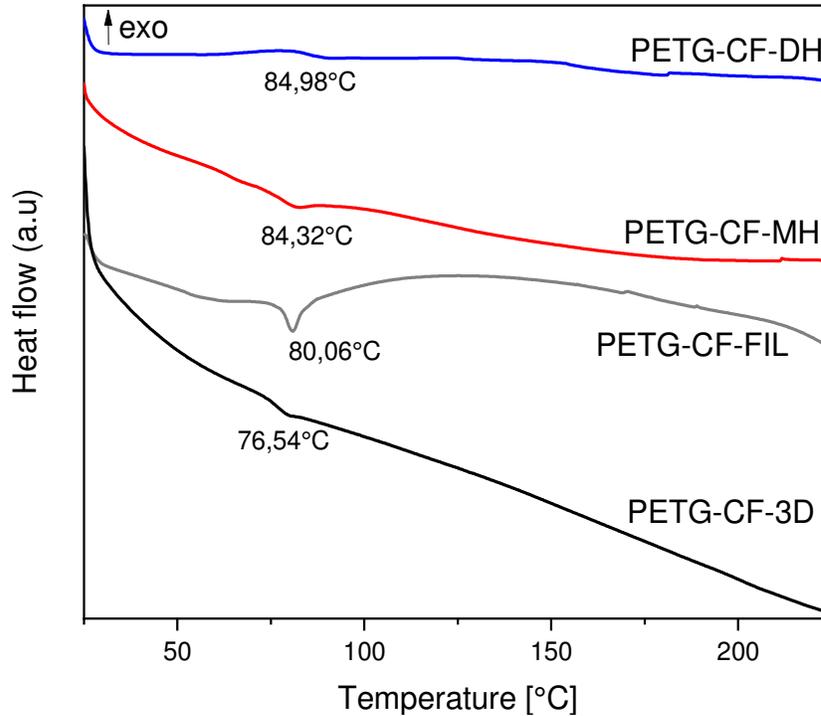


Figura V- 6. Comparación de los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para PETG-CF impreso por MEX, esterilizado por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

Se observa que luego de la impresión 3D, el filamento de PETG-CF, disminuye su T_g , lo que implica una mayor movilidad de las cadenas. Se verificó la absorción de humedad en el diagrama de DSC y se encontró un pico a 99,2°C, lo que indica que la muestra ha absorbido agua y por lo tanto ésta plastifica ligeramente el sistema disminuyendo la T_g . Se tomo como calor de evaporación del agua el valor de 2400 J/g. El valor del área bajo este pico, indica el calor de evaporación del agua presente en la muestra, este calor es igual a 75,01J/g, con lo cual se determinó que el porcentaje de agua absorbida por la muestra es de 3,12%.

Tabla V- 3 Principales parámetros térmicos del PETG-CF-CF impreso por MEX y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Material	Parámetros DSC					Parámetros TGA		
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)	T_0 (°C) ^a	T_{max} (°C)	T_d (°C) ^b
PETG-CF-FIL	80,06	-	-	-	-	340,8	438,8	>700
PETG-CF-3D	76,54	-	-	-	-	377,5	433,5	>700
PETG-CF-MH	84,32	-	-	-	-	414,0	458,5	>700
PETG-CF-DH	84,98	-	-	-	-	383,0	453,0	>700

^a T_0 , calculado en una pérdida de masa del 5%.

^b T_d , calculado en una pérdida de masa del 95%.

5.1.4.2 Resultados de la caracterización por análisis termogravimétrico del PETG-CF

Los termogramas de TGA y DTG para el PETG-CF impreso en 3D y esterilizado por calor seco y calor húmedo se muestran en la Figura V- 7 y las propiedades de degradación de las muestras se resumen en la Tabla V- 3.

Como se puede ver en la Figura V- 7 el compuesto de PETG-CF tiene una degradación térmica de un solo paso. Se observa que el filamento es el primero que empieza a perder masa. Similares resultados fueron obtenidos en otros estudios de TGA sobre compuestos de PETG con fibra de carbono [281][282].

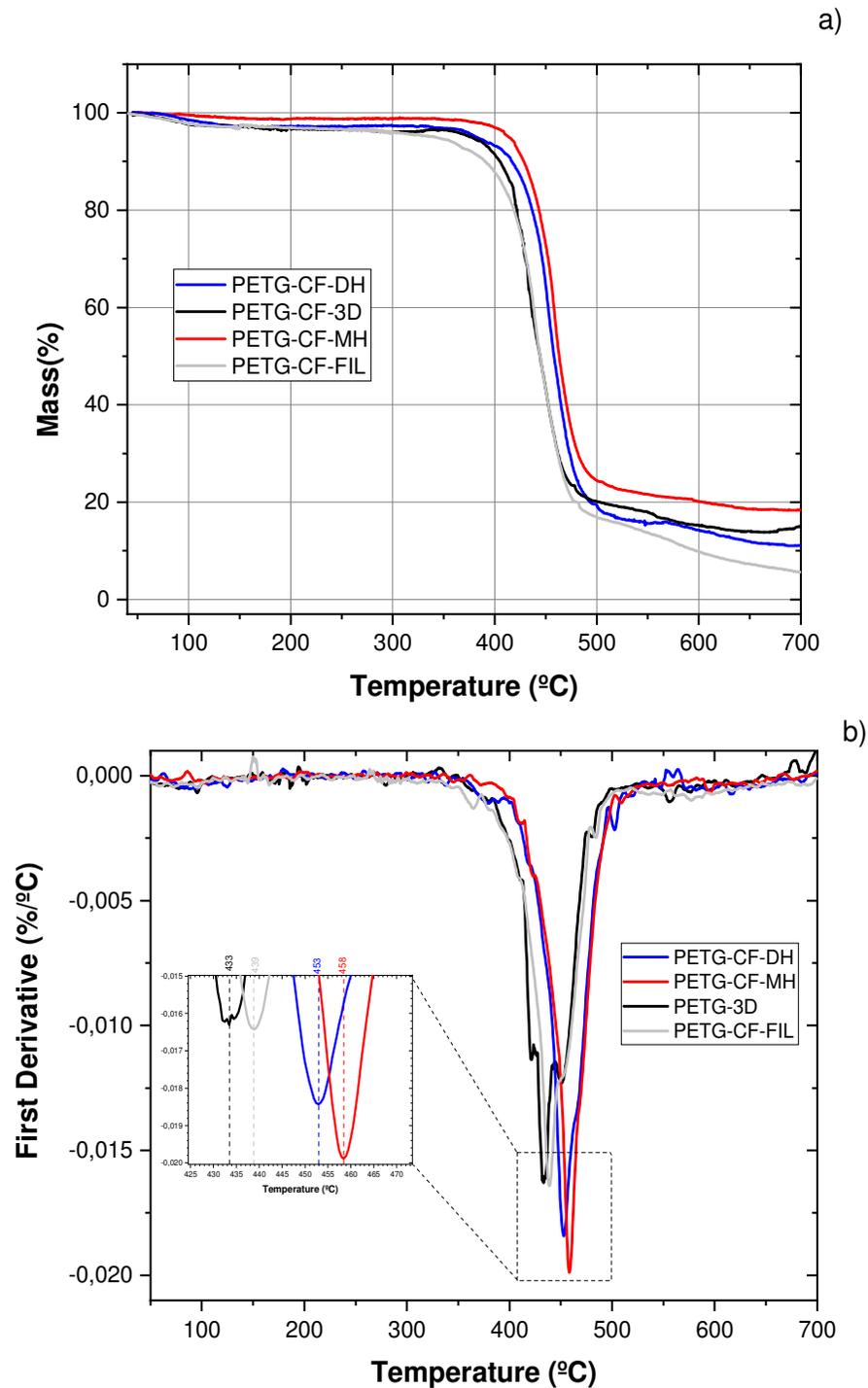


Figura V- 7. Degradación térmica de PETG-CF impreso por MEX, esterilizado por calor seco (DH) y calor húmedo (MH) (a) pérdida de peso TG y (b) curvas DTG.

Comparando las propiedades de degradación de las muestras PETG-CF impresas en 3D esterilizadas por calor húmedo, se puede ver que la temperatura de inicio de la degradación (T_o), calculada en una pérdida de masa del 5% es mayor en 36,5°C en relación con la muestra de control y la temperatura de degradación máxima ($T_{m\acute{a}x}$), calculada a partir de la primera derivada de la curva TGA (DTG), es alrededor de 25°C más grande. Esto indica un aumento la estabilidad térmica del material, debido a la reticulación que produciría el calor húmedo. La temperatura de degradación T_d , calculada con una pérdida de masa del 95%, es mayor a 700°C, ya que las fibras de carbono, presentes en este material compuesto aún no se han degradado[283]. Como las fibras de carbono se degradan en el rango de 800 a 900°C[284], se tiene un residuo del 18% de la masa al final del experimento (700°C).

Para la esterilización por calor seco aumenta T_o en relación con el material impreso PETG-CF en cerca de 6°C. Asimismo, $T_{m\acute{a}x}$ es 19,5°C mayor que para PETG-CF-3D, lo que indica que el material tiene una mayor estabilidad térmica luego del proceso de calor seco. El calor seco también estaría produciendo un reticulado del material, aunque en menor medida que el calor húmedo. Un residuo del 11% de la masa queda al final del experimento (700°C). De acuerdo con el fabricante, este material tiene un peso lineal de 2.26 g/m de filamento de 1.75mm de diámetro.

5.1.5 Resultados de caracterización termomecánica del PETG-CF

Para caracterizar termo-mecánicamente al PETG-CF se realizaron los ensayos de DTMA (DMA) y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

5.1.5.1 Resultados de los ensayos de DTMA sobre PETG-CF DTMA

La Figura V- 8a muestra el módulo de almacenamiento (G') vs la temperatura para el PETG-CF usando el método de DMA. La curva muestra el comportamiento típico de un polímero amorfo con una rápida disminución del módulo de almacenamiento después de la temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea, basada en el pico de la curva $\tan(\delta)$, para las muestras con el patrón lineal varía entre 83,5°C (PETG-CF-L-80) y 83,8°C (PETG-CF-L-40) y para las muestras impresas con el patrón honeycomb varía entre 82,7°C (PETG-CF-H-80) y 82,9°C (PETG-CF-L-80), ver Tabla V- 4.

La esterilización por calor húmedo hace disminuir de forma general el módulo de almacenamiento, pero no se observa un cambio significativo en T_g en relación con el material impreso, ver Figura V- 8b.

En las muestras de PETG-CF esterilizadas por calor seco no se observa un cambio en T_g . Sin embargo, se observa en todos los casos un aumento en el módulo de almacenamiento, que puede atribuirse a una mejora en la unión entre capas. El calor seco produce un efecto de recocido en el PETG-CF, mejorando sus propiedades mecánicas en la dirección de deposición, ya que durante el proceso de esterilización se produjo un proceso de calentamiento del PETG-CF a una temperatura especificada (140°C), sosteniendo la temperatura durante un tiempo especificado (4 horas) y se enfrió la pieza lentamente dentro del horno de esterilización (4 horas) hasta la temperatura ambiente. El recocido reduce el esfuerzo térmico que se produce entre capas de impresión luego del proceso de impresión 3D, permitiendo el relajamiento viscoelástico del polímero [285]. El recocido por encima de la temperatura de transición vítrea facilita la difusión entre capas de moléculas poliméricas, lo que resulta en un aumento de los entrelazamientos y, en consecuencia, en un aumento de las propiedades mecánicas, como se describe en varios trabajos de investigación [286].

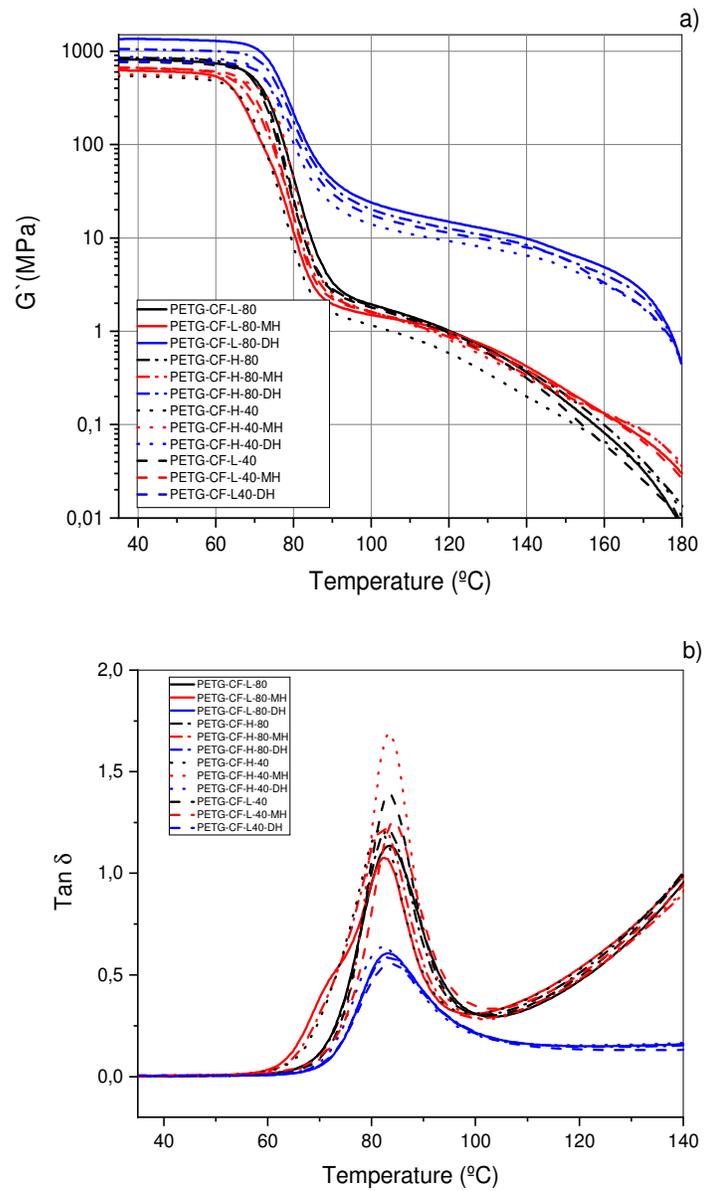


Figura V- 8. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PETG-CF impreso por MEX a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de PETG-CF con rellenos del 40% y 80%.

Tabla V- 4 Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110°C y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras impresas en 3D por MEX de PETG-CF y esterilizadas por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

Tipo	G' a 40 °C (MPa)	G' a 110 °C (MPa)	T_g (°C)
PETG-CF-L-80	812	1,44	83,5
PETG-CF-L-80-MH	617	1,26	82,5
PETG-CF-L-80-DH	1352	18,2	83,0
PETG-CF-L-40	764	1,35	83,8
PETG-CF-L-40-MH	658	1,26	83,8
PETG-CF-L-40-DH	770	13,6	83,8
PETG-CF-H-80	846	1,41	82,7
PETG-CF-H-80-MH	661	1,21	83,2
PETG-CF-H-80-DH	1043	15,3	83,7
PETG-CF-H-40	539	0,85	82,9
PETG-CF-H-40-MH	560	1,18	83,1
PETG-CF-H-40-DH	854	11,0	82,4

5.1.5.2 Resultados de la caracterización del PETG-CF por ensayo de TMA

En la Figura V- 9 se pueden observar las curvas de TMA para el PETG-CF antes y después de los procesos de esterilización. El cambio de dimensión (mm) significa la diferencia de tamaño en la muestra a temperatura T y a temperatura ambiente. Se puede observar que las partes impresas por MEX tienen mayor CTE que las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco, luego de la T_g , lo que indica que luego de los procesos de esterilización estudiados disminuye la expansión volumétrica de la muestra. Por lo tanto, las cadenas poliméricas tienen menos movilidad, por lo que, luego del primer proceso de esterilización, las piezas se deformarían en menor grado. También se puede ver que, para el material impreso, al someterlo a las altas temperaturas de los procesos de esterilización, se tiene un CTE alto, lo que involucra que las piezas se deformarían con los procesos de esterilización, al regresar a la temperatura ambiente. En la Tabla V- 5 se puede observar los valores la T_g y el CTE antes y después de T_g para las muestras de PETG-CF.

Tabla V- 5. Temperatura de transición vítrea y coeficiente de expansión térmica después de la prueba TMA en muestras de PETG-CF impresas por MEX y esterilizados por calor húmedo y calor seco.

Material	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$
PETG-CF-3D	81,34	55,84 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @70°C	6409 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @115°C
PETG-CF-DH	79,14	73,20 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @75°C	132,5 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @124°C
PETG-CF-MH	77,14	82,14 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @70°C	732,0 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @115°C

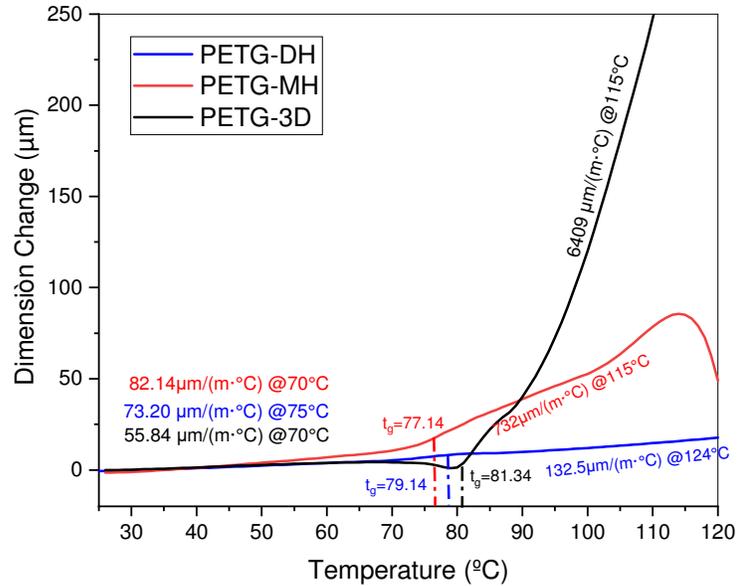


Figura V- 9. Curvas de Análisis termo-mecánico (TMA) de PETG-CF impreso en 3d impresos y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

El coeficiente de expansión térmica (CTE) se relaciona con la cantidad de encogimiento a medida que el material se enfría. Esto puede crear tensiones residuales en la pieza impresa en 3D y, por lo tanto, se prefiere un CTE bajo. La fibra de carbono disminuye el CTE en relación con el PETG puro, se cree que es porque el relleno produce un retardo en el movimiento de la cadena polimérica, se ha verificado que el CTE del PETG-CF es menor que el CTE de un PETG puro (66,8-68,1 µm/(m·°C) [287]). Los valores de T_g encontrados son mayores para las muestras con los dos procesos de esterilización, lo que indicaría que las cadenas poliméricas tienen menos movilidad luego de estos procesos

5.1.6 Resultados de caracterización óptica

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización por estereomicroscopio y colorímetro del PETG-CF.

5.1.6.1 Caracterización óptica del PETG-CF por estereomicroscopio

Se analizaron por estereomicroscopio las superficies de fractura de las muestras impresas y esterilizadas, luego del ensayo de impacto Charpy (Figura V- 10 A1 a A4). En todas las probetas sin esterilizar se observa que no hay separación de capas de impresión (a), hay fractura frágil (b), hay buena unión entre capas (c) y no hay hinchamiento (d).

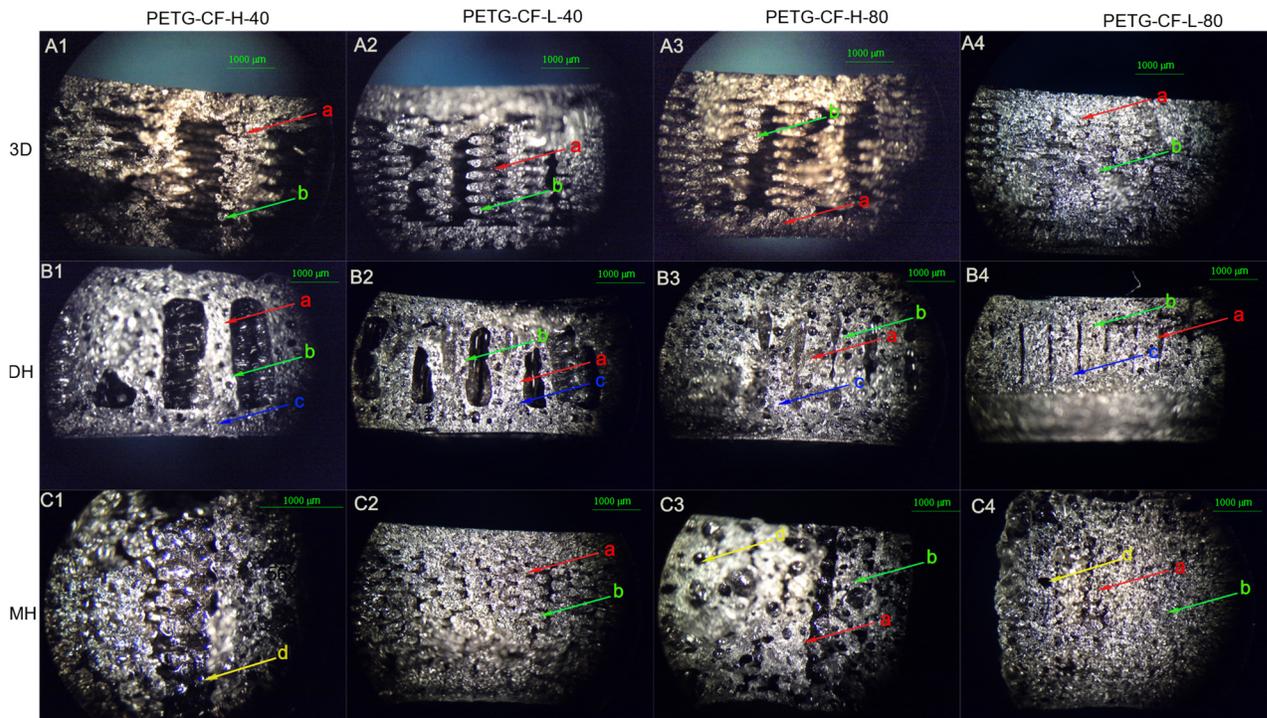


Figura V- 10. Fracturas de PETG-CF impreso después de sufrir una fractura con la prueba Charpy. A1-A4) Sección transversal de las muestras PETG sin esterilizar, B1-B4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, B1-B4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

En las probetas esterilizadas por calor seco (Figura V- 10 B1-B4), se muestra fractura frágil (a) no hay delaminación entre las capas de impresión (b), sin embargo, el tamaño de la probeta se redujo debido a que los hilos de la impresión se soldaron (c), produciendo una estructura compacta. No se muestra ningún cambio de color. Sin embargo, existe un aumento del brillo del material. Los agujeros que se visualizan son debido al espacio de aire dado por la densidad de relleno.

Físicamente las muestras esterilizadas por el calor húmedo (Figura V- 10 C1-C4) sufren deformación visible debido a la presencia de burbujas generadas por vapor que ha ingresado en los espacios de aire generados por el patrón de impresión lo que ha inflado las probetas (d). También se encontró que hay fusión parcial de filamentos (c). Además, se observa un blanqueamiento de la superficie de las probetas que podría ser atribuido al fenómeno de hidrólisis.

5.1.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro

En la Tabla V- 6 se pueden observar los resultados de las pruebas de colorimetría. En el caso de las muestras de PETG-CF, se puede observar un ligero blanqueamiento de las probetas negras, en las cuales el valor de la luminosidad L desciende de 30,1 a 26,9 (calor húmedo) y 28,6 (calor seco). Los cambios en a (escala rojo-verde) no son significativos para las probetas esterilizadas por calor húmedo y calor seco ($p < 0,05$). El cambio en b (escala azul-amarillo) es significativo en la probeta esterilizada por calor seco ($p < 0,05$), en la cual b aumenta hasta 0.31, lo que indica degradación del material, el cambio en el valor de b no es significativo en la probeta esterilizada por calor húmedo ($p > 0,05$).

Tabla V- 6. Índices de color CIELAB (L^* , a^* , b^*) de las piezas impresas en 3D de PETG-CF antes y después de los procesos de esterilización

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PETG-CF-DH	28,6±0,03 ^c	0,17±0,07 ^a	0,31±0,06 ^b	1,52±0,04 ^c	1,69±0,15 ^e
PETG-CF-MH	27,0±0,02 ^b	0,11±0,07 ^a	-0,15±0,03 ^a	3,15±0,018 ^b	-0,65±0,18 ^d
PETG-CF-3D	30,1±0,01 ^a	0,11±0,05 ^a	-0,00±0,04 ^a	0 ^a	0,04±0,24 ^d

^{a-e} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

Por otra parte, los valores del índice de amarillez (YI) y la diferencia total de color (ΔE) de las muestras estudiadas se indican en la Figura V- 11. El YI aumentó en aquellas probetas esterilizadas por calor húmedo. La probeta esterilizada por calor húmedo muestra valores de ΔE con una diferencia mayor de dos unidades, por lo tanto, el cambio de color es apreciable para el ojo humano [13], se determinaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras esterilizadas por los dos métodos.

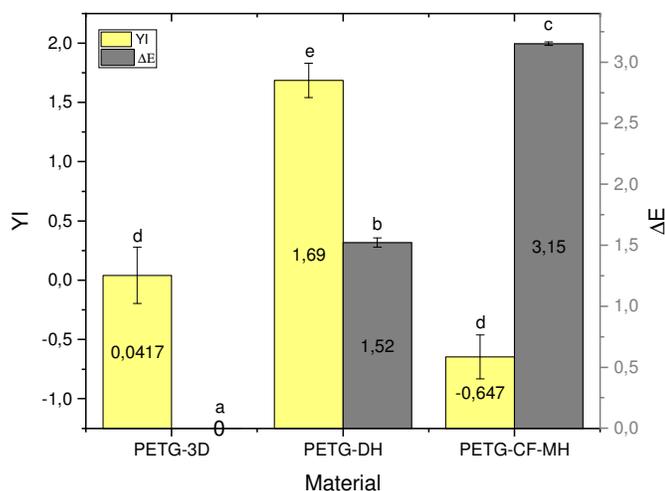


Figura V- 11. Diferencias totales de color (ΔE) así como cambios en el índice de amarillez (YI) del PETG-CF. ^{a-e} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos de esterilización ($p < 0,05$).

5.1.7 Resultados de caracterización por FTIR de PETG-CF

Los cambios en la superficie de los grupos químicos fueron evaluados espectroscopia por ATR-FTIR, el espectro se muestra en la Figura V- 12. El pico a 1714 cm^{-1} está asociado al estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ de los grupos de ésteres [277], característico del PETG puro. Los dos picos en 1406 y 1240 cm^{-1} se atribuyen a $-\text{CH}_2-$ en su banda de deformación y $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ por estiramiento de grupos de ésteres, respectivamente [14]. La deformación fuera de plano $\text{C}-\text{H}$ de dos sustitutos de carbonilo en el anillo aromático, se representa a 722 cm^{-1} [15]. El pico de flexión de $\text{C}-\text{H}$ del grupo metileno se observa en 1460 cm^{-1} . El pico de estiramiento del anillo de ciclohexano se observa a 974 cm^{-1} [16]. Se observa deflexión en las bandas

de 1092 y 1015 cm^{-1} , que puede ser causado por el estiramiento de C–O y la flexión de los enlaces del éter presentes en la molécula[17]

En las muestras esterilizadas por calor seco (PETG-CF-DH), en la región de carbonilo, se observa una ampliación de la banda inicial de ésteres entre 1750 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , lo cual se atribuye a la formación de ácido tereftálico (1678 cm^{-1}) como grupos terminales [283], sugiriendo que se ha producido cierta degradación del polímero durante el tratamiento de esterilización por calor seco.

Para muestras esterilizadas por calor húmedo, se muestran picos adicionales relevantes en 3450 cm^{-1} debido a la formación de alcohol. El pico de estiramiento C-H del anillo de ciclohexeno no se encontró a 974 cm^{-1} [69]. Este resultado puede estar revelando que se ha producido la escisión del anillo de ciclohexano como producto de la degradación [64] ya que no se muestra el pico a 1714 cm^{-1} , correspondiente a estiramiento de C=O de los grupos de ésteres, como ocurre en las otras dos muestras.

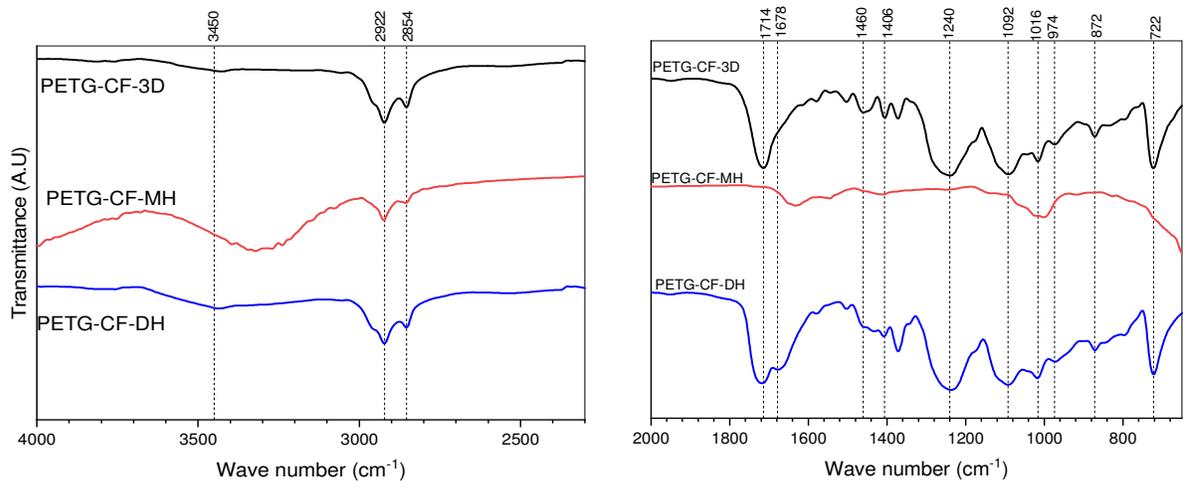


Figura V- 12. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier de PETG-CF impreso por MEX y esterilizado por calor seco y por calor húmedo.

5.1.8 Conclusiones referentes a los efectos de los procesos de esterilización sobre el PETG-CF impreso por MEX

Se podría usar el PETG-CF con procesos de esterilización de calor seco, si la temperatura de estos no supera los 140°C, ya que sus propiedades mecánicas a tracción no se ven afectadas de forma drástica y si no se requiere exactitud dimensional.

No se recomienda el uso del PETG-CF para esterilización por calor húmedo ya que todas sus propiedades mecánicas disminuyen, principalmente debido a la formación de una estructura esponjosa o con burbujas además de la absorción de agua producidas por el vapor de agua que da un aspecto de hinchamiento. También se observa que cambia el color de la superficie a un aspecto lechoso blanco y cambia su exactitud dimensional.

5.2 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE EL PLA

5.2.1 Introducción al PLA

La FDA, recomienda el uso del PLA para aplicaciones médicas debido a su biocompatibilidad y debido al hecho de que sus productos de degradación no son tóxicos[18], también es ampliamente utilizado en procesos de impresión 3D, principalmente debido a su baja temperatura de transición vítrea (58°C), bajo punto de fusión (175°C). En particular, los materiales de impresión 3D basados en PLA crecieron masivamente durante la pandemia mundial de COVID-19 para mitigar la escasez de suministros críticos en la lucha contra la pandemia, especialmente se utilizó en la fabricación de equipos de protección personal (PPEs) [19], pero también en dispositivos médicos[20] y dispositivos de prueba [21].

De hecho, el filamento PLA para impresión 3D se puede encontrar en una amplia variedad de composición. Por ejemplo, hay marcas comerciales que utilizan rellenos de refuerzo (es decir: partículas cerámicas y productos derivados de la madera) o colorantes que en última instancia son compatibles con la mayoría de las impresoras. Para el proceso de impresión 3D, el PLA no requiere una temperatura alta en la cama de impresión (menos de 60 °C), mientras que la temperatura de trabajo debe establecerse entre 195 °C y 220 °C [23]. Sin embargo, el PLA tiene una alta resistencia y rigidez, lo que resulta en un material frágil [24]. Por lo tanto, se espera que el PLA sea de baja resistencia a los procesos de esterilización, limitando su amplio uso en dispositivos quirúrgicos de un solo uso.

Se pueden obtener un rango amplio de propiedades del ácido poliláctico manipulando las mezclas entre los isómeros D(-) y L(+), la estructura química de la molécula básica se muestra en la Figura V- 13.

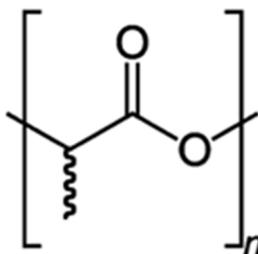


Figura V- 13.Estructura química del poli-ácido poliláctico[298]

5.2.2 Nomenclatura de muestras de PLA

En la Tabla V- 7 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de PLA a lo largo de esta investigación.

Tabla V- 7. Nomenclatura de las muestras de PLA impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Designación de la muestra	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PLA-L-40	Sin esterilizar (control)	Lineal	40
PLA-L-80			80
PLA-H-40		Honeycomb	40
PLA-H-80			80
PLA-L-40-DH	Calor seco	Lineal	40
PLA-L-80-DH			80
PLA-H-40-DH		Honeycomb	40
PLA-H-80-DH			80
PLA-L-40-MH	Calor húmedo	Lineal	40
PLA-L-80-MH			80
PLA-H-40-MH		Honeycomb	40
PLA-H-80-MH			80

5.2.3 Resultados de caracterización mecánica

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore sobre PLA impreso en 3D.

5.2.3.1 Resultados de los ensayos de tracción en PLA

El filamento PLA para impresión 3D con relleno 100% tiene una resistencia a la tracción de 50,8 MPa, según el fabricante [25]. De acuerdo con la Figura V- 14b las muestras con patrón de relleno de panal de abeja y lineal con 80% de relleno son las que tienen la resistencia a la tracción más alta con un valor de 40,6 MPa, y 40,5 MPa, respectivamente. También estas muestras tienen los valores más altos de módulo de elasticidad (Figura V- 14a), sin embargo, ninguna de las muestras impresas llega al módulo de elasticidad definido por el fabricante (2200MPa). Según el fabricante [25], el filamento de PLA impreso con relleno 100% tiene un 2,9% de alargamiento de rotura. En las muestras impresas en esta investigación, en todos los casos la elongación a la rotura es menor al 4.4%.

Se observa que en general la resistencia a la tracción no disminuye significativamente con el proceso de esterilización por calor seco ($p > 0,05$). Solamente en la muestra PLA-L-40-DH se produce una disminución de la resistencia a la tracción, es decir, se reduce su resistencia en 69,9% (a 29MPa).

Con el proceso de esterilización por calor húmedo la elongación a la rotura disminuye ($p < 0,05$) para las probetas PLA-H-80-MH y PLA-L40-MH y se mantiene para los otros casos. Tal vez esta diferencia en los resultados tenga que ver con la variabilidad de las muestras y la fusión parcial de los filamentos producidas por el proceso de esterilización, otra razón puede ser que la cristalinidad en una pieza impresa en 3D no es constante, ya que las capas externas se enfrían más rápido que las capas internas, lo que hace que los perímetros exteriores en general tengan menor resistencia a la flexión y a la tracción.

En general, el proceso de esterilización por calor húmedo no produce una disminución en el módulo de elasticidad ($p < 0,05$), sin embargo para las probetas PLA-H-80-MH y PLA-L-80-MH, se tienen resultados de aumento y disminución respectivamente, esto se podría explicar por la variabilidad de la morfología de las probetas, al tener diferentes patrones de impresión.

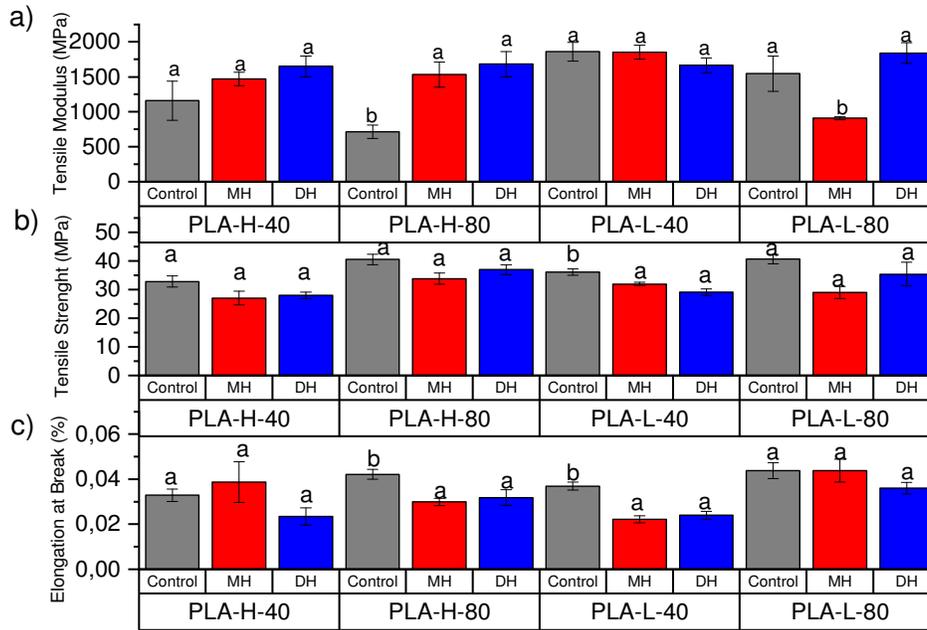


Figura V- 14 . Cambio de las propiedades mecánicas de las probetas de PLA impresas en 3D con los procesos de esterilización de calor húmedo (MH) y calor seco (DH) con relleno del 40% y 80% y con tipo de relleno lineal (L) y honeycomb (H).

No se observan cambios de forma general en la resistencia a la tracción con el proceso de esterilización por calor seco, solo se produce una disminución en la probeta PLA-L-40-DH ($p < 0,05$). Esta diferencia podría darse por la disminución de adherencia entre capas de este patrón de impresión [26].

El proceso de esterilización por calor seco no produce en general un aumento en el módulo elasticidad ($p < 0,05$), para la muestra PLA-H-80-DH se produce un aumento de hasta 135,32%.

En general, el proceso de esterilización por calor seco da lugar a una disminución en el porcentaje de alargamiento en la rotura, como se muestra en la Figura V- 14c, se produce una disminución en el porcentaje de alargamiento de hasta el 35,14%, para el PLA-L40-DH.

5.2.3.2 Resultados de los ensayos de flexión en PLA

De acuerdo con el fabricante, el filamento PLA tiene un módulo de flexión de 3150 MPa. Como se muestra en la Figura V- 15a, el módulo de flexión PLA impreso varía entre 2158,1 para PLA-L-40 hasta 2850,4 para el PLA-H-80. El módulo de flexión más alto se obtiene con las muestras con el 80% de relleno, ver Tabla V- 8. Igualmente, con las muestras con 80% de relleno se obtiene la resistencia a la flexión más alta, la cual llega hasta 63.92 MPa para PLA-L-80 (Figura V- 15b).

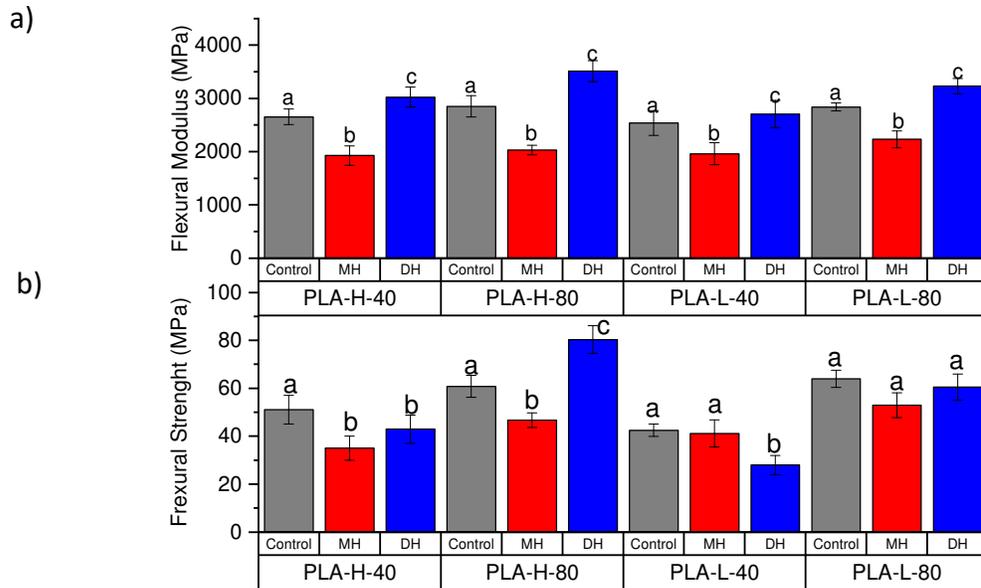


Figura V- 15. a) Módulo de flexión y b) resistencia a la flexión para muestras de PLA impresas por MEX con diferentes porcentajes de relleno.

Las muestras esterilizadas con calor húmedo tienen un módulo de flexión más pequeño que las muestras impresas ($p < 0,05$). En todos los casos, módulo de flexión se reduce, por ejemplo, hasta el 28,76% para el PLA-H-80-MH (2030.6 MPa) con relación a PLA-H-80, ver Tabla V- 8. Para los rellenos tipo panal de abeja, se reduce la resistencia a la flexión ($p < 0,05$), mientras que para los rellenos tipo lineal la resistencia a la flexión se mantiene ($p > 0,05$).

Al esterilizar con calor seco, se observa una disminución de la resistencia a la flexión en los casos con relleno del 40% ($p < 0,05$). Sin embargo, para PLA-H-80-DH aumenta y para PLA-L-80-DH se mantiene (Figura V- 15b). Este proceso aumenta, en todos los casos, el módulo de flexión ($p < 0,05$), incluso para el PLA-H-80-DH (3386MPa), sobre el módulo reportado por el fabricante, ver Tabla V- 8.

Tabla V- 8. Propiedades mecánicas de muestra de PLA impresas en 3D con diferentes densidades de relleno, tipo de relleno sometidas a procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de elasticidad	Resistencia máxima a la tracción	Elongación a la rotura	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Resistencia al impacto Charpy	Dureza Shore (D)*
	MPa	MPa	%	MPa	MPa	kJ/m ²	
PLA-H-40	1158±280 ^a	32,8±2,0 ^a	3,29±0,3 ^a	51,0±2,7 ^a	2652±66,1 ^a	10,1±0,4 ^a	80,3±0,5 ^a
PLA-H-40-MH	1469±95,9 ^a	27,1±2,4 ^a	3,88±0,9 ^a	35,0±2,3 ^b	1926±80,8 ^b	12,5±1,2 ^a	73,0±1,0 ^b
PLA-H-40-DH	1652±147 ^a	28,0±1,1 ^a	2,35±0,4 ^a	40,0±3,7 ^b	3021±83,9 ^c	11,7±1,0 ^a	82,5±0,8 ^c
PLA-H-80	715,2±93,9 ^b	40,5±1,9 ^a	4,22±0,2 ^b	60,8±2,1 ^a	2850±88,7 ^a	15,4±0,7 ^a	80,3±0,5 ^a
PLA-H-80-MH	1534±179 ^a	33,8±2,0 ^a	2,99±0,2 ^a	46,6±1,4 ^b	2031±40,4 ^b	15,0±1,9 ^a	73,0±1,0 ^b
PLA-H-80-DH	1683±179 ^a	37,0±1,8 ^a	3,18±0,4 ^a	77,6±5,5 ^c	3387±245 ^c	14,9±0,4 ^a	82,5±0,8 ^c
PLA-L-40	1861±133 ^a	36,2±1,2 ^b	3,7±0,2 ^b	42,5±1,2 ^a	2158±297 ^a	12,9±1,3 ^a	80,3±0,5 ^a
PLA-L-40-MH	1851±99,7 ^a	32,0±0,5 ^a	2,2±0,2 ^a	38,8±3,2 ^a	1888±145 ^b	19,0±2,5 ^b	73,0±1,0 ^b
PLA-L-40-DH	1664±105 ^a	29,1±1,1 ^a	2,4±0,2 ^a	28,0±1,8 ^b	2623±153 ^c	8,07±0,6 ^c	82,5±0,8 ^c
PLA-L-80	1546±253 ^a	40,6±1,6 ^a	4,39±0,4 ^a	63,9±1,6 ^a	2839±33,0 ^a	12,8±0,8 ^a	80,3±0,5 ^a
PLA-L-80-MH	908,3±20 ^b	29,0±2,1 ^a	4,39±0,5 ^a	52,9±2,3 ^a	2231±71,4 ^b	19,6±1,2 ^b	73,0±1,0 ^b
PLA-L-80-DH	1841±149 ^a	35,4±4,1 ^a	3,60±0,3 ^a	56,5±4,5 ^a	3229±63,3 ^c	13,5±0,7 ^a	82,5±0,8 ^c

MH= Moist heat (Calor Húmedo), DH=Dry heat (Calor seco), H=Honeycomb, L= Lineal. ^{a-c} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey. * Se repiten los datos de Dureza, la que la prueba se realizó con una probeta con 100% de relleno

5.2.3.3 Resultados de la prueba de Impacto Charpy en PLA

La muestra sin esterilizar PLA-H-80 es la que presenta la mayor resistencia al impacto, ver Figura V- 16.

El calor húmedo aumenta la resistencia al impacto de las muestras ($p < 0,05$) con el patrón de relleno lineal (PLA-L80-MH y PLA-L-40-MH) y se mantiene en las muestras con patrón de relleno tipo de panal de abeja (PLA-H-80-MH y PLA-H-40-MH).

La resistencia al impacto Charpy se mantiene en las muestras esterilizadas por calor seco ($p > 0,05$), a excepción de la muestra PLA-L-40-DH, en la cual disminuye ($p < 0,05$). Los valores de resistencia al impacto obtenidos se presentan en la Tabla V- 8.

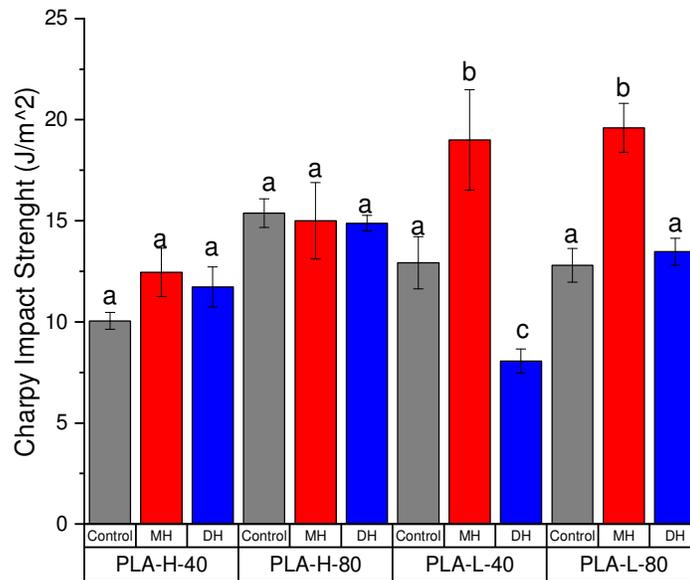


Figura V- 16. Resistencia al Impacto Charpy para muestras de PLA impresas por MEX con diferentes porcentajes de relleno (80%-40%).

5.2.3.4 Resultados de la prueba de dureza Shore D en PLA

La dureza de una probeta sin esterilizar de PLA impreso en 3D con el 100% de relleno es de 80,2 Shore D (Figura V- 17). Los procesos de esterilización por calor seco causan en muestras de PLA un ligero incremento ($p < 0,05$) de su dureza (en promedio 8%), y esto es en relación con su aumento en el aumento de la resistencia a la tracción y la flexión, ver tabla 5.

El proceso de esterilización del húmedo hace que las muestras disminuyan su dureza ($p < 0,05$), en promedio la disminución es del 15%. La disminución de la dureza con este proceso de esterilización térmica se puede atribuir a la presencia de vacíos en la estructura de la probeta provocados por el vapor de agua.

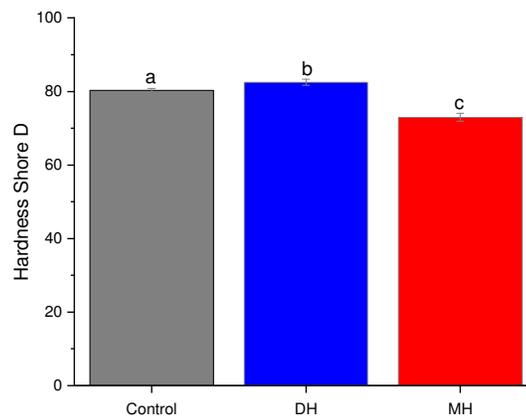


Figura V- 17. Resultados del ensayo de dureza Shore D para muestras PLA impresas por MEX con diferentes niveles de relleno (80%-40%).

5.2.4 Resultados de caracterización térmica

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de DSC y TGA sobre el PLA impreso en 3D.

5.2.4.1 Resultados del ensayo de DSC en PLA

La Tabla V- 9 muestra los parámetros térmicos del PLA con diferentes procesos de esterilización. La T_m del PLA-3D es de 150,1°C, que es 10°C menos de lo reportado en la literatura [27] que se ha atribuido a la formación de múltiples estados cristalinos que pueden formarse durante el historial térmico [28][29]. Se encontró que la T_g del filamento de PLA es 64,4°C y para el PLA-3D la T_g es 57,7 °C, resultado similar a los obtenidos en algunas investigaciones[30], [31].

La ecuación (4. 1).se aplicó para el cálculo del porcentaje de cristalinidad del PLA:

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_{100} \left(\frac{\Phi_w}{100} \right)} \times 100 \quad (4. 5)$$

La entalpía de fusión teórica para un PLA 100% cristalino es 93 J·g⁻¹[32]. El filamento de PLA presenta una cristalinidad ligeramente superior que el PLA-3D. Los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco aumentan la cristalinidad del PLA al 28,81% y al 7,34% respectivamente, como se muestra en la Tabla V- 9.

Para el proceso de esterilización por calor seco, T_g disminuye hasta 54,1 °C. Su porcentaje de cristalinidad es del 7,34 %, ligeramente mayor que el material sin esterilizar. Esta disminución de la T_g puede indicar que el material ha sufrido cierta degradación durante la esterilización por calor seco, y las cadenas oligoméricas aumentan la movilidad de las cadenas poliméricas disminuyendo la T_g , al mismo tiempo que cristalizan con mayor facilidad. Se encuentra una supresión de picos de cristalización en frío, lo que sugiere que el enfriamiento lento en el horno actúo como un proceso de recocido cristalizando completamente el material [33]. El cambio se atribuye principalmente al aumento de la movilidad de la cadena dentro de la matriz polimérica [34]. La T_m tomada en el pico de fusión, prácticamente no varía. Sin embargo, se observan dos picos de fusión indicando la presencia de cristales con diferente estabilidad térmica.

La temperatura de transición vítrea es ligeramente más baja con el proceso de esterilización por calor húmedo. Presentando 10 °C menos que el filamento. Esta disminución de la T_g es debida al efecto plastificante que produce el vapor de agua en la matriz polimérica de PLA. Se encuentra una supresión de picos de cristalización en frío, indicando que el material ha cristalizado completamente debido al proceso de esterilización y, por lo tanto, no cristaliza durante el primer calentamiento de DSC. La T_m aumenta ligeramente (2°C), de acuerdo con el segundo pico de la curva del primer calentamiento. También se encuentra un pico a 97,9 °C que se podría asociar con la evaporación del agua que absorbió la muestra durante el proceso de esterilización (Figura V- 18). Por lo cual se procedió a calcular el porcentaje de humedad presente como si se tratará de una mezcla de agua y PLA. Si la muestra fuese 100% agua, se necesitaría 2400 J/g para evaporarse, pero de acuerdo con la medición de la energía de evaporación en la curva del PLA-80-MH, solo se requirió 2,8 J/g, entonces, el porcentaje de humedad absorbido es de 0.12%. Como la masa de agua absorbida es mínima, no se requiere un nuevo cálculo de la entalpía de fusión. La cristalinidad de este material aumenta hasta el 26.7%, lo que es consistente con lo estudiado por Sansone et al [307], en donde filmes esterilizados por calor húmedo aumentaron su cristalinidad.

Tabla V- 9 Principales parámetros térmicos de PLA impreso, esterilizado con calor seco y calor húmedo.

Material	Parámetros DSC						Parámetros TGA		
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	X_{cc} (%)	T_0 (°C) ^a	T_{max} (°C)	T_d (°C)
PLA-FIL	64,4	114,2	150,5	20,5	16,3	4,58	348,6	380,6	402,8
PLA-3D	57,7	112,0	150,1	18,9	15,8	3,33	330,5	365,0	385,0
PLA-MH	57,6	-	152,3	24,8	0,00	26,7	353,5	383,5	404,5
PLA-DH	54,1	-	151,1	6,83	0,00	7,34	342,5	380,0	393,0

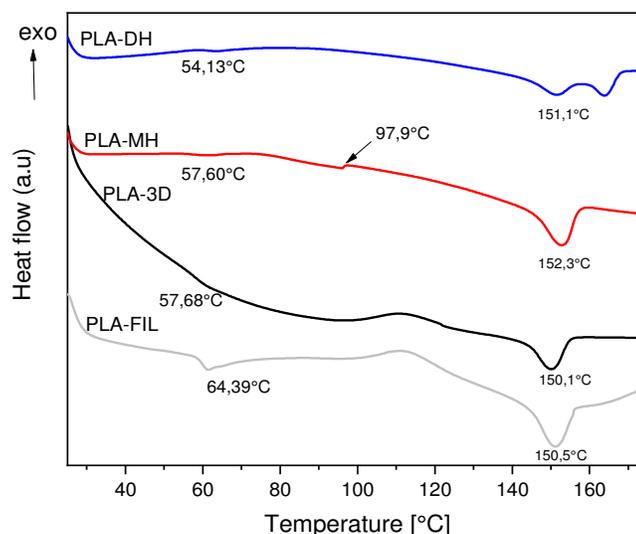
^a T_0 , calculado a una pérdida de masa del 5%,^b T_d , calculado al 95% de pérdida de masa.

Figura V- 18. Comparación de los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para PLA impreso por MEX, esterilizado por calor húmedo (MH) y por calor seco (DH).

5.2.4.2 Resultados del ensayo de TGA en PLA

Los termogramas de TGA y DTG para las muestras de PLA impresas en 3D y posteriormente esterilizadas por calor seco y calor húmedo se muestran en la Figura V- 19. Las propiedades de degradación de las muestras se resumen en la Tabla V- 9. Al imprimir el filamento de PLA se observa una disminución de la estabilidad térmica (PLA-3D), debido a la degradación térmica que sufre el material durante la transformación. La degradación térmica del PLA es causada principalmente por reacciones de transesterificación intramolecular de las cadenas poliméricas más cortas producto de la degradación térmica que conducen a oligómeros cíclicos de ácido láctico y lactida [38]. Simultáneamente, la recombinación de los oligómeros cíclicos con el poliéster lineal se produce a través de reacciones de inserción con formación de cadena macromolecular más larga. En presencia de aire, sufre degradación oxidativa térmica como un proceso de una sola etapa que produce lactida como producto singular de descomposición [39][40]. Sin embargo, comparando las propiedades de degradación de las muestras PLA impresas en 3D y posteriormente esterilizadas, todas las muestras se degradaron en un solo paso, se puede ver que las temperaturas de degradación (T_0) y (T_d) son más altas para las muestras esterilizadas por calor húmedo (353,5°C), lo que indica aumento de su estabilidad térmica. En ambos procesos de esterilización aumenta T_0 en relación con el material impreso (330,5 °C). Este aumento de la estabilidad térmica podría estar indicando que durante el tratamiento térmico de la esterilización han tenido lugar reacciones de polimerización en estado sólido, ya que éstas tienen lugar en el PLA a temperaturas superiores a la T_g e inferiores a la T_m , y por lo tanto las cadenas cortas que inician su degradación a temperaturas más bajas han incrementado ligeramente su peso molecular conduciendo

a una mayor estabilidad térmica del material [311]. Todas las muestras se degradan completamente a temperaturas superiores a 400°C, lo que indica que no tiene aditivos que podrían usarse para mejorar la calidad de la impresión y concuerda con lo indicado en otros estudios [36], [37].

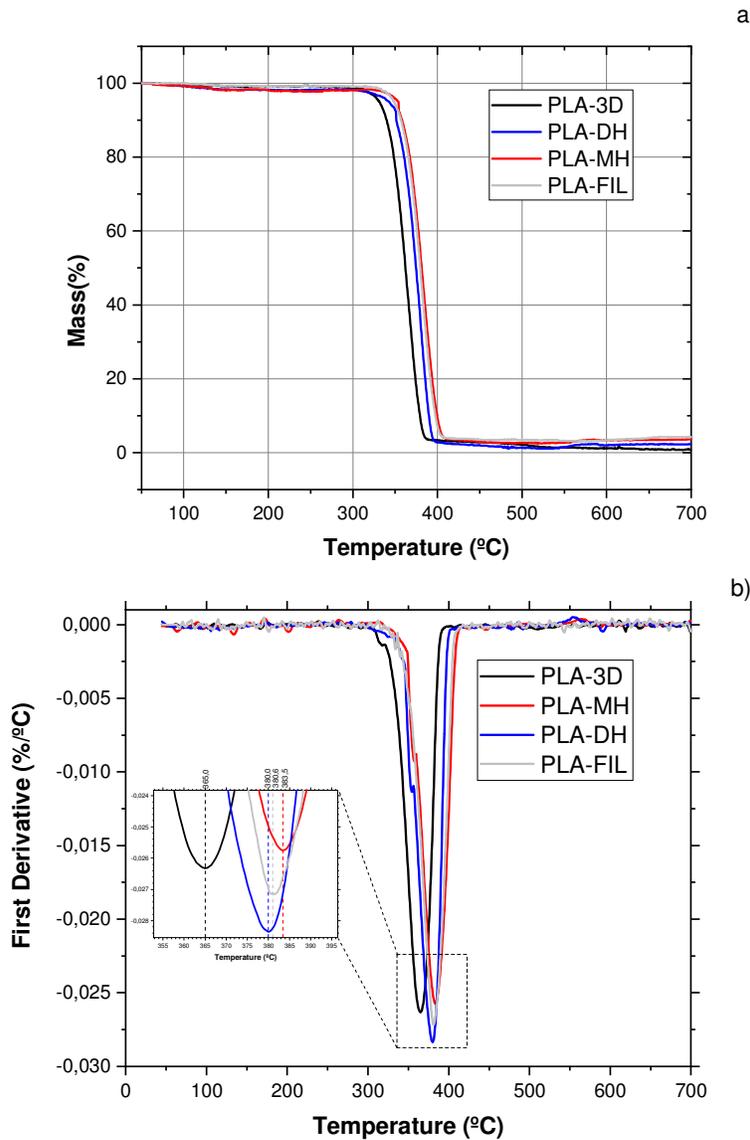


Figura V- 19. Degradación térmica del PLA impreso MEX con los procesos de esterilización por calor seco (DH) y el calor húmedo (MH), (a) TG pérdida de peso y (b) curvas DTG.

5.2.5 Resultados de caracterización termomecánica en PLA

Para caracterizar termo-mecánicamente al PETG-CF se realizaron los ensayos de DMA y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

5.2.5.1 Resultados de los ensayos de DMA en PLA.

La Figura V- 20a muestra la curva del módulo de almacenamiento vs la temperatura, luego del análisis de DMA sobre PLA. La curva para las muestras sin esterilizar indica un comportamiento típico de un material semicristalino, en el cual hay un decremento rápido del módulo de almacenamiento (G') después de la temperatura de transición vítrea. La cristalización en frío eleva el módulo de almacenamiento desde 90°C hasta 105°C, lo cual concuerda con otros estudios [9], [38]. Las probetas

impresas con el 80% de relleno poseen el mayor módulo de almacenamiento, debido a su rigidez. La temperatura de transición vítrea (T_g) se obtuvo a través del análisis del factor de amortiguación ($\tan \delta$), ver Figura V- 20b.

El proceso de esterilización por calor seco produce el mayor aumento de G' en todos los casos (PLA-L80-DH, PLA-H80-DH, PLA-L40-DH y PLA-H40-DH), esto se debe a que el proceso de calor seco crea un proceso de recocido aumentando su módulo de elasticidad y módulo de flexión, esto es consistente con la literatura [41]. La meseta de G' es más amplia, para este proceso y su decrecimiento empieza a una temperatura más alta (T_g varía desde 64,1 hasta 65,8°C), esto se da como resultado de la disminución de la movilidad de la cadena polimérica, debido al aumento de la cristalinidad al 7,34%, según los resultados del DSC. Los resultados son consistentes con el comportamiento mecánico, en el cual se incrementaron los módulos de flexión y elasticidad.

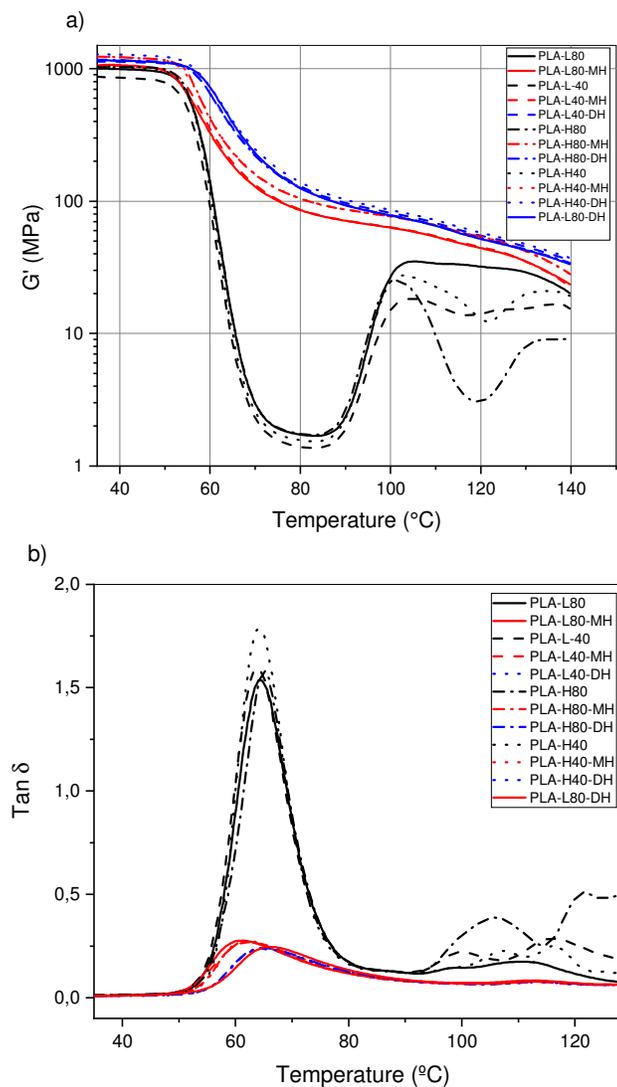


Figura V- 20. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PLA impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo y calor seco a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$).

El proceso de esterilización por calor de húmedo disminuye el valor de G' en la mayoría de los casos (PLA-L80-MH, PLA-H80-MH y PLA-L40-MH) en relación con la muestra sin esterilizar, solo en el caso de PLA-H40-MH se tiene un ligero aumento, este resultado es consistente con los resultados de las pruebas

mecánicas, en las cuales se redujo el módulo de flexión y elasticidad. La T_g disminuye en relación con el material impreso (Figura V- 20b), esto es consistente con la disminución en el módulo de elasticidad y el módulo de flexión, lo cual puede darse por el aumento de la flexibilidad de las cadenas poliméricas [42]. Aunque se tiene un aumento de la cristalinidad, la cual es probable que se dé por descomposición de la molécula por hidrólisis, con la consiguiente disminución del peso molecular, no aumenta el módulo de almacenamiento, ya que la molécula ha absorbido agua, la cual actúa como plastificante de la matriz polimérica de PLA [35], ver resultados de FTIR y DSC.

Tabla V- 10. Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110°C y temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras impresas en 3D y esterilizadas.

Tipo	G' a 40 °C (MPa)	G' a 110 °C (MPa)	T_g (°C)
PLA-L80	992	33,80	64,4
PLA-L80-MH	1063	53,63	60,1
PLA-L80-DH	1150	64,93	65,8
PLA-L40	856	16,47	64,2
PLA-L40-MH	1047	54,42	62,7
PLA-L40-DH	1127	68,15	64,7
PLA-H80	1031	9,29	65,2
PLA-H80-MH	1219	65,18	61,8
PLA-H80-DH	1162	65,87	64,3
PLA-H40	1028	22,46	64,1
PLA-H40-MH	1042	56,71	60,8
PLA-H40-DH	1277	71,32	64,7

5.2.5.2 Resultados del ensayo de TMA en PLA

En la Figura V- 8 se pueden observar las curvas de TMA para el PLA antes y después de los procesos de esterilización. Se puede observar que las partes impresas por MEX tienen un menor CTE, antes de la T_g , que las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco, lo que indica que las cadenas poliméricas del PLA-3D tienen menos movilidad por lo que, después del primer proceso de esterilización, las piezas se deformarían en mayor grado al regresar a la temperatura ambiente. Luego de T_g , el CTE aumenta drásticamente hasta los 100°C, donde se produce una cristalización en frío y el CTE vuelve a disminuir. Se ha encontrado que para impresión 3D por MEX en PLA, mientras mayor es la temperatura de impresión, menor es el CTE, lo que es causado por diferentes tasas de enfriamiento durante el proceso de impresión, cuando la temperatura de impresión es alta, las muestras tienen mayor tiempo para cristalizar durante el enfriamiento y la deformación es menor, cuando menor es la temperatura de impresión, la muestra no tiene el suficiente tiempo para cristalizar y por lo tanto en los resultados de TMA, el CTE es mayor [43].

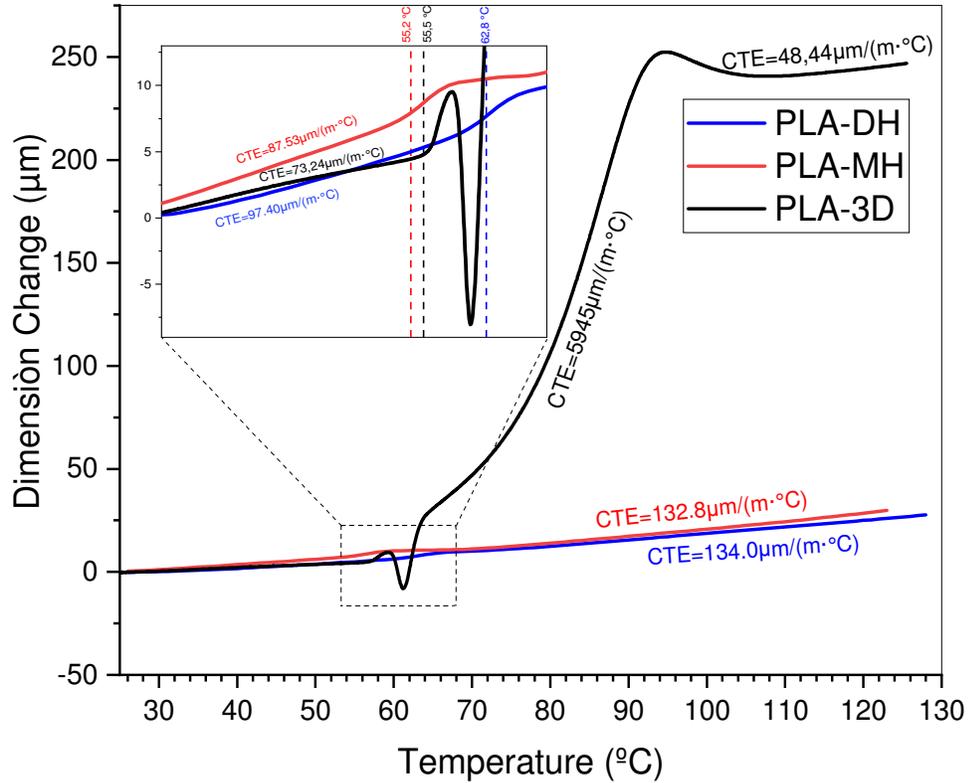


Figura V- 21. Curvas de Análisis termo-mecánico de PLA impreso por MEX y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo, el cambio de dimensión (μm) indica la diferencia de tamaño en la muestra a temperatura T y a temperatura ambiente.

Quando se esteriliza por calor seco, el CTE aumenta luego de la T_g , lo que indica un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas. Sin embargo, este aumento no es comparable con el CTE del PLA-3D. Para la esterilización por calor seco el efecto es similar al calor húmedo, ver Figura V- 8. Esta diferencia con el PLA-3D, se debe a que las muestras esterilizadas, se enfriaron lentamente y tuvieron tiempo para cristalizar, lo que disminuye el CTE. En la Tabla V- 11 se puede observar los valores de la T_g de los CTE luego de los procesos de esterilización.

Tabla V- 11. Temperatura de transición vítrea y coeficiente de expansión térmica (CTE) después de la prueba de TMA en muestras impresas de PLA y esterilizadas calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

Material	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$
PLA-3D	55,2	73,24 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @55°C	78,44 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @125°C
PLA-DH	62,8	97,40 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @55°C	134,0 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @123,74°C
PLA MH	56,5	87,53 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @60°C	132,8 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @128,91°C

5.2.6 Resultados de caracterización óptica

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en estereomicroscopio y por colorímetro.

5.2.6.1 Caracterización por estereomicroscopio del PLA

A partir de la superficie de fractura generada luego del ensayo Charpy, se analizó en cada superficie el tipo de fractura frágil o dúctil (a), la existencia de separación de capas de impresión (b) la fusión de hilos de impresión (c) y cualquier otro signo sobre la superficie como hinchamientos (d).

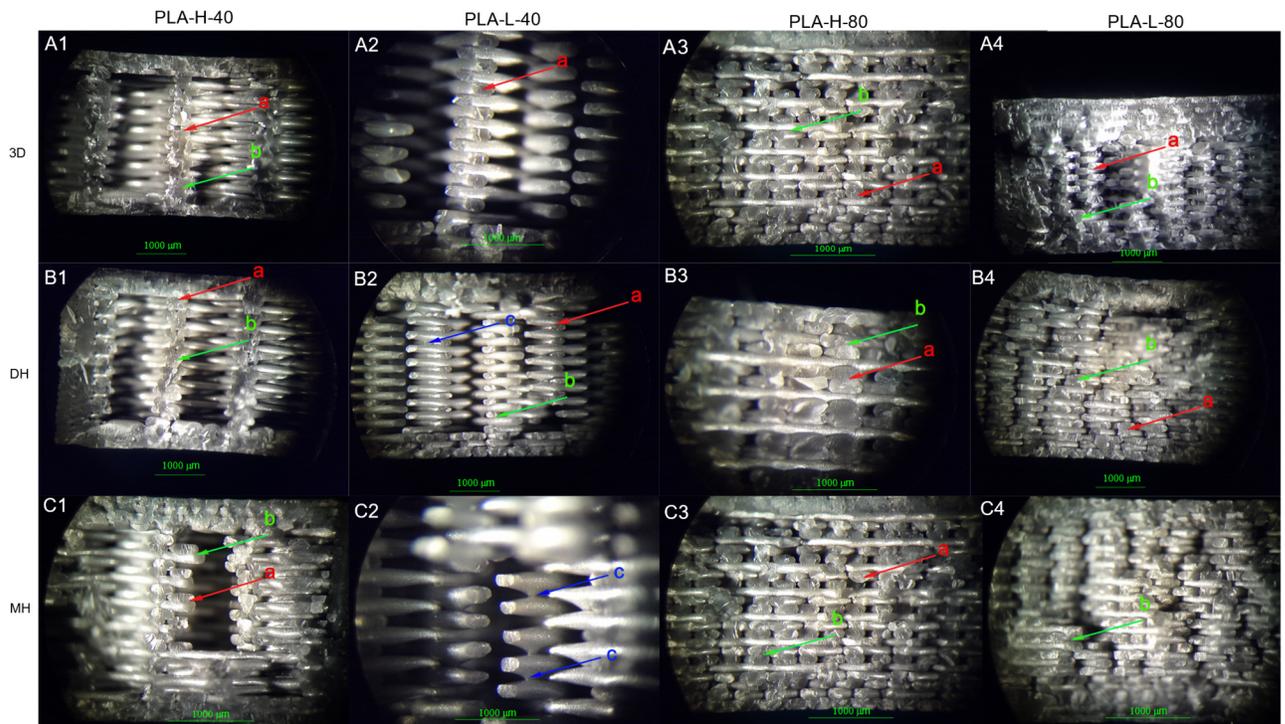


Figura V- 22. Imágenes ópticas típicas de PLA impreso después de sufrir una fractura con la prueba Charpy. A1-A4) Sección transversal de las muestras PLA-sin esterilizar, B1-B4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, B1-B4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

En las probetas impresas 3D de PLA sin esterilizar (Figura V- 22 A1 a A4) se observa fractura frágil (a) y no hay delaminación entre las capas de impresión (b), no hay fusión parcial de filamentos (c), se observa

una buena unión entre capas de impresión y se observan los vacíos generados por el porcentaje de relleno aplicado en la configuración.

Con la esterilización por calor seco (Figura V- 22 B1 a B4), se muestra una fractura frágil (a), no hay delaminación entre las capas de impresión (b), pero se encuentra que hay fusión parcial de filamentos, debido a que se supera T_g (c), no se muestra ningún cambio de color en ningún caso.

Con la esterilización por calor húmedo (Figura V- 22 C1 a C4), no hay delaminación entre las capas de impresión (b), se observa que las capas e hilos no se han separado. Sin embargo, se observa fusión parcial de los filamentos, sobre todo en las probetas con el 40% de relleno (c), las cuales al fundirse llegan a fusionarse en algunos casos con la capa subsiguiente, finalmente se observa una fractura frágil (a).

5.2.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro

El brillo que se puede relacionar con la coordenada L disminuye mínimamente y se mantiene en 57,6, 56.1 y 56,0 para el PLA impreso (PLA-3D), esterilizado por calor húmedo (PLA-MH) y esterilizado por calor seco (PLA-DH), respectivamente. El cambio de color se ha representado en la columna de material. El cambio de color hacia el amarillo (b^{*+}) indica degradación en el polímero, en este caso es significativo ($p < 0,05$) y ocurre con los procesos de esterilización, aunque es más alto para la muestra esterilizada por calor húmedo.

Tabla V- 12. Índices de color (L^* , a^* , b^*) de piezas impresas en 3D de PLA, antes y después del proceso de esterilización por calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PLA-DH	56,0±0,01 ^c	-0,8±0,03 ^a	-1,9±0,03 ^c	1,56±0.03 ^c	-7.79±0.04 ^d
PLA-MH	56,1±0,01 ^b	-0,9±0,02 ^a	-1,7±0,02 ^b	1,64±0.01 ^b	-6.44±0.04 ^e
PLA-3D	57,6±0,01 ^a	-0,8±0,01 ^a	-2,2±0,02 ^a	0 ^a	-7.28±0.04 ^f

^{a-c} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

Por otra parte, los valores del índice de amarillez (YI) y la diferencia total de color (ΔE) de las muestras se indican en la Figura V- 23. El YI aumenta con los dos procesos de esterilización. Todos los valores de ΔE muestran una diferencia de menos de dos unidades. Por lo tanto, el cambio de color no es apreciable para el ojo humano [44]. Se determinaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras estudiadas.

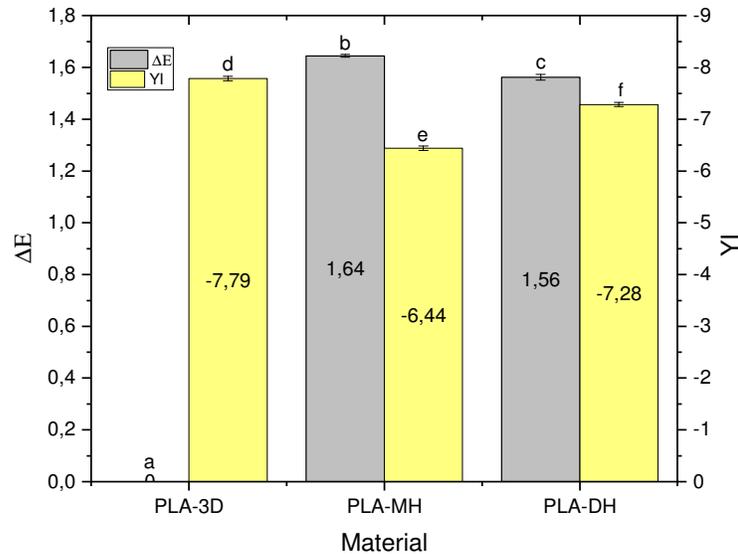


Figura V- 23 Diferencias totales de color (ΔE) así como cambios en el índice de amarillez (YI) del PLA. ^{a-f} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos de esterilización ($p < 0,05$).

5.2.7 Resultados de caracterización por FTIR del PLA

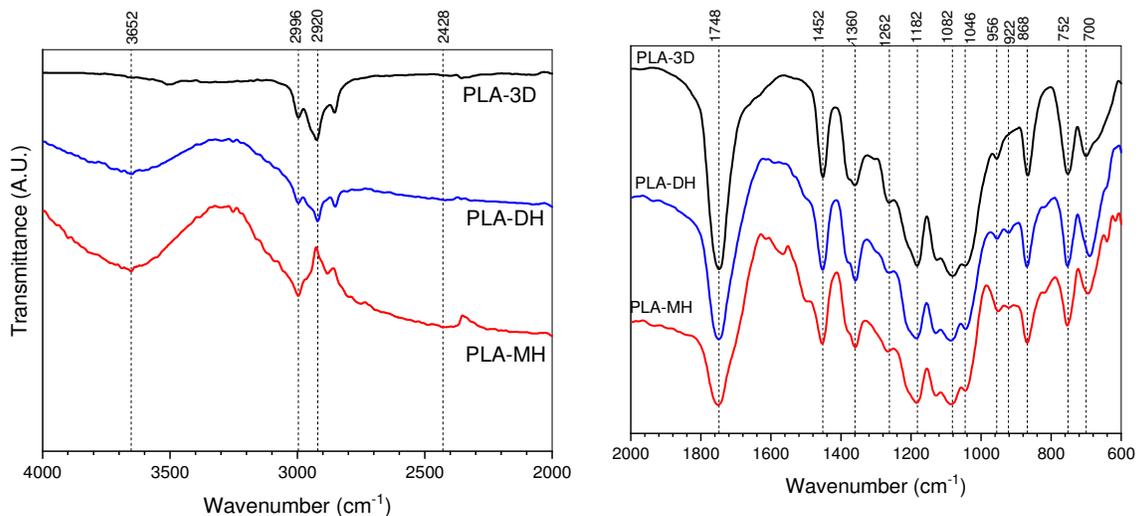


Figura V- 24. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier de PLA impreso por MEX y esterilizado por calor seco y por calor húmedo.

Está bien establecido el espectro de FTIR tiene bandas distintivas de infrarrojos (IR) [45], en la Figura V-24, se representan las bandas de este material. El PLA-3D muestra un pico de 2996 cm^{-1} debido a las vibraciones del CH_3 asignadas al estiramiento asimétrico y a 2920 cm^{-1} por estiramiento asimétrico. A 1748 cm^{-1} se muestra estiramiento de carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$). La banda de 1452 cm^{-1} , que se atribuye a la flexión del grupo metilo $-\text{CH}_3$. La deformación simétrica del $-\text{CH}-$ se presenta a 1360 cm^{-1} . Se tiene un estiramiento de $-\text{C}-\text{O}-$ en 1182 cm^{-1} . El pico en 1082 cm^{-1} es atribuido al estiramiento simétrico de $-\text{C}-\text{O}-$ de grupos de ésteres. La flexión de $-\text{OH}$ se presenta a 1046 cm^{-1} . El pico de 868 cm^{-1} corresponde al estiramiento de la fase cristalina. La fase amorfa tiene su pico en 752 cm^{-1} [45].

Un pico adicional se muestra en el espectro PLA esterilizado por calor húmedo en 3652 cm^{-1} , lo que significa que hay residuos de agua, debido a la naturaleza higroscópica del PLA [46]. No se muestra el

pico en 2920-2924 cm^{-1} de estiramiento asimétrico del CH_3 . La banda de 1452 cm^{-1} , que se atribuye al estiramiento asimétrico del grupo metilo $-\text{CH}_3$, se desplazó ligeramente a una frecuencia más alta por 2 cm^{-1} , esto está relacionado con los cambios de las propiedades hidrofóbicas del PLA, durante la hidrólisis. Tras el proceso de esterilización, el agua penetra sólo en la fase amorfa, y no puede penetrar en los cristalitos, lo cual lleva a la degradación de la fase amorfa. Antes de que la muestra de polímero pierda peso, los grupos finales de ácido carboxílico se acumulan en la fase amorfa, que tienen un efecto auto catalítico. La degradación de muestras amorfas procede por lo tanto más rápidamente en el centro que en la superficie de los especímenes [47]. La degradación del PLA conduce a la escisión de las cadenas poliméricas, ya que el agua externa ataca al grupo éster ($-\text{C}=\text{O}$) y lo descompone en un residuo ácido ($-\text{COOH}$) y alcohol ($-\text{OH}$) terminal [48][49]. Además, la degradación produce la cristalización del PLA [50]. Aparece una banda de absorción a 922 cm^{-1} , que corresponde a una fase cristalina α [51], entretanto, la intensidad de la banda a 956 cm^{-1} (en relación con la fracción amorfa de PLA) disminuye, lo que es consistente con los resultados reportados en la literatura [52].

El PLA-DH y PLA-3D tienen un pico en 2920-2924 cm^{-1} de un enlace C-H con intensidad media y un estiramiento simétrico [82]. No se muestran signos de oxidación, es decir picos a 1718 cm^{-1} [53]. Aparece una banda de absorción a 922 cm^{-1} (debido a la vibración de flexión del enlace), que representativa de la estructura cristalina del PLA [53], [54].

5.2.8 Conclusiones referentes a los efectos de los procesos de esterilización sobre el PLA impreso por MEX.

1. Como conclusión se tiene que el material en general luego del proceso de esterilización por calor seco mantiene su resistencia a la tracción, flexión y resistencia al impacto, aumenta ligeramente su módulo de elasticidad, módulo de flexión, modulo de almacenamiento y dureza Shore D, disminuye su elongación a la rotura y resistencia al impacto lo que indica una fragilización del material. El aumento del módulo de elasticidad puede atribuirse al aumento de la cristalinidad debido a un proceso de recocido por la temperatura aplicada y probablemente a un aumento de la rigidez de la probeta debido a la fusión de capas contiguas, que aumentaría el momento de inercia de la sección transversal, aumentado sobre todo su módulo de flexión. Se encontró también un aumento en las temperaturas de degradación y fusión debido a la mayor cristalinidad del material. Sin embargo, este material podría usarse en aplicaciones médicas como guías de cirugía en las cuales la exactitud dimensional no sea un condicionante y no se tengan grandes exigencias mecánicas. Con este proceso se tiene una dilatación y contracción del material lo que ocasionaría inexactitud dimensional. Sin embargo, cabe mencionar que químicamente el material no sufre cambios significativos.
2. En general con la esterilización por calor húmedo se mantiene el módulo de elasticidad y disminuyen la resistencia al impacto, resistencia y módulo de flexión, porcentaje de elongación a la rotura y dureza Shore D, y aumenta la resistencia al impacto, lo que se da por la absorción del agua, la cual actúa como plastificante. El material aumenta su cristalinidad, debido al enfriamiento lento y a que la cadena polimérica ha sufrido escisión por hidrólisis. Morfológicamente sólo se observa fusión parcial de filamentos con las capas inferiores a través de los espacios vacíos, lo que aumentaría la rigidez del material, sin embargo, el efecto plastificante del agua absorbida compensa los efectos de rigidización de la fusión parcial y del aumento de la cristalinidad por lo que el cambio en los módulos de elasticidad, flexión y de almacenamiento no es muy drástico. Por otro lado, aumentó el índice de amarillamiento YI, lo que indica que el material se ha degradado. No se recomienda el uso de este material con el proceso de esterilización de calor húmedo.

5.3 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE EL CPE

5.3.1 Introducción al material

El CPE (CPE-HG-100) es un co-poliéster comercial para impresión 3D por MEX, caracterizado por ser duradero y resistente (PETG-Avanzado). Los copolímeros de PETG se preparan a través de la sustitución de parte de los grupos de etilenglicol dentro del PET por grupos de 1,4-ciclohexanedimetanol (CHDM) [328]. Según el proveedor [56], este co-poliéster contiene monómero de base biológica y se puede reciclar. El CPE tiene mayor resistencia a la tracción, la flexión y el impacto que el PLA y también posee una mayor resistencia térmica y química que el filamento de PLA. El filamento CPE tiene grandes propiedades ópticas, muy alto brillo y claridad, debido a que la adición del CHDM lo hace amorfo. Se utiliza en instrumentos de cocina, ya que está libre de bisfenol A (BPA). Su temperatura de impresión recomendada es de 260°C, mientras que la temperatura de la cama de impresión oscila entre 70°C y 80°C. En la Figura V- 25 se representa la estructura química del PETG.

En lo que se refiere a sus características de impresión, es una alternativa al ABS, ya que tiene unas propiedades mecánicas similares, pero con la ventaja de que posee baja contracción, lo que permite imprimir superficies grandes, eliminando el “warping”. Tampoco requiere procesos de secado posterior, ya que no absorbe humedad. Por otra parte, puede imprimirse en amplio rango de temperaturas, pudiéndose usar en varios tipos de impresora y tienen elevada resistencia a los agentes químicos [57].

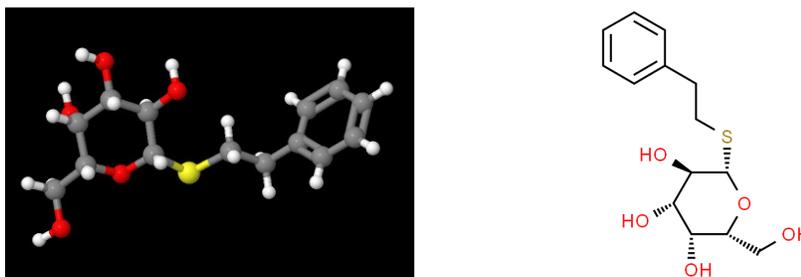


Figura V- 25. Estructura química del PETG [331].

5.3.2 Nomenclatura de muestras

En la Tabla V- 13 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de CPE a lo largo de esta investigación.

Tabla V- 13. Nomenclatura de las muestras de CPE impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Nomenclatura	Esterilización	Patrón de relleno	Porcentaje de relleno
CPE-L-40	Sin esterilizar (control)	Lineal	40
CPE-L-80			80
CPE-H-40		Honeycomb	40
CPE-H-80			80
CPE-L-40-DH	Calor seco	Lineal	40
CPE-L-80-DH			80
CPE-H-40-DH		Honeycomb	40
CPE-H-80-DH			80
CPE-L-40-MH	Calor húmedo	Lineal	40
CPE-L-80-MH			80
CPE-H-40-MH		Honeycomb	40
CPE-H-80-MH			80

5.3.3 Resultados de caracterización mecánica

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore.

5.3.3.1 Resultados de los ensayos de tracción del CPE

El filamento CPE impreso, según la hoja de datos del fabricante [56], tiene una resistencia a la tracción 37,7 MPa, módulo de elasticidad de 1537,5 MPa, y elongación a la rotura de 5,1%. Luego de realizar los ensayos de caracterización de tracción, las probetas con densidad de relleno del 80%, son las que mayor resistencia presentan, 30,9 MPa (CPE-L-80) y 33,5 MPa (CPE-H80). También las probetas con el 80% de relleno tienen el mayor módulo de elasticidad, 1467 MPa (CPE-L-80) y 1246 MPa (CPE-H80), ver la Figura V- 26. Sin embargo, las probetas con el 40% de relleno presentan la mayor elongación a la rotura CPE-H-40 (7,9%), CPE-L40 (9,0%). Las diferencias con los datos del fabricante se dan por los diferentes porcentajes de densidad de relleno y tipo de patrón de impresión. En la Tabla V- 14 se presenta un resumen de las propiedades obtenidas, luego de los ensayos de tracción.

Se observa que para las muestras con patrón de impresión lineal y en CPE-H-80 la resistencia a la tracción disminuye ($p < 0,05$), y aumenta ($p < 0,05$) en la probeta CPE-H-40-MH. El porcentaje de alargamiento se mantiene en las probetas con tipo de impresión panel de abeja y CPE-40-MH ($p < 0,05$) y aumenta en CPE-L-80-MH ($p < 0,05$). Finalmente, el módulo de elasticidad disminuye ($p < 0,05$) en todos los casos, menos en CPE-L-40-MH, en la cual se mantiene ($p > 0,05$). En relación con esto, se puede concluir que el material mantiene su ductilidad y ha disminuido su resistencia a la tracción y rigidez una vez transformado por impresión 3D por MEX.

En general, con el proceso de calor seco el módulo de elasticidad se mantiene ($p < 0,05$), menos en CPE-L-40, donde aumenta ($p < 0,05$). La resistencia a la tracción disminuye ($p < 0,05$), a excepción de CPE-H-40-DH, en la cual aumenta ($p < 0,05$). La elongación a la rotura disminuye en todos los casos ($p < 0,05$). Con todos estos resultados se puede concluir que el material se fragiliza.

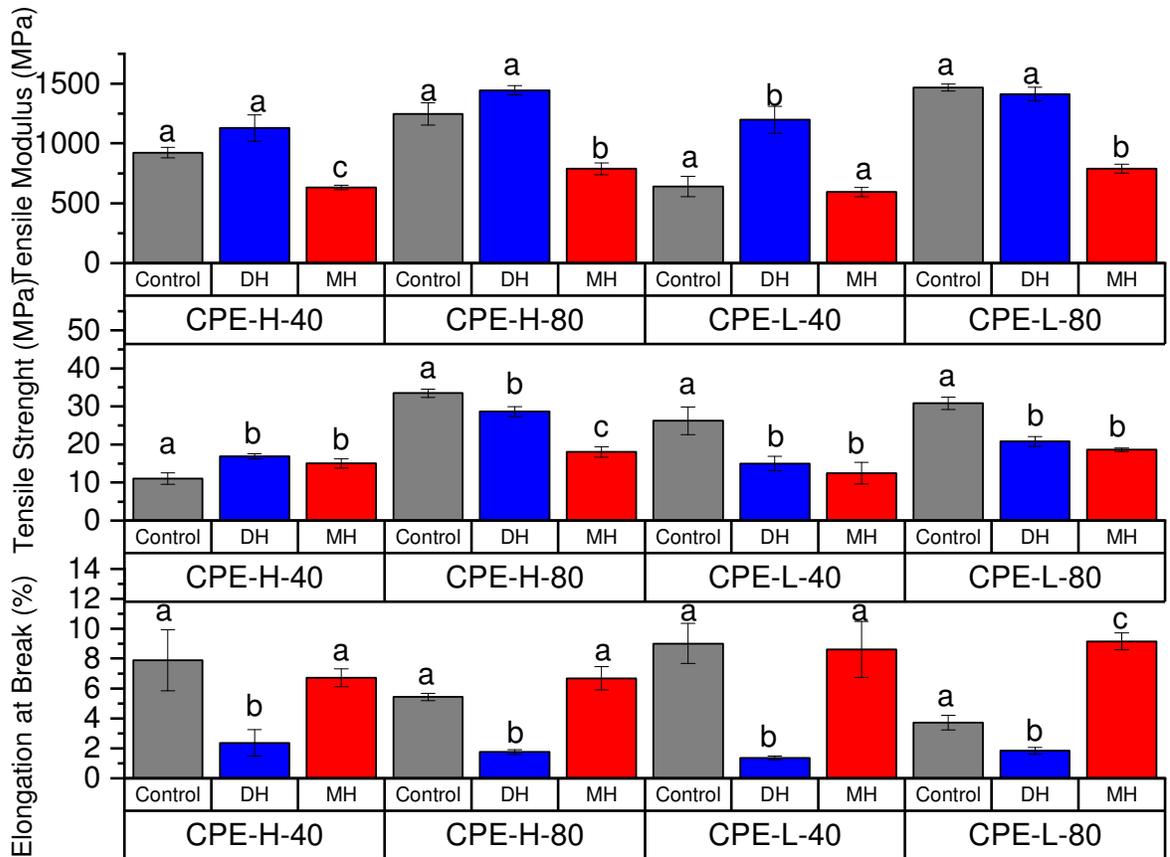


Figura V- 26. Cambio de los parámetros mecánicos de las probetas en CPE con los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco medidos con el ensayo de tracción.

Tabla V- 14. Propiedades mecánicas de probetas de CPE impresas en 3D con diferentes densidades de relleno, tipo de patrón de relleno y procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Propiedades a tracción			Propiedades a flexión		Resistencia al impacto	Dureza
	Modulo de elasticidad (MPa)	Máx. Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo de flexión (MPa)	Charpy (kJ/m ²)	Shore (D)
CPE-H-40	922,9±43,5 ^a	11,1±1,5 ^a	7,9±2,0 ^a	33,1±2,6 ^a	1330±37,6 ^a	2,2±0,8 ^a	69,8±0,5 ^c
CPE-H-40-MH	631,9±17,7 ^b	15,0±1,2 ^b	6,7±0,6 ^b	22,2±1,0 ^b	954±115 ^b	8,8±2,0 ^b	68,3±0,3 ^b
CPE-H-40-DH	1128±111 ^a	16,9±0,7 ^b	2,4±0,9 ^b	14,9±1,6 ^c	1579±23,6 ^a	1,9±0,6 ^a	76,5±0,2 ^a
CPE-H-80	1246±94,2 ^a	33,5±1,1 ^a	5,4±0,3 ^a	38,0±2,6 ^a	1458±42,3 ^a	2,3±0,6 ^a	69,8±0,5 ^c
CPE-H-80-MH	788,0±48,5 ^b	18,0±1,4 ^b	6,0±0,8 ^a	21,7±2,4 ^b	835,6±74,4 ^b	3,3±0,7 ^a	68,3±0,3 ^b
CPE-H-80-DH	1444±39,1 ^a	28,7±1,3 ^c	1,8±0,2 ^b	27,0±2,4 ^b	1913±103 ^c	0,7±0,1 ^b	76,5±0,2 ^a
CPE-L-40	640,6±85,3 ^a	26,2±3,6 ^a	9,0±1,3 ^a	24,0±1,5 ^a	1089±35,8 ^a	9,7±1,7 ^a	69,8±0,5 ^c
CPE-L-40-MH	594,1±39,6 ^a	12,5±2,9 ^b	8,6±1,9 ^a	25,0±2,6 ^a	1068±53,3 ^a	10,8±1,8 ^a	68,3±0,3 ^b
CPE-L-40-DH	1197,6±114 ^b	15,0±1,9 ^b	1,4±0,1 ^b	23,6±2,9 ^b	1354±69,4 ^b	0,5±0,01 ^b	76,5±0,2 ^a
CPE-L-80	1467±29,6 ^a	30,9±1,6 ^a	3,7±0,5 ^a	38,7±1,9 ^a	1346±25,9 ^a	28,3±3,5 ^a	69,8±0,5 ^c
CPE-L-80-MH	789,4±37,7 ^b	18,7±0,4 ^b	9,2±0,6 ^b	24,8±1,0 ^b	895,3±50,8 ^b	29,6±3,3 ^a	68,3±0,3 ^b
CPE-L-80-DH	1413±57,1 ^a	20,8±1,3 ^b	1,8±0,2 ^c	26,1±1,6 ^b	1875±56,2 ^c	3,5±0,83 ^b	76,5±0,2 ^a

^{a-c} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

5.3.3.2 Resultados de la caracterización por ensayo de flexión.

El filamento CPE impreso, según la hoja de datos del fabricante [56], tiene una resistencia a la flexión de 79,5 MPa y módulo de flexión de 1990 MPa. Luego de los ensayos de flexión, se obtuvo que la resistencia a la flexión más alta la tienen las probetas impresas con el 80 % de relleno, CPE-L-80 (38,0 MPa) y CPE-H-80 (38,7 MPa). El módulo de flexión más alto igualmente lo presentan las probetas con el 80 % de relleno, CPE-L80 (1346 MPa) y CPE-H-80 (1458 MPa). Las discrepancias con los valores obtenidas por el fabricante se dan por las diferencias en las densidades y patrón de relleno.

El módulo de flexión ha disminuido significativamente ($p < 0,05$) para las probetas impresas con el tipo de impresión panal de abeja y para las muestras con tipo de impresión lineal el cambio no es significativo ($p > 0,05$). La resistencia a la flexión para las muestras ha disminuido significativamente ($p < 0,05$) para las probetas impresas con el tipo de impresión panal de abeja y CPE-L-80-MH y el cambio para la probeta CPE-L-40-MH no es significativo ($p > 0,05$). Se puede concluir que el material ha disminuido en general su resistencia a la flexión y rigidez, lo que está de acuerdo con los resultados del ensayo de tracción.

Se observa que aumenta el módulo de flexión ($p < 0,05$) para las muestras con el 80% de relleno y en CPE-L-40-DH y se mantiene ($p > 0,05$) para la muestra CPE-H-40-DH. La resistencia a la flexión disminuye ($p < 0,05$) para las muestras con el 80% de relleno y CPE-H-40-DH y se mantiene ($p > 0,05$) para la muestra CPE-L-40-DH. Todos estos resultados indica que el material se ha fragilizado, lo que está en concordancia con los resultados de los ensayos de tracción.

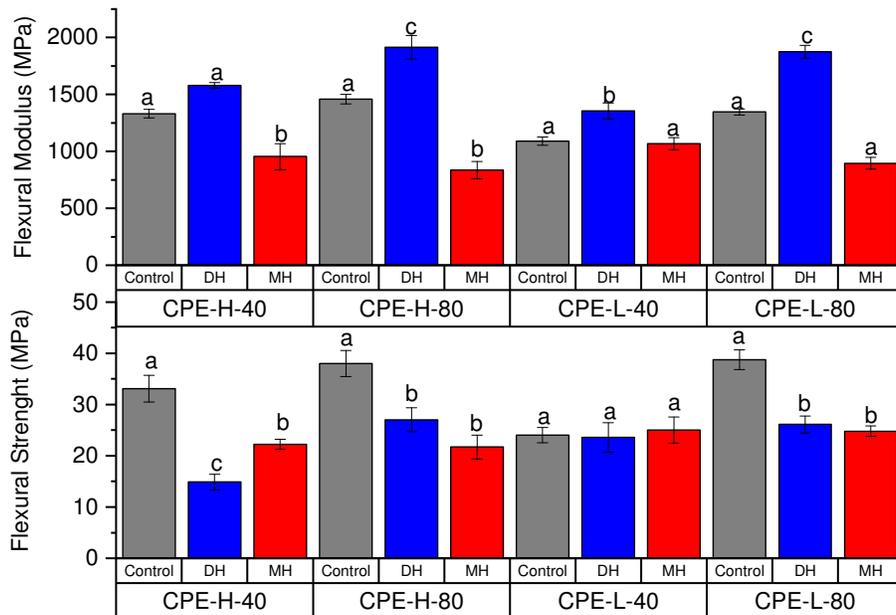


Figura V- 27. Cambio de los parámetros de flexión de probetas de CPE impresas por MEX luego de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

5.3.3.3 Resultados de la caracterización por ensayo de impacto Charpy

Se observa que las probetas CPE-L-80 tienen el valor más alto de resistencia al impacto Charpy (28,3 kJ/m²), ver Figura V- 28. Un resumen de los valores obtenidos en el ensayo de impacto Charpy se muestra en la Tabla V- 14.

En general el calor húmedo en general mantiene la resistencia al impacto del material ($p < 0,05$), a excepción de la muestra CPE-H-40-MH. El cambio en las propiedades de impacto de las probetas del material no es significativo, lo que concuerda con los resultados de los ensayos de flexión y tracción que indican que la ductilidad del material se mantiene.

El calor seco disminuye en general la resistencia al impacto de las probetas, a excepción de CPE-H-40-MH, en la cual se mantiene ($p < 0,05$). La disminución en la resistencia al impacto de las probetas esterilizadas por calor seco está de acuerdo con los resultados de las pruebas de tracción, en las cuales se concluye que el material se fragiliza.

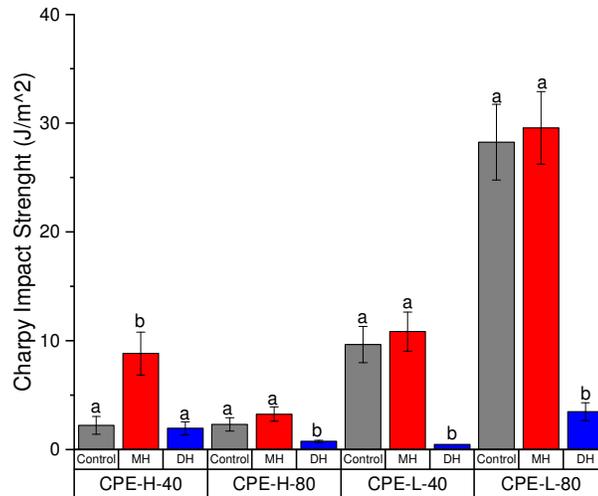


Figura V- 28. Resultados del ensayo de resistencia al impacto Charpy para muestra de CPE impreso por MEX con diferentes niveles de relleno (80%-40%).

5.3.3.4 Resultados de la caracterización por ensayo de Dureza Shore CPE

Como era de esperarse la dureza el CPE esterilizado por calor seco aumenta ($p < 0,05$), lo que confirma que el material se ha fragilizado (Figura V- 29). Por otro lado, la dureza Shore del material esterilizado por calor húmedo ha disminuido ($p < 0,05$), lo que está de acuerdo con su reducción en resistencia a la tracción y flexión. Un resumen de los valores obtenidos en el ensayo dureza Shore se muestra en la Tabla V- 14.

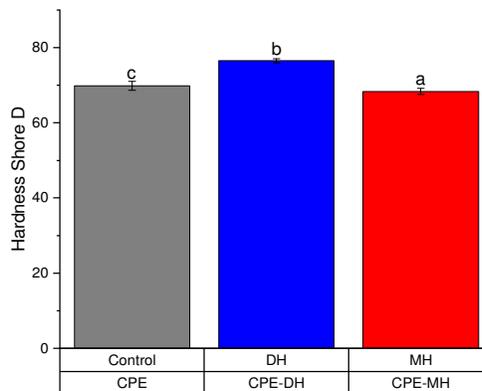


Figura V- 29. Resultados del ensayo de dureza Shore D para muestras de CPE impresas por MEX con diferentes niveles de relleno (80%-40%).

5.3.4 Resultados de caracterización térmica del CPE

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de DSC y TGA sobre el CPE impreso en 3D.

5.3.4.1 Resultados de caracterización del CPE por ensayos DSC

La Tabla V- 15 muestra los parámetros térmicos del CPE con diferentes procesos de esterilización, luego del ensayo de DSC. Al ser un material amorfo no se muestran picos de cristalización en frío, ni el pico de fusión, pero si el salto de la T_g (Figura V- 30). Para el CPE 3D impreso la temperatura de transición vítrea (T_g) es de 81,1 °C, lo cual es superior a los valores reportados por la literatura para el PETG [59], [60], esta variación se da tal vez porque este material para impresión tiene algún aditivo adicional que modifica esa temperatura para facilitar el proceso de impresión. También se muestra que el valor de T_g del filamento antes de la impresión es de 83,7°C.

Con la esterilización por calor seco, la temperatura de transición vítrea se incrementa hasta 88,9 °C, lo que tiene relación con su aumento en los módulos de elasticidad y flexión, lo que indica una menor movilidad de las cadenas poliméricas que puede ser causada por aumento de la reticulación del polímero. La esterilización por calor seco es una especie de recocido a 140°C por 4 horas, lo que reduce los vacíos internos y aumenta el módulo de elasticidad, pero el material reduce sus dimensiones bajo su propio peso. También los módulos de elasticidad y flexión pudieron haberse elevado debido a que hubo una mejor interdifusión entre capas de impresión [61][62].

Con la esterilización por calor húmedo T_g disminuye hasta 76,2°C (Fig. 26), los módulos de elasticidad y flexión correspondientes también disminuyen, lo que indica mayor movilidad de las cadenas poliméricas debido al efecto plastificante que ejerce el agua. Sin embargo, no se encuentran picos de absorción de agua.

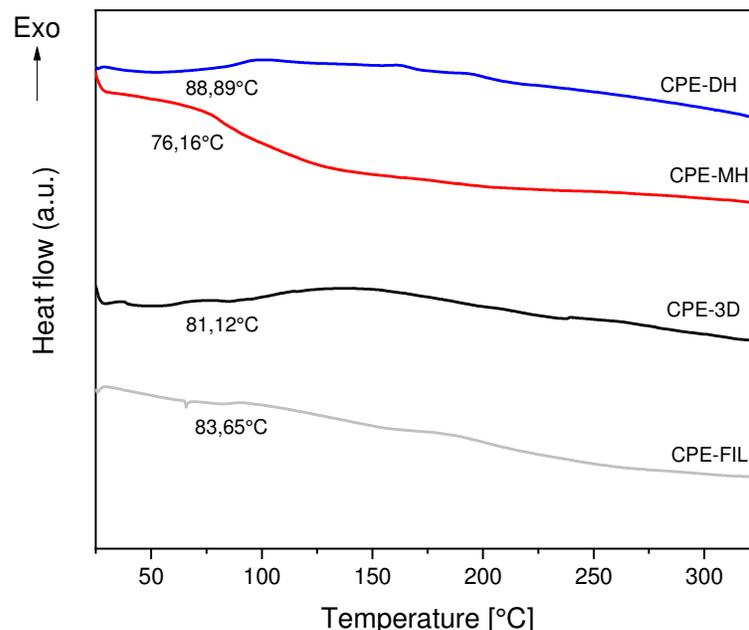


Figura V- 30. Comparación de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del filamento de CPE, CPE impreso en 3D, CPE esterilizado por calor seco y CPE esterilizado por calor húmedo.

Tabla V- 15. Parámetros térmicos principales del CPE impreso por MEX y CPE esterilizado con calor seco y húmedo.

Material	Parámetros DSC				Parámetros TGA			
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)	T_0 (°C) ^a	T_{max} (°C)	T_d (°C) ^b
CPE-FIL	83,7	-	-	-	-	406	439	>700
CPE-3D	81,1	-	-	-	-	396	429	>700
CPE-MH	76,2	-	-	-	-	408	443	>700
CPE-DH	89,0	-	-	-	-	407	444	>700

^a T_0 , calculado a una pérdida de masa del 5%.

^b T_d , calculado en una pérdida de masa del 95%.

5.3.4.2 Caracterización del CPE por TGA

Los termogramas de TGA y DTG para en CPE impreso en 3D y esterilizados por calor seco y calor húmedo se muestran en la Figura V- 31, en todos los casos se muestra un sólo paso de degradación. Las propiedades de degradación de las muestras se resumen en la Tabla V- 15. Se puede observar que la temperatura de inicio de la degradación T_0 para el CPE-3D es de 396°C, la degradación total se produce a más de 700°C, quedando a esta temperatura todavía un 10% de masa del material, la temperatura a la cual ocurre la velocidad máxima de degradación es de 429 °C. La T_0 para el filamento antes de la impresión es 406°C, $T_{máx}$ es 439 °C y la masa sobrante a los 700° es del 12%. Esto indica que antes del proceso de impresión el filamento esta más reticulado. Los valores encontrados difieren de los encontrados por otros estudios sobre PETG [63],[64] [65] posiblemente por el componente adicional que tiene el CPE. No se han encontrado estudios en la literatura sobre el material CPE.

En los ensayos sobre las probetas esterilizadas por calor húmedo, se puede ver que T_0 es más alta (408°C) en 12° y $T_{máx}$ es 443 °C, lo cual es mayor en 14°C al CPE-3D lo que indica una reticulación del material luego de la aplicación de calor. A 700°C todavía existe un 10% del material.

Para el proceso de esterilización por calor seco la $T_{máx}$ es mayor (444°C) en relación con el CPE-3D en cerca de 15°C, lo que indica una reticulación del material luego de la aplicación de calor. Al ser un material comercial no se conocen en detalle su composición química ni los aditivos empleados. Sin embargo, se observa que a 700°C el material aún no se ha degradado completamente, existe aún un 13% de residuo del material, indicando la presencia de otro componente en la formulación. En otros estudios realizados sobre PETG [66] se encuentra que al realizar recocidos a 140°C disminuye la temperatura de degradación, contrario a lo obtenido en este estudio.

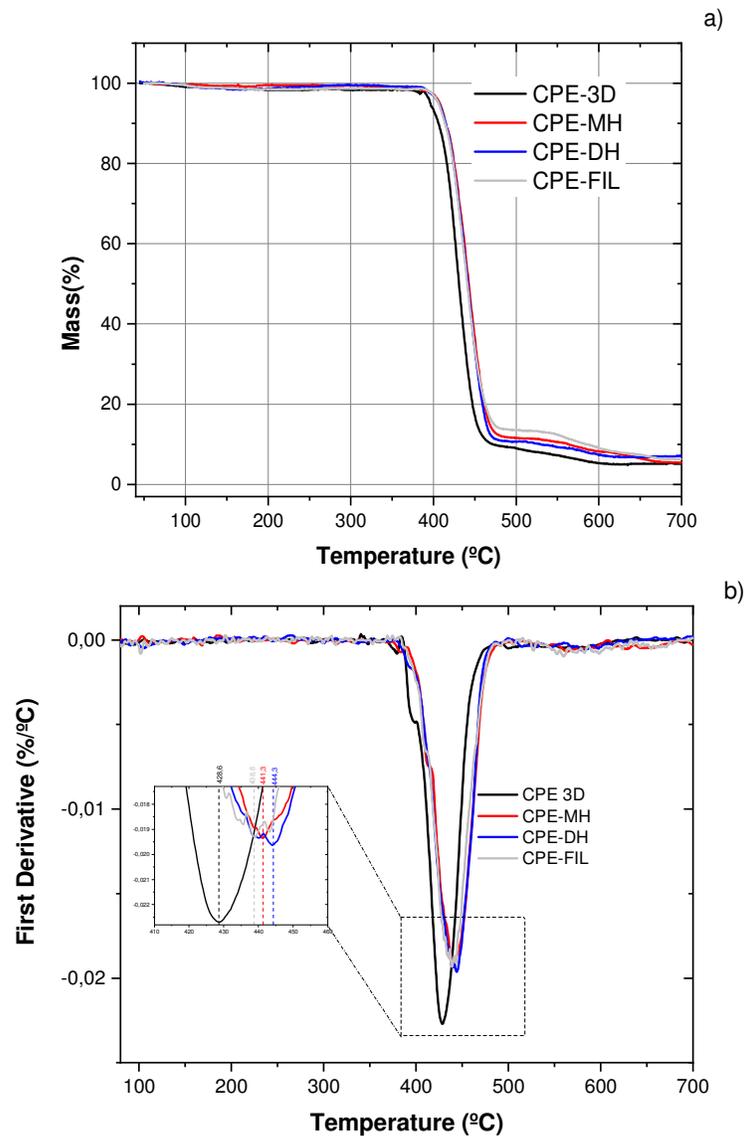


Figura V- 31. Degradación térmica del CPE impreso MEX y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH), (a) pérdida de peso TG y (b) primeras curvas derivadas DTG.

5.3.5 Resultados de caracterización termomecánica

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de DMA y TMA sobre el CPE impreso en 3D.

5.3.5.1 Resultados de la caracterización del CPE por DMA

Se presenta un resumen de las pruebas DMA para muestras esterilizadas y no esterilizadas con diferentes tipos de relleno (rectilínea y panel) y un porcentaje de relleno del 40% y 80%. Para las muestras impresas en 3D sin esterilizar (Figura V- 32a), las curvas muestran el comportamiento típico de un material amorfo. También se observa que las muestras con el 80% de relleno tienen el mayor módulo de almacenamiento G' , lo que concuerda con los resultados del módulo de elasticidad y flexión obtenidos en los ensayos mecánicos. La temperatura de transición vítrea (T_g) varía desde 94,8 (CPE-L-40) a 97,1 (CPE-H80) se obtuvo a través del análisis del factor de amortiguación ($\tan \delta$), ver Figura V-32b. La variación en T_g podría explicarse debido a que las muestras con mayor porcentaje de relleno son más rígidas. No se ha encontrado en la literatura estudios de DMA sobre este material.

En las muestras de CPE esterilizadas por calor seco hay un ligero aumento en T_g (desde 96,7 hasta 97,6 °C) en todos los casos (Tabla V- 16), esto se debe a que el proceso de calor seco crea un proceso de recocido aumentando su módulo de elasticidad y módulo de flexión, debido a una mayor reticulación del material [340]. Los resultados son consistentes con los ensayos mecánicos, en los cuales de forma general aumentaron el módulo de flexión y elasticidad del CPE-3D. A temperaturas mayores a 100°C la caída en G' es menos pronunciada que la curva del CPE-3D.

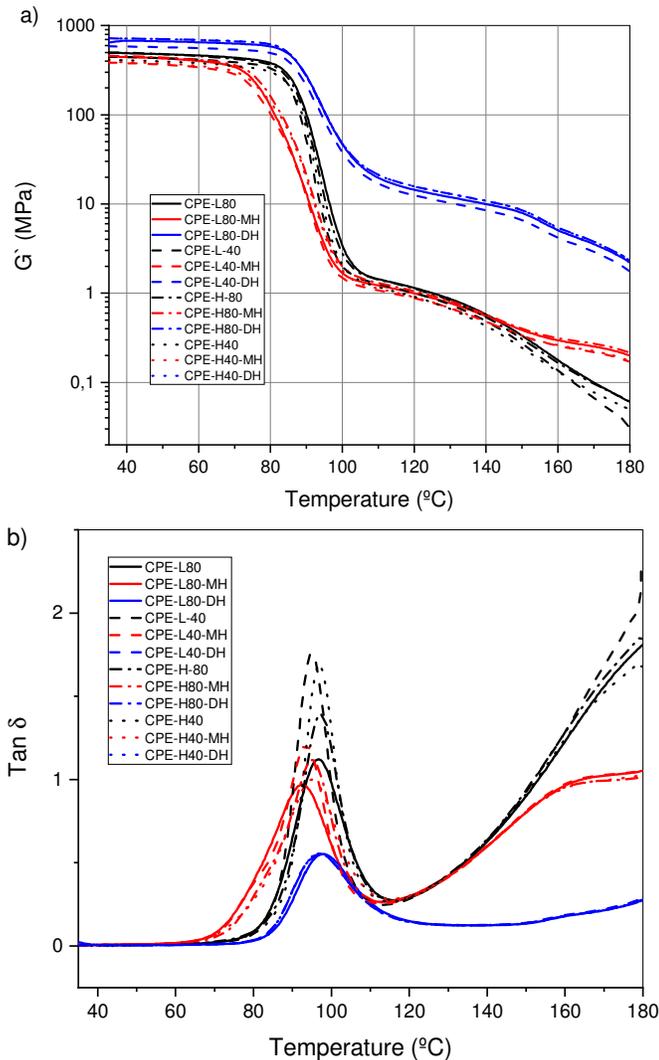


Figura V- 32. Curvas de Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguación ($\tan \delta$) de CPE impreso en 3D.

Cuando se esteriliza por calor de vapor, la T_g disminuye en relación con el material impreso, para todos los casos, lo cual se debe a los efectos plastificantes del agua en la estructura del material, que ayuda a una mayor movilidad de la cadena. Los resultados están en concordancia con la disminución en general del módulo de elasticidad y flexión encontrados en las pruebas mecánicas. A temperaturas mayores a 150°C la caída en G' es menos pronunciada que la curva del CPE-3D.

Tabla V- 16. Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110°C y temperatura de transición vítrea (T_g) del CPE impreso en 3D y muestras esterilizadas.

Tipo	G'at 40 °C (MPa)	G'at 110 °C (MPa)	T_g (°C)
CPE-L80	490	1,43	96,8
CPE-L80-MH	443	1,22	92,5
CPE-L80-DH	676	19,7	97,6
CPE-L40	445	1,26	94,8
CPE-L40-MH	380	1,07	93,7
CPE-L40-DH	583	16,9	96,7
CPE-H80	495	1,42	97,1
CPE-H80-MH	453	1,30	95,1
CPE-H80-DH	716	21,1	97,2
CPE-H40	407	1,17	96,9
CPE-H40-MH	389	1,13	95,4
CPE-H40-DH	569	17,1	97,2

5.3.5.2 Resultados de la caracterización por TMA del CPE

Luego de realizar las pruebas de TMA, se obtuvieron los datos de la temperatura de transición vítrea que se muestran en la Figura V- 17. En la Tabla V- 17, se resumen las propiedades obtenidas con el ensayo de TMA, CTE 1 y CTE 2 son los coeficientes de expansión térmica antes y después de T_g respectivamente. Se observa que la T_g es de 93,1 °C que el CTE antes de T_g es 68,46 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, el cual aumenta de forma drástica luego de esta temperatura, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas con el calor. Esto implica que el material sufrirá una deformación considerable cuando con los procesos de esterilización se supere la T_g . No se han encontrado estudios sobre el CTE de este material.

Se observa que el CPE luego de ser sometido al proceso de esterilización por calor seco, aumenta la T_g , lo que implica que el material se ha reticulado y es más rígido a causa del proceso de recocido, lo que está en concordancia con las pruebas mecánicas y el ensayo de DMA. También se aprecia que disminuye ligeramente el CTE antes de T_g .

Con el proceso de esterilización por calor húmedo el material disminuye su CTE antes de T_g y luego de esta temperatura el material ya no se expande con la misma rapidez que el CPE-3D, lo que implica que el material se ha reticulado. Se nota también un aumento de T_g con este método.

Tabla V- 17 Temperatura de transición de vítrea y coeficiente de expansión térmica para CPE después de la prueba de TMA en muestras impresas y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Tipo	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$
CPE 3D	87,0	68,46 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @80°C	16953 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @129°C
CPE -DH	93,1	67,78 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @70°C	-2989 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ 98@°C
CPE-MH	89,4	47,30 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @80°C	2339 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @105°C

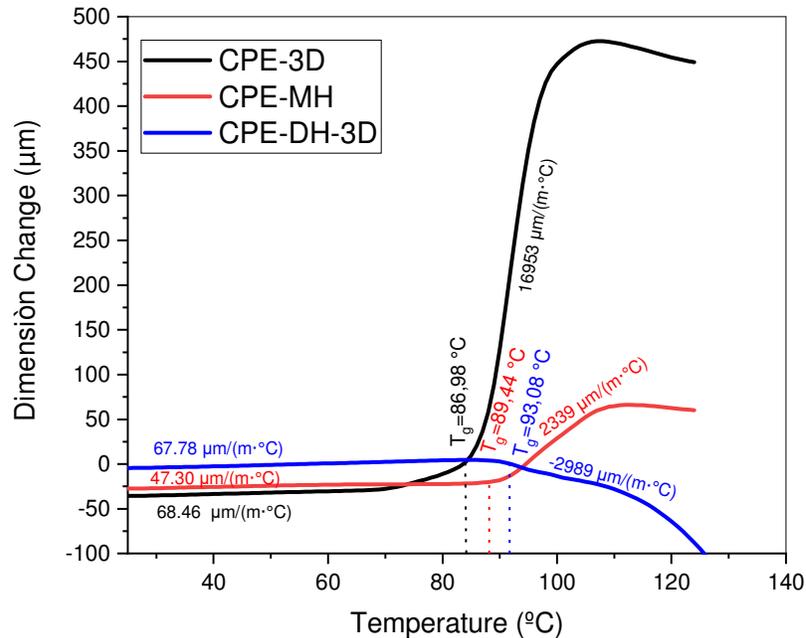


Figura V- 33. Curvas de análisis termo-mecánico (TMA) para el CPE impreso por MEX y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo, el cambio de dimensión (mm) significa la diferencia de tamaño en la muestra a temperatura T y a temperatura ambiente.

5.3.6 Resultados de caracterización óptica

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en estereomicroscopio y colorímetro sobre el CPE impreso en 3D.

5.3.6.1 Caracterización óptica del CPE por estereomicroscopio

En la Figura V- 33 se presentan las fotografías tomadas de la superficie de fractura de las probetas de CPE luego del ensayo Charpy. El CPE usado en esta investigación es un material translúcido con color azul. Las Figura V- 33A1 a A4 muestran el CPE si esterilizar, se presenta una fractura dúctil (a), se puede observar en todos los casos buena adhesión de las capas e hilos de impresión (b), y los hilos de filamento impreso no presentan ningún tipo de fusión parcial.

Hay fusión parcial de filamentos (c) para muestras esterilizadas por calor húmedo (Figura V- 33B1 a B4), la fusión de los hilos en algunos casos llega a tocar la capa subsiguiente de impresión. Se muestran cambios en la apariencia como el apareamiento de neblina, la cual es causada por la dispersión de la luz, la cual podría ocurrir por aumento de la cristalinidad, separación de fases de mezclas, presencia de contaminantes, partículas de gel y/o dispersión de pigmentos [68]. No se observa separación de las capas impresas o hilos de impresión (b) y se nota fractura dúctil con residuos de plástico deformado en la superficie de rotura (a). En (d) se observa que el vapor y calor han generado una especie de burbujas en el interior del material impreso, lo que deforma la probeta.

La fusión parcial entre filamentos (c) también se muestra después de ser esterilizada por calor seco (Figura V- 33C1 a C4). Sin embargo, la fusión parcial de los filamentos ha ocasionado que estos se suelden de mejor forma (b), lo que podría aumentar el módulo y la resistencia de la probeta, la fusión de los filamentos se nota mejor en las probetas con el 40% de densidad de relleno (CPE-H-40 y CPE-L-40). Se

pierde la translucidez del material por la generación de una neblina. La fractura es dúctil, en la cual se muestra residuos de plástico deformado (a). No se encuentran vacíos adicionales o burbujas en el interior.

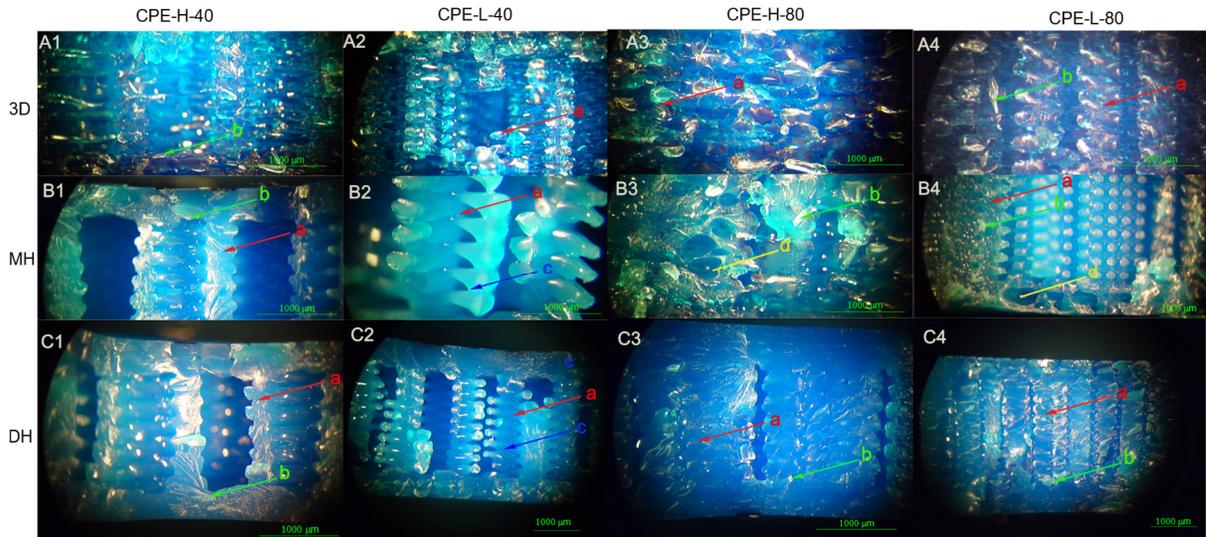


Figura V- 34. Imágenes ópticas típicas de CPE impreso después de sufrir una fractura con la prueba Charpy. A1-A4) Sección transversal de las muestras CPE-sin esterilizar, B1-B4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, C1-C4) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

5.3.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro para CPE

En la Tabla V-18 se pueden observar los resultados de las pruebas de color ($L^*a^*b^*$) de las piezas impresas y esterilizadas de CPE. Las piezas impresas de CPE tienen un color azul translúcido, con un valor de L^* igual a 31,5, al esterilizar estas muestras por calor húmedo su claridad aumenta ($L^*=51,0$) y hay una disminución en b^* hasta -34,8, hacia un azul más claro. Se observa a simple vista un aspecto turbio o brumoso, causado por la dispersión de la luz debido a la larga exposición al calor húmedo [68]. Por su parte, la coordenada a^* varía desde -5,1, hasta -22,7, lo que indica un cambio de color hacia el verde. ΔE aumenta hasta 27,3, lo que indica que el cambio de color puede ser apreciado a simple vista.

En el caso de la esterilización por calor seco, las muestras se aclaran hasta alcanzar un valor de L^* igual a 34,9. El cambio en ΔE es de 5,32, lo que a simple vista se ve como un azul más claro. Las muestras a simple vista ya no son translúcidas. No hay un cambio significativo ($p>0,05$) en la escala verde-rojo (a^*). Hay un aumento ($p<0,05$) en la escala b^* hacia el amarillo (31,5) que indicaría una degradación del material. Se observa a simple vista que esta muestra ya no es transparente.

Tabla V-18. Índices de color (L^* , a^* , b^*) de las piezas impresas en 3D hechas de CPE, después y antes del proceso de esterilización por calor seco (DH) y el calor húmedo (MH)

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
CPE-DH	34,9±0,01 ^c	-5,1±0,05 ^a	-31,5±0,02 ^c	5,32±0,02 ^c	-222,2±0,24 ^e
CPE-MH	51,0±0,01 ^b	-22,7±0,01 ^b	-34,8±0,01 ^b	27,3±0,03 ^b	-201,69±0,07 ^d
CPE-3D	31,5±0,01 ^a	-5,1±0,03 ^a	-27,4±0,02 ^a	0 ^a	-201,8±0,29 ^d

^{a-e} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

Además, los valores del índice de amarillez (YI) y la diferencia total de color (ΔE) de las muestras estudiadas se muestran en la Figura V- 35. El YI aumentó en aquellos materiales en la muestra esterilizada por calor seco. Todos los valores de ΔE muestran una diferencia de más de dos unidades, por lo tanto, el cambio de color es apreciable para el ojo humano [69], [70]. Se determinaron diferencias significativas en ΔE ($p < 0,05$) entre todas las muestras estudiadas.

Figura V- 35. Diferencias totales de color (ΔE) así como cambios en el índice de amarillez (YI) del CPE. ^{a-e} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos de esterilización ($p < 0,05$).

5.3.7 Resultados de caracterización por FTIR del CPE

CPE es un PETG modificado por lo que se encuentran la mayoría de los grupos funcionales de PETG. (Figura V- 36). Se presenta a 872 y 1502 cm^{-1} una flexión fuera de plano del grupo del anillo de CH [71]. A 1714 cm^{-1} se muestra el estiramiento de C=O de los grupos ésteres, y se representa a 724 cm^{-1} la deformación fuera del plano de C-H de dos sustituyentes carbonilo en el anillo aromático [55], [72][73]. El pico a 1406 cm^{-1} se atribuye a la banda de deformación de $-\text{CH}_2$. Un grupo de fenol se encuentra a 1244 cm^{-1} lo cual está dado por un estiramiento de los grupos C(O)-O [74]. Las vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas de C-H se detectaron en 2854 y 2924 cm^{-1} , respectivamente, lo que se debe a la presencia de grupos metilo en la estructura de este polímero [75][76]. Por otra parte, el pico de estiramiento C-H del anillo de ciclohexileno se encontró a 960 cm^{-1} [77]. En 1016 cm^{-1} se presenta una flexión en plano del anillo de C-H. La banda a 1458 cm^{-1} corresponde a flexión de CH_2 , el estiramiento de C-O se muestra a 1094 cm^{-1} [78].

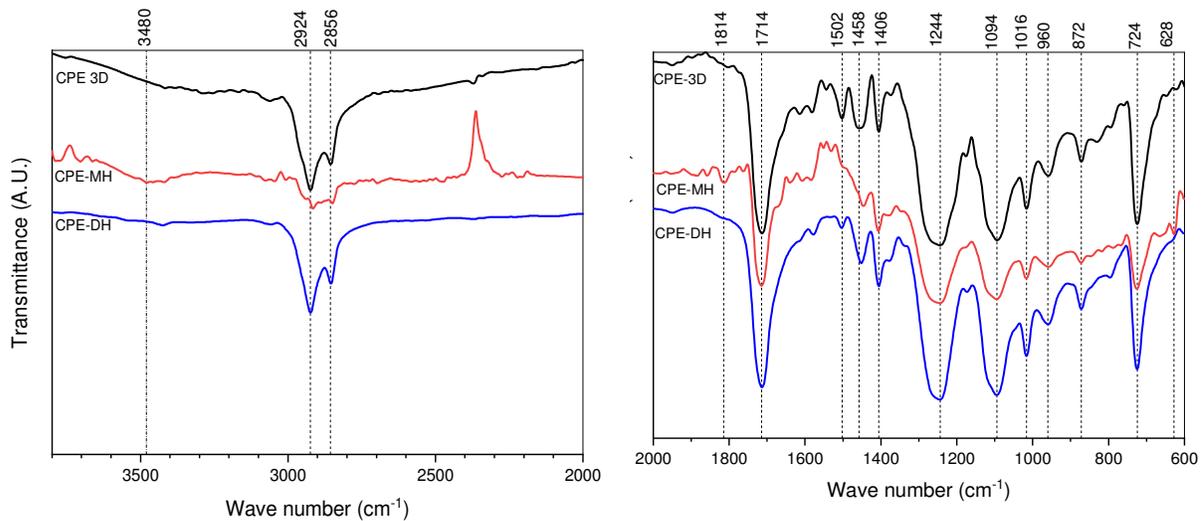


Figura V- 36. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier de CPE impreso por MEX y esterilizado por calor seco y por calor húmedo.

En la esterilización por calor húmedo se encuentra un pico de 3480 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento del enlace H del grupo funcional $-\text{OH}$, se observa también disminución en la banda de carbonilo (1714 cm^{-1}) como resultado de la degradación del éster [79][80]. Aparece un pico en 1814 cm^{-1} correspondiente a estiramiento del grupo carbonilo [81]. A 1640 cm^{-1} aparece un pico el cual es característica del estiramiento de los grupos carboxilatos, lo que indica que se formó algo de sal de ácido carboxílico en las muestras expuestas al proceso de esterilización por calor húmedo [82]. El pico de 2924 cm^{-1} se movió a 2916 cm^{-1} , el pico de 1454 cm^{-1} a 1446 cm^{-1} y el pico de 960 cm^{-1} a 958 cm^{-1} , lo que indicaría una disminución en la fuerza de enlace. El pico de 724 cm^{-1} se mueve a 726 cm^{-1} .

Se muestran diferencias mínimas entre el CPE impreso y el CPE esterilizado por calor seco. El pico de 2856 a 2854 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas, que indica disminución de la fuerza de enlace. El pico en 1502 cm^{-1} es más pequeño.

5.3.8 Conclusiones referentes a los efectos de los procesos de esterilización sobre el CPE

1. EL CPE luego del proceso de esterilización por calor seco se fragiliza al disminuir su resistencia a la tracción, y aumenta en general su módulo de elasticidad, flexión y almacenamiento disminuyendo su elongación a la rotura. Dimensionalmente no va a mantener la exactitud requerida, ya que luego de la temperatura de transición vítrea su coeficiente de expansión térmica es grande. No se observan cambios químicos significativos. Se podría usar este material si la aplicación médica no va a requerir exactitud dimensional y exigencias mecánicas, como podría ser en el caso de herramientas utilizadas durante la intervención médica como guías de cirugía.

2. No se recomienda el uso del CPE para esterilización por calor húmedo ya que sus propiedades mecánicas disminuyen, aunque el material mantiene su ductilidad. En ciertas probetas se observó la presencia de burbujas, pero en menor medida que el PETG-CF, existe degradación del material, ya que se presentan varios cambios químicos y en la translucidez del material.



Capítulo 6

6. Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre PLA más hidroxiapatita

En este capítulo se hace una introducción a las propiedades del PLA, la hidroxiapatita y el compuesto de los dos materiales, luego se describen los efectos de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco sobre una mezcla de PLA más hidroxiapatita impresa en 3D por MEX. Se presentan y se discuten los resultados de los ensayos mecánicos, térmicos, termomecánicos, ópticos y químicos.

6.1 INTRODUCCIÓN

6.1.1 Propiedades del PLA

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el PLA, utilizado en aplicaciones médicas y en la mayoría de las aplicaciones generales, es un poliéster biodegradable obtenido a partir de recursos renovables como el maíz. Se caracteriza por ser transparente y rígido; y tener una alta estabilidad mecánica y una resistencia a la tracción relativamente buena, como el policarbonato (PC). Además, tiene propiedades de brillo, claridad y barrera. En su proceso de fabricación, se generan menos gases de efecto invernadero que en el proceso de producción de termoplásticos básicos. Sus limitaciones se encuentran en su baja resistencia al impacto, por lo que requiere un elastómero o plastificante para algunas aplicaciones prácticas; su baja temperatura máxima de servicio y baja temperatura de deflexión de calor. Una de las ventajas, sin embargo, es su alta permeabilidad al agua. El PLA se utiliza generalmente como material de embalaje, aunque su precio es más alto que otros polímeros de embalaje y productos básicos. Se utiliza como película de envasado biodegradable para mangas de plástico, envases de alimentos, botellas, vasos de bebidas frías, etc. Para su producción, el PLA parte de un monómero de ácido láctico producido a partir de azúcar (dextrosa) derivado del origen del almidón vegetal, típicamente maíz, pero también remolacha azucarera, trigo y caña de azúcar. Su estructura química se muestra en la Figura VI-1.

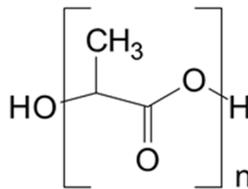


Figura VI- 1 . Unidades estructurales químicas del PLA

El PLA es el material más utilizado para el proceso de impresión MEX [356], [357]. Es un material ampliamente utilizado en procesos de impresión 3D, debido a su baja temperatura de transición vítrea (55°C-60°C), bajo punto de fusión (175°C) y no requiere una alta temperatura (45°C-60°C) en el lecho de impresión [46] La temperatura de trabajo para la impresión debe establecerse entre 195 °C y 220 °C, con una temperatura máxima del lecho de 60 °C, dependiendo del tipo de filamento. El filamento PLA para impresión 3D está disponible en una amplia variedad de colores, existen marcas comerciales que utilizan partículas cerámicas y maderas de refuerzo, además compatibles con la mayoría de las impresoras 3D [358].

6.1.2 Propiedades de la hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es un trifosfato de calcio usado como material del andamio de implantes para el metabolismo del hueso y la regeneración del cartílago [9]. El metabolismo óseo implica la resorción del hueso existente por osteoclastia. El polvo de HA se utiliza como material de relleno para la posterior formación de un nuevo hueso. La ingeniería tisular requiere un andamiaje capaz de soportar las propiedades funcionales de las células osteogénicas [359]. El fosfato de calcio proporciona al hueso una alta resistencia a la compresión, pero es relativamente frágil; además, es termodinámicamente estable al pH del cuerpo, muy cerca de la composición química, y es parte del aumento de la matriz ósea a través de la osteointegración [360]. Su estructura química se muestra en la Figura VI- 2.

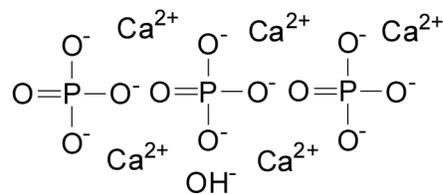


Figura VI- 2 . Unidades estructurales químicas de la hidroxiapatita.

Los compuestos de PLA con HA se utilizan, por ejemplo, para implantes estimulantes del crecimiento del tejido óseo [43], [361] debido a sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y biorreabsorbibilidad. Cuanto mayor sea la cantidad de HA, se considera que la mezcla PLA-HA aumenta la estabilidad dimensional del PLA [362]. La mezcla de PLA e hidroxiapatita puede verse afectada por cargas térmicas y mecánicas de tal manera que no se puede utilizar en aplicaciones médicas.

6.1.3 Material compuesto de PLA más hidroxiapatita.

Se usan los biocerámicos y los biopolímeros ampliamente en el campo de la ingeniería de tejidos, por ejemplo, para la regeneración de los huesos [363][364]. La fabricación de materiales híbridos que combinan la resistencia y rigidez de los inorgánicos con la tenacidad y reabsorbibilidad de los compuestos orgánicos es una buena manera de crear materiales considerados para la ingeniería de tejidos.

Debido a la excelente biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad [364], la hidroxiapatita (HA) se ha añadido a la matriz de PLA para mejorar su biocompatibilidad [23], también se tiene la ventaja de que la HA aumenta la rigidez de las matrices de polímero biocompatibles que se requieren en el cuerpo para soportar las cargas del sistema musculoesquelético [365]. Actualmente, se usa el PLA sin cargas en ortopedia para dispositivos implantables que soporten bajas cargas mecánicas, tales como tornillos y placas [366], y para fijar fragmentos de hueso fracturados [367]. Se ha demostrado que el uso de HA como relleno de matriz PLA no solo mejora las propiedades bioactivas del compuesto, sino que también aumenta sus características de hidrofiliidad y resistencia [16].

Se ha usado el compuesto PLA-HA con los procesos de extrusión e inyección para andamios para aplicaciones biomédicas [17]. También se han realizado estudios del compuesto fabricado en impresión 3D por MEX [18], en los cuales se ha estudiado sus propiedades mecánicas como flexión [19], rigidez y elasticidad [370] y su uso como andamio [21]. Sin embargo, no se han realizado estudios de los efectos de la esterilización por calor húmedo y seco sobre este material impreso por MEX, el cual podría implantarse en el cuerpo. Considerando que otros procesos de esterilización, como por ejemplo la esterilización por óxido de etileno, dejaría residuos que son cancerígenos sobre la superficie y en el interior de material [372], el cual es poroso, debido a los patrones de impresión con menos del 100% de relleno.

Con respecto al proceso de impresión 3D por MEX del compuesto PLA-HA, se ha observado problemas de taponamiento de la boquilla de impresión, por lo cual deben usarse boquillas de más de 0.4mm [373]. Además, la hidroxiapatita es un cerámico abrasivo que desgasta rápidamente la superficie de la boquilla de latón que generalmente se usa en el proceso de MEX, por lo que se recomienda el uso de boquillas más resistentes a la abrasión como el acero inoxidable y rubí [374].

6.1.4 Nomenclatura de las muestras de PLA más hidroxiapatita

En la Tabla VI- 1 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de PLA más hidroxiapatita (PLA-HA) a lo largo de esta investigación.

Tabla VI- 1 Nomenclatura de las muestras PLA más hidroxiapatita impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco

Nombre de la muestra	Material	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PLA-HA	Ácido	Sin esterilizar	Lineal	80
PLA-HA-DH	poliláctico	Calor seco	lineal	80
PLA-HA-MH	más hidroxiapatita	Calor húmedo	Lineal	80

6.2 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL PLA-HA

Se presentan los resultados de los ensayos de tracción, flexión, energía de impacto Charpy y dureza Shore sobre las muestras sin esterilizar de PLA-HA y sobre las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco. Un resumen de las propiedades mecánicas del PLA-HA se presentan en la Tabla VI- 2.

Tabla VI- 2.1 mecánicas del PLA-HA impresas en 3D con diferentes densidades de relleno, tipo de relleno y procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de elasticidad MPa	Resistencia Tracción Máx. MPa	Elongación a la rotura %	Resistencia a la flexión MPa	Módulo de flexión MPa	Resistencia al impacto Charpy kJ/m ²	Dureza Shore (D)
PLA-HA	1053±24,7 ^a	11,4±1,1 ^c	5,63±0,5 ^c	1130±226 ^a	18,9±3,9 ^a	13,8±1,3 ^a	72,1±0,6 ^b
PLA-HA-MH	1209±19,2 ^b	7,66±1,0 ^d	0,76±0,1 ^d	1515±295 ^a	17,0±3,3 ^a	16,0±0,6 ^a	73,3±0,7 ^b
PLA-HA-DH	1635±34,8 ^c	11,2±0,67 ^c	0,75±0,1 ^d	635,0±42,8 ^b	16,3±3,1 ^a	15,4±0,5 ^a	75,5±0,3 ^d

MH= Calor Húmedo; DH=Calor seco. ^{a-e} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.*

6.2.1 Efectos del calor húmedo sobre las propiedades de mecánicas PLA-HA

Se observa que el módulo de elasticidad del PLA con hidroxiapatita esterilizado por calor húmedo aumenta en 14% (1209 MPa) en relación con el PLA-HA impreso por MEX ($p < 0,05$), el porcentaje de alargamiento se reduce del 5,63% al 0,76%, equivalente a una reducción del 86,50% (Figura VI- 3), esto se debe al aumento de cerámico (hidroxiapatita) del compuesto. La resistencia a la tracción se reduce hasta 7,66 MPa, lo cual puede ser porque las capas de impresión se separaron por el calor, debido a la mala interfaz y la adhesión entre PLA y la HA que es esencial para la transferencia de carga [25, 26], otra causa puede ser el resultado de que el contenido de HA, que tiene menos resistencia a la tracción y disminuye la resistencia de la mezcla [377].

En la Figura VI- 4 se puede observar que el cambio en el módulo de flexión ni en la resistencia a la flexión son significativas ($p < 0,05$). La dureza Shore del PLA-HA es de 72,1 Shore D y su resistencia al impacto es de 13,8 kJ/m², tanto la dureza Shore (Figura VI- 5b), como la resistencia al impacto Charpy (Figura VI- 5a) se mantienen con este proceso ($p > 0,05$). Los resultados indican una pérdida de ductilidad y fragilización del material, lo que puede darse por la cristalización del material y separación de las capas de impresión [28]. También la HA actúa como un concentrador de esfuerzo de la matriz de PLA, haciendo que esta se fragilice [29].

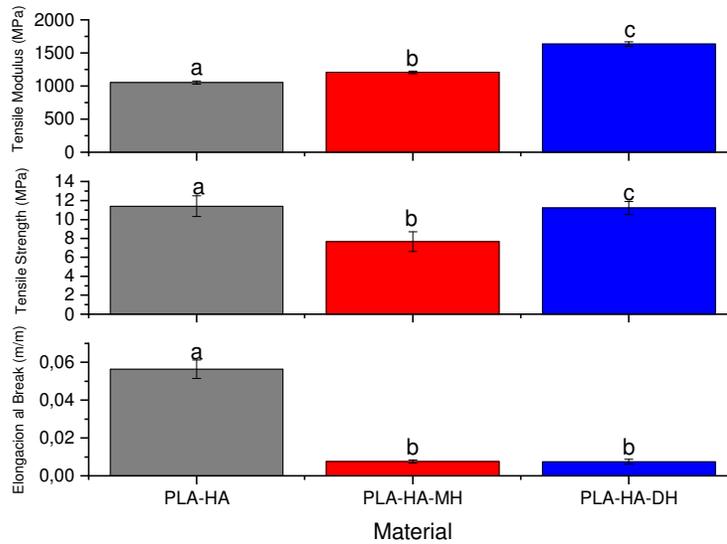


Figura VI- 3. Comparación de propiedades a tracción de PLA-HA impresas de MEX esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

6.2.2 Efectos del calor seco sobre las propiedades mecánicas del PLA-HA

Con el proceso de esterilización por calor seco, el módulo de elasticidad aumenta en un 55% hasta 1635 MPa ($p < 0,05$). La resistencia a la tracción disminuye ($p < 0,05$) hasta 7.66 MPa. El porcentaje de alargamiento se reduce del 5,63% al 0,75%, lo que equivale a una reducción del 86,60%. El módulo de flexión disminuye el 44% desde 1130 MPa (PLA-HA) hasta 635,02 MPa ($p < 0,05$). Por otro lado, la resistencia a la flexión sigue siendo estadísticamente la misma ($p > 0,05$), ver Figura VI- 4. El proceso de recocido incrementa el módulo de la mezcla de PLA-HA, lo que se confirma con otros estudios [30].

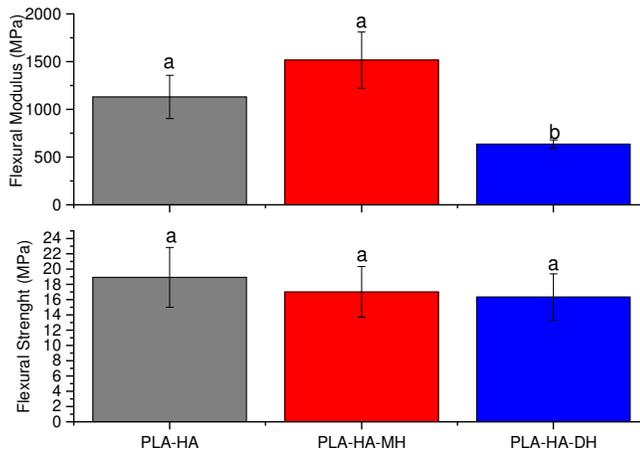


Figura VI- 4. Resistencia y módulo de flexión del PLA-HA antes y después de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

La resistencia al impacto no cambia ($p > 0,05$) ver la Figura VI- 5a. En la Figura VI- 5b se puede observar que la dureza Shore aumenta ($p < 0,05$), lo que concuerda con su aumento de la resistencia a la tracción. Todos los resultados de las pruebas mecánicas indican una disminución en la ductilidad y la fragilización del material, lo cual puede darse por efecto conjunto de la separación de las capas contiguas del material y cristalización del PLA y separación en la interfase de contacto entre el PLA y la hidroxiapatita, lo cual es esencial para la transferencia de carga [31].

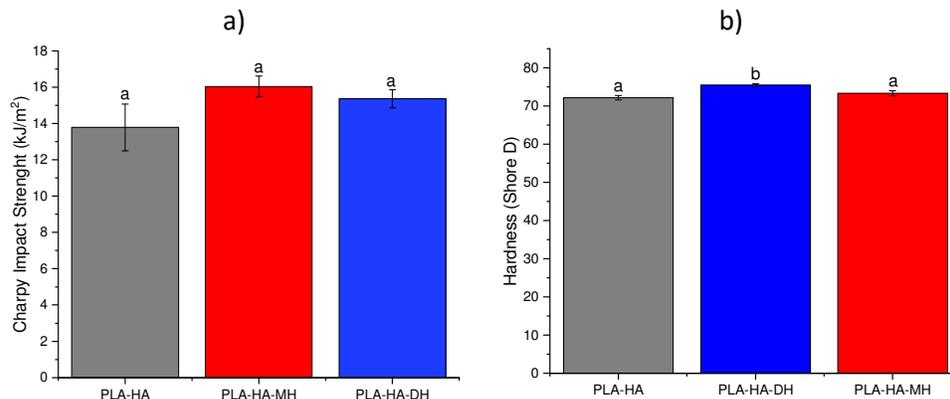


Figura VI- 5. a) Resistencia al impacto Charpy y b) dureza Shore D para muestras de PLA y PLA-HA impresas por MEX

6.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PLA-HA

Se realizó la caracterización térmica sobre el filamento para impresión (PLA-HA-FIL), el material impreso sin esterilizar, como muestra de control (PLA-HA-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PLA-HA-MH) y calor seco (PLA-HA-DH).

6.3.1 Caracterización por DSC del PLA-HA

La Tabla VI- 3 muestra los parámetros térmicos del PLA-HA obtenidos por el ensayo de DSC con diferentes procesos de esterilización. Se caracterizó también por DSC el filamento antes de la impresión (PLA-HA-FIL), para ver sus diferencias con la muestra de control impresa por MEX sin esterilizar (PLA-HA-3D). La temperatura de fusión (T_m) del PLA-HA-3D es de 169,3 °C, la cual es inferior a la del filamento (173,3 °C). La cristalinidad del filamento es de 30,7%. El proceso de impresión 3D no afecta a la cristalinidad del PLA-HA, la cristalinidad aumenta ligeramente al 31.5 %. la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA-HA-3D es de 59,8 °C. Se observan picos de cristalización en frío tanto en el PLA-HA-3D y el PLA-HA-FIL (Figura VI- 6).

La temperatura de transición vítrea cambia ligeramente con el proceso de esterilización por calor húmedo, para el PLA-HA-MH la temperatura de transición vítrea (T_g) es 59,4 °C, aquí se produce un fenómeno sobrepuesto, la presencia de 5% de hidroxiapatita aumenta el porcentaje de cristalinidad del PLA-HA, debido a la formación de núcleos de cristalización durante el proceso lento de enfriamiento luego de la esterilización [32]. Sin embargo, el vapor de agua y la presencia del relleno hidrofílico de hidroxiapatita pudieron haber causado hidrólisis, contribuyendo a un proceso de plastificación, conformando oligómero de ácido láctico. El proceso de esterilización por calor húmedo aumenta la cristalinidad del PLA-HA-MH hasta el 38,3%. Este cambio explica el aumento del módulo de tracción del material. La T_m disminuye hasta 162.7°C, lo que indica que la cadena polimérica está menos reticulada. No se observan picos de cristalización en frío, los cuales fueron eliminados durante el proceso de enfriamiento lento luego del proceso de esterilización.

Con el proceso de calor seco el T_g aumenta hasta 63,4°C, superior en 4°C a la muestra de control y T_m aumenta hasta 178,9 °C, lo que es mayor en 9,6°C. Este cambio confirma el aumento de la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y dureza y PLA-HA-DH. Se distingue una disminución en la cristalinidad a 26,3%. No se observan picos de cristalización en frío.

Tabla VI- 3.2 térmicos principales del PLA y PLA-HA impresos por MEX y esterilizados con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Material	Parámetros DSC					
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	X_c (%)
PLA-HA-FIL	58,3	92,8	173,3	-51,0	23,9	30,7
PLA-HA-3D	59,8	90,9	169,3	-49,6	21,8	31,5
PLA-HA-MH	59,4	-	162,7	-33,8	-	38,3
PLA-HA-DH	63,4	-	178,9	-23,77	-	26,3

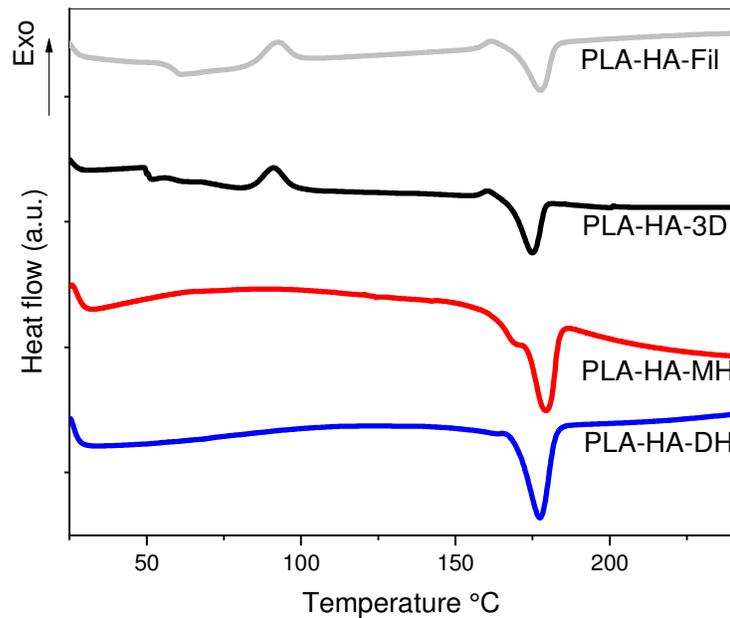


Figura VI- 6. Comparación de las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA-HA y filamento de PLA-HA, sin esterilizar y esterilizado con calor húmedo y calor seco.

6.3.2 Caracterización del PLA-HA por TGA

Los termogramas de TGA y DTG (primera derivada respecto a la temperatura) para el PLA-HA-3D y esterilizado por calor seco y calor húmedo se muestran en la Figura VI- 7. La degradación del material se produce en un solo paso, el PLA-HA-3D es el primero que empieza a perder masa. A la temperatura máxima a la que se realizó el ensayo (700°C) aún queda 11% de masa del material, lo que indica que la hidroxiapatita no se ha degradado, la hidroxiapatita se degrada a temperaturas superiores a 900°C [33]. La temperatura de inicio de degradación (T_0) para el filamento (PLA-HA-FIL) es de 345°C, a 700°C aún queda 7% de masa. La temperatura degradación máxima ($T_{m\acute{a}x}$), tomada en el pico de la curva DTG, indica que para el PLA-HA-3D es de 380,7°C y para el PLA-HA-FIL es de 382,8°C, ver Tabla VI- 4.

Se puede ver que T_0 , y $T_{m\acute{a}x}$ son más altas para el proceso por calor húmedo en relación con la temperatura de degradación del material impreso, lo que indica una estabilidad térmica mayor, lo que indicaría una reticulación dada por el calor húmedo. A 700°C falta por degradar el 8% de la masa, que corresponde a residuos de PLA e hidroxiapatita.

En la esterilización por calor T_0 es de 345°C , T_d es mayor a 700°C y $T_{m\acute{a}x}$ es $383,0$, las cuales son mayores que las correspondientes del PLA-HA-3D, lo que indica que el material tiene una mayor estabilidad térmica luego del proceso de calor seco. Un residuo del 7% de la masa queda al final del experimento (700°C).

Otros investigadores [34] han encontrado, que el PLA-HA es menos estable a la temperatura en comparación con el PLA puro, debido al proceso de hidrólisis. Sin embargo, los resultados del capítulo anterior (ver Tabla V- 19), indican que, para el filamento de PLA, la T_0 del PLA-3D inicia a $335,5^{\circ}\text{C}$, menor a lo que se obtuvo en esta investigación. La HA es un compuesto inorgánico hidrofílico y su tendencia a ganar humedad puede afectar al PLA ya que este es un tipo de poliéster altamente sensitivo a la hidrólisis. La escisión de las moléculas de la cadena del PLA lleva a la formación de oligómeros de ácido láctico que ofrecen menos estabilidad térmica a altas temperaturas que cadenas largas de PLA y que por consiguiente degradan a menor temperatura.

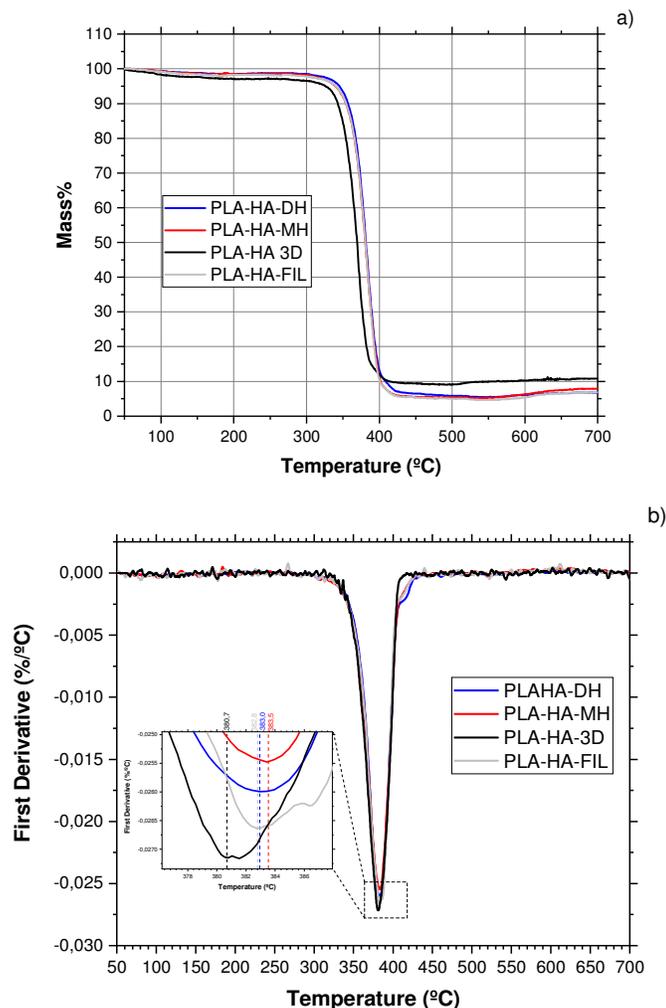


Figura VI- 7. Degradación térmica de PLA-HA impreso por MEX, esterilizado por calor seco (DH) y calor húmedo (MH) (a) pérdida de peso TG y (b) curvas DTG.

Tabla VI- 4. Parámetros térmicos del ensayo de TGA del PL-HA impreso por MEX y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Material	Parámetros TGA		
	T_0 (°C) ^a	$T_{máx}$	T_d (°C) ^b
PLA-HA-FIL	345,0	382,8	>700
PLA-HA-3D	326,0	380,7	>700
PLA-HA-MH	339,5	383,5	>700
PLA-HA-DH	345,0	383,0	>700

^a T_0 , calculado en una pérdida de masa del 5%.

^b T_d , calculado en una pérdida de masa del 95%.

6.4 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DEL PLA-HA

Para caracterizar termo-mecánicamente al PLA-HA se realizaron los ensayos de DMA y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

6.4.1 Caracterización del PLA-HA por DMA.

En referencia al comportamiento termo-mecánico, en la Figura VI- 8a se muestra un gráfico comparativo de G' como función de la temperatura para la muestra de control (PLA-HA) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PLA-HA-M) y calor seco (PLA-HA-DH). Se observa que el módulo de almacenamiento (G') disminuye con el aumento de la temperatura, debido al aumento de la movilidad de la cadena de polímeros, esto sucede para todos los materiales estudiados. La temperatura de transición vítrea T_g se obtuvo mediante el pico de la curva del factor amortiguación ($\tan \delta$). La Tabla VI- 5 presenta un resumen de las pruebas DMA para muestras esterilizadas y no esterilizadas.

Los valores G' obtenidos para todas las piezas impresas 3D son inferiores a los valores obtenidos para otros estudios de la mezcla PLA-HA, esto debido al menor llenado y adhesión de las capas impresas en 3D [35]. Sin embargo, inicialmente, en el rango de 25-35°C, G' es mayor para el PLA-HA, en relación con las muestras esterilizadas por calor seco. Luego de T_g (64,8 °C) el valor de G' disminuye drásticamente y aparece una recuperación a los 75°C debido a la cristalización en frío, incrementando la rigidez, lo que concuerda con los resultados de DSC. En lo referente a los valores T_g se encuentran diferencias con los valores obtenidos por DSC, las cuales se puede atribuir a las diferentes tasas de calentamiento y a las diferentes dimensiones de la muestra utilizadas en los dos métodos [36].

En las muestras PLA-HA esterilizadas por calor húmedo, el valor de G' es mayor que PLA-HA-3D, lo que está de acuerdo con lo obtenido en las pruebas mecánicas relacionadas con la rigidez como es el módulo de elasticidad. Igualmente hay un aumento en T_g hasta 68,7 °C. No se nota la recuperación del módulo de almacenamiento, lo que indica que no existe un proceso de cristalización en frío, ya que el material ha cristalizado completamente durante el proceso de esterilización. También se observa que la caída en G' es menos pronunciadas que para PLA-HA-3D. Se puede atribuir el valor más alto de G' debido al aumento de la cristalinidad del material, más los efectos de la hidrólisis que ayuda a la cristalización al generar moléculas más cortas que pueden reordenarse más fácilmente y cristalizar.

El proceso de esterilización por calor seco produce el mayor aumento de G' a partir de los 35°C, y la meseta inicial de la curva de G' es más amplia, que indica que el material mantiene a mayor temperatura su rigidez, tal es así, que la T_g aumenta hasta 76,4 °C.

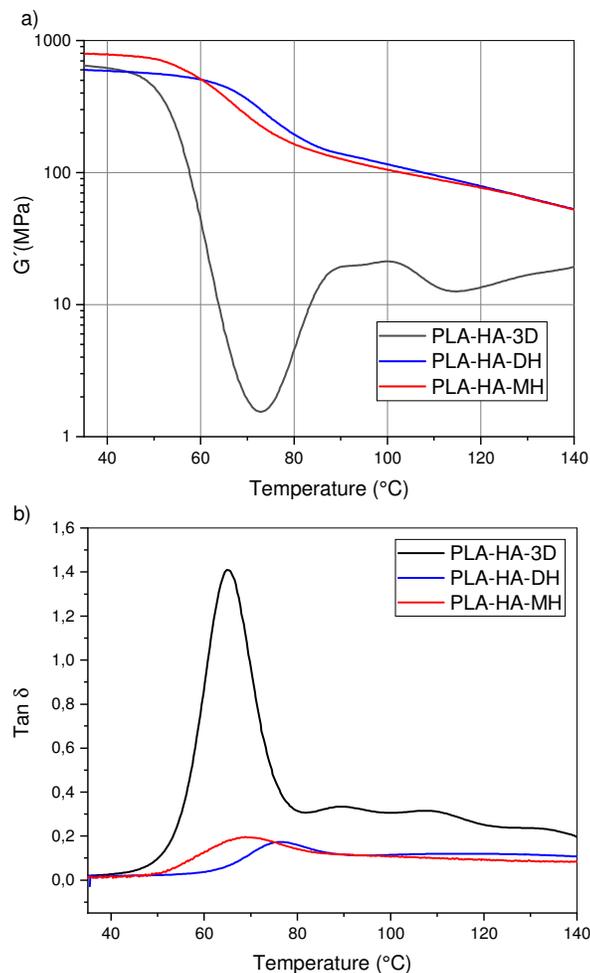


Figura VI- 8. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PLA-HA impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo y calor seco a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$).

Tabla VI- 5 Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110 °C y temperatura de transición de vítrea (T_g) de las muestras de PLA-HA impresas en 3d y esterilizadas

Tipo	G' a 40 °C (MPa)	G' a 110 °C (MPa)	T_g (°C)
PLA-HA-3D	617	13,9	64,8
PLA-HA-MH	785	89,5	68,7
PLA-HA-DH	589	95.5	76.4

6.4.2 Caracterización del PLA-HA por TMA.

La estabilidad dimensional del compuesto PLA-HA fue evaluado por TMA y las gráficas correspondientes se muestran en la Figura VI- 1. La adición de hidroxiapatita al PLA disminuye el coeficiente de expansión térmica, haciendo que las partes tengan mayor estabilidad dimensional al calor [32]. A partir de este análisis también se obtuvo T_g , la cual representa el cambio del estado vítreo (bajo T_g), a un estado plástico sobre (T_g), y como se esperaba, el coeficiente de expansión térmica (CTE) luego de T_g aumenta en todos los procesos de esterilización. Se observa que para PLA-HA, luego de T_g , se produce una caída pronunciada del CTE hasta 90,84°C, luego de lo cual se recupera, debido al proceso de cristalización en frío. El valor del CTE es inferior al del PLA sin carga (73.24 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$), obtenido en el capítulo anterior, dándole más estabilidad dimensional, ver Tabla V- 11. Si se le compara con el PLA sin HA, su CTE disminuye un 39 % (Ver resultados de la Tabla V- 11, lo que aumenta la estabilidad dimensional del material.

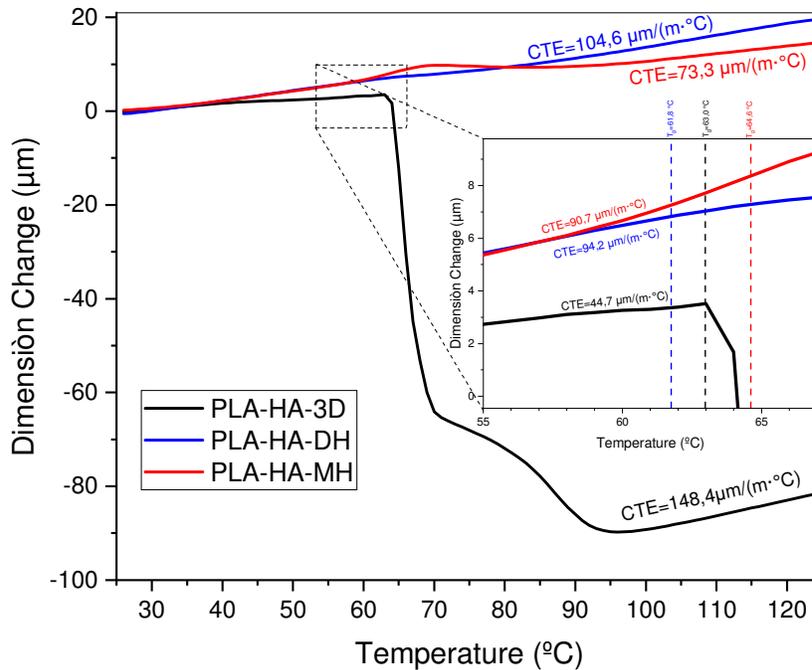


Figura VI- 9. Curvas de análisis termo-mecánico térmico (TMA) para el PLA-HA impreso por MEX y esterilizado con calor seco (DH) y por calor húmedo, el cambio de dimensión (mm) significa la diferencia de tamaño en la muestra a temperatura T y a temperatura ambiente. Alpha es el coeficiente de expansión térmica.

Luego del proceso de esterilización por calor húmedo el CTE aumenta hasta 94.17 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, lo que indica mayor movilidad de las cadenas poliméricas, dado por la escisión de éstas y la plastificación del material por hidrólisis. Sin embargo, luego de la esterilización, a partir de la T_g ya no se produce la caída pronunciada del CTE, un comportamiento similar se tiene con el proceso de esterilización por calor seco, aunque el CTE es superior al PLA-HA-MH.

Tabla VI- 6. Temperatura de transición de vítrea y coeficiente de expansión térmica después de la prueba de TMA en muestras impresas y esterilizadas PLA-HA por calor húmedo (MH) y calor seco (DH)

Material	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$
PLA-HA-3D	64,00	44,74 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @60°C	148,4 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @129°C
PLA-HA-DH	61,75	94,17 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @60°C	104,6 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @120°C
PLA-HA-MH	64,61	90,70 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @60°C	73,3 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ @121°C

Al someter al filamento a 121°C y 140°C del proceso de esterilización por calor húmedo y calor seco, respectivamente, su distorsión dimensional va a ser considerable. Se podría usar un recocido previo del filamento de PLA-HA, previo a la impresión por MEX, para evitar la distorsión dimensional de las partes impresas por PLA-HA, aplicando una temperatura que garantice no haya degradaciones o cambios químicos del material.

6.5 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PLA-HA

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en estereomicroscopio y por colorímetro.

6.5.1 Caracterización óptica por estereomicroscopio

Se utilizaron imágenes de microscopio óptico a partir de las muestras de la prueba de impacto Charpy para determinar la morfología de la superficie de rotura, se analizó en cada superficie el tipo de fractura frágil o dúctil (a), la existencia de separación de capas de impresión (b) la fusión parcial de hilos de impresión (c) y cualquier otro signo sobre la superficie como hinchamientos, poros o cualquier otro defecto potencial que pudiera haber ocurrido en muestra (d).

En la Figura VI- 10A, para el PLA-HA se muestra fractura frágil y no hay delaminación entre las capas de impresión observándose buena unión entre capas y fusión parcial de los filamentos. Para el PLA-HA-DH, en la Figura VI- 10B, para todos los casos de PLA-HA, se observa fractura frágil (a), no hay fusión parcial de filamentos, en ciertas capas no hay buena unión (b), y se observa que los perímetros se han separado del patrón interior impreso (d). En las muestras esterilizadas por calor húmedo (Figura VI- 10C), se mantiene la fractura frágil (a), no se observa cambios en la fusión o derretimiento de filamentos, se encuentra que entre capas algunas no presentan una buena unión (b) e igualmente, los perímetros exteriores no se han fusionado con los perímetros interiores (d).

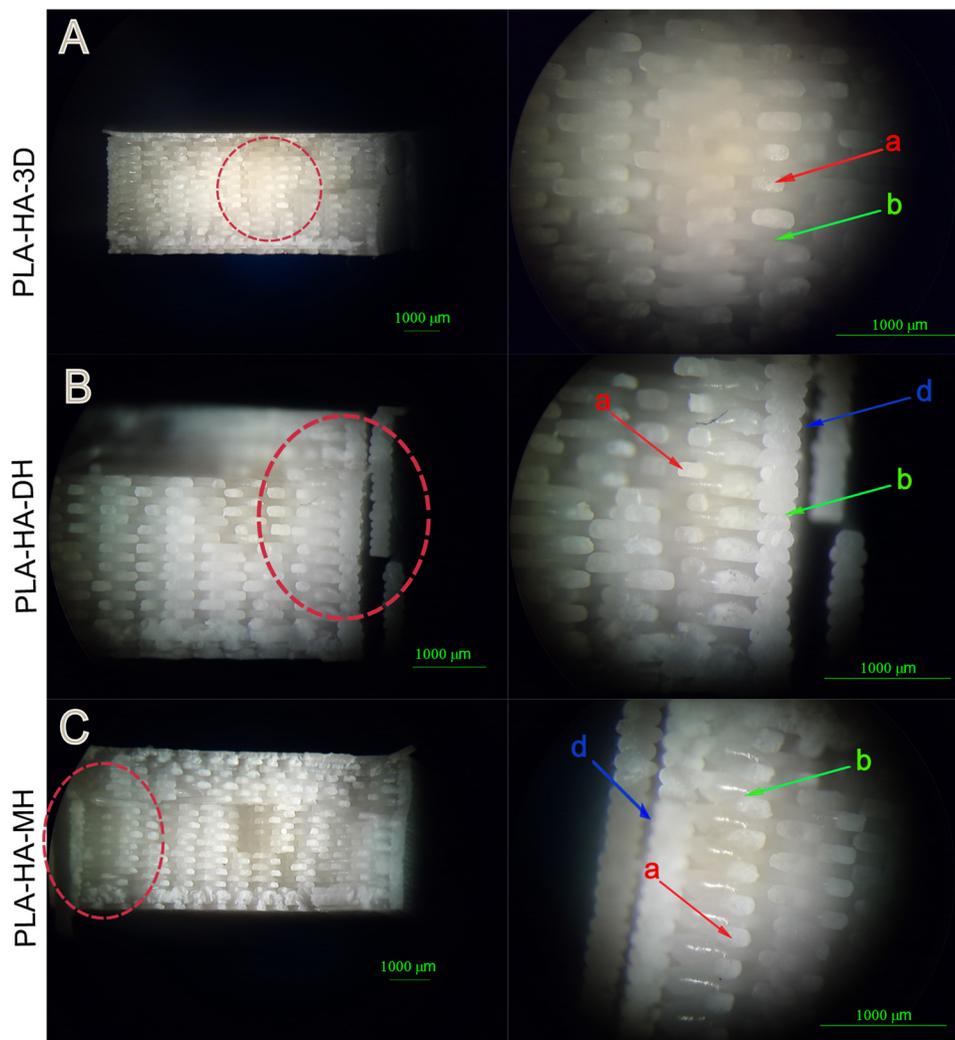


Figura VI- 10. imágenes ópticas típicas de PLA-HA después de sufrir una fractura con la prueba Charpy. (A) Sección transversal de la muestra sin esterilizar (B) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco (C) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

6.5.2 Resultados de la prueba de colorímetro para PLA-HA

El color original de la muestra sin esterilizar (PLA-HA-3D) es blanco el cual da unas coordenadas de color L^* , a^* , b^* , de 82,6, -1,14 y 4,42 respectivamente. El índice de amarillez (YI) es de 7,9. Un resumen de los resultados se presenta en la Tabla VI- 7.

Con el proceso de esterilización por calor seco su claridad (L^*) aumenta hasta 85,2, a^* aumenta ligeramente hacia el verde y en la escala b^* (amarillo-azul) incrementa hasta 6,50, que indica que ha cambiado hacia el amarillo. Eso último se confirma con YI que ha aumentado hasta 11,6, por lo cual se concluye que el material ha sufrido una degradación. El cambio total de color ΔE es mayor a 2, lo cual indica que es visible par el ojo humano.

Con el proceso de esterilización de calor seco se observa un aumento de la luminosidad, de a^* y b^* . También YI cambia hasta 10,1, como consecuencia de un proceso de degradación. Se determinaron diferencias significativas en ΔE ($p < 0,05$) en la diferencia total de color, la cual es mayor que 2. En la Figura VI- 11 se representan los valores del índice de amarillez (YI) y la diferencia total de color (ΔE) de las muestras estudiadas.

Tabla VI- 7. Índices de color (L^* , a^* , b^*) de las piezas impresas en 3D hechas de CPE, después y antes del proceso de esterilización por calor seco (DH) y el calor húmedo(MH).

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PLA-HA-DH	85,2±0,01 ^c	-1,30±0,02 ^b	6,50±0,01 ^b	3,32±0,01 ^b	11,6±0,01 ^c
PLA-HA-MH	85,3±0,01 ^b	-1,29±0,01 ^b	5,73±0,01 ^b	3,03±0,01 ^a	10,1±0,01 ^b
PLA-HA	82,6±0,01 ^a	-1,14±0,01 ^a	4,42±0,02 ^a	-	7,9±0,00 ^a

^{a-e} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

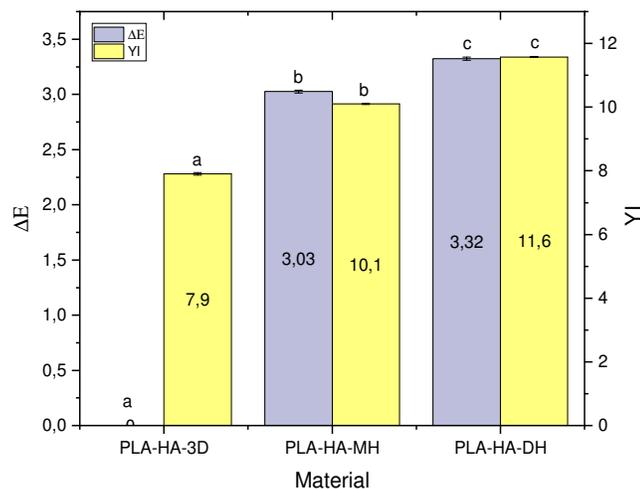


Figura VI- 11. Diferencias totales de color (ΔE) así como cambios en el índice de amarillez (YI) del PLA-HA. ^{a-c} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos de esterilización ($p < 0,05$).

6.6 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PLA-HA

Los resultados del ensayo de FTIR se presentan en Figura VI- 12, se incluye la curva del PLA puro y sin esterilizar obtenida del capítulo anterior, como referencia. En el PLA-HA-3D la banda de estiramiento a 2995 cm^{-1} corresponde a estiramiento asimétrico y simétrico de etilo y etileno [37]. A 2946 cm^{-1} se encuentra estiramiento simétrico (forma α) de CH. En la banda de 1748 cm^{-1} se tiene un estiramiento de -C-O por un grupo carbonilo [31], [38]. En 1452 cm^{-1} se tiene una flexión asimétrica de un $-\text{CH}_3$. Se observan los picos característicos en 1360 cm^{-1} debido a una deformación simétrica de CH-, en 1182 cm^{-1} a causa de un estiramiento de-C-O y en 867 cm^{-1} por un estiramiento de -C-C [39]. El pico a 1084 cm^{-1} es un pico característico de la banda de estiramiento C-O [40]. A 953 cm^{-1} se tiene una banda que indica la fase amorfa del material [39]. No aparece una banda de absorción en la región de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, relacionada con el estrechamiento del grupo -OH relacionada con el proceso de degradación hidrolítica [41]. Con el PLA-3D se diferencia en el pico de 2924 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} . Los posibles sitios para la formación de enlaces entre los componentes individuales incluyen los grupos -OH de HA y los grupos funcionales -OH, así como los grupos carboxílicos en la cadena de PLA [42]. No se encontraron picos alrededor de 3400 cm^{-1} correspondientes a los grupos -OH característicos en los espectros HA, que es una indicación de la formación de enlaces de hidrógeno entre HA y los grupos funcionales de PLA[37]. En referencia con la hidroxiapatita, las vibraciones de estiramiento del PO_4^{3-} se encuentran a 953 cm^{-1} [43][44] y a 1040 cm^{-1} del grupo fosfato [31]. El PLA-3D muestra un pico de 2996 cm^{-1} debido a las vibraciones del CH_3 asignadas al estiramiento asimétrico y a 2920 cm^{-1} por estiramiento asimétrico.

Para la muestra esterilizada por calor seco hay un pico adicional en 3298 cm^{-1} , correspondiente a un grupo -OH del HA, que indica que el enlace formado en el PLA-HA-3D ya no existe. Se presenta un pico menos pronunciado 2995 cm^{-1} debido a un estiramiento asimétrico amorfo de -CH y la banda de absorción a 953 cm^{-1} , característica de la fase amorfa del polímero, disminuyó en intensidad, lo que sugiere que el método de esterilización induce la cristalización del polímero. El pico de 1748 cm^{-1} se ha trasladado a 1750 cm^{-1} , a la par el pico de 867 cm^{-1} se ha trasladado a 870 cm^{-1} , y el pico de 703 cm^{-1} se traslada a 691 cm^{-1} , también aparece pico en 2924 cm^{-1} por estiramiento asimétrico del CH_3 y 2854 cm^{-1} y el pico de 1452 cm^{-1} es menos alto esto da evidencia de la interacción intermolecular dentro del compuesto. Asimismo, los picos de 1640 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} no se detectaron en los espectros del compuesto PLA-HA-3D y PLA-3D. La literatura revela que existe una alta posibilidad de reacción química luego de la esterilización por calor seco [45].

En las muestras esterilizadas por calor húmedo el pico de 1748 cm^{-1} se ha trasladado a 1751 cm^{-1} . Aparece también un pico en 2924 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} , similar a lo que ocurre con la esterilización por calor seco. El pico de 703 cm^{-1} se traslada a 691 cm^{-1} . Estos cambios evidencian la reacción química y molecular de la muestra.

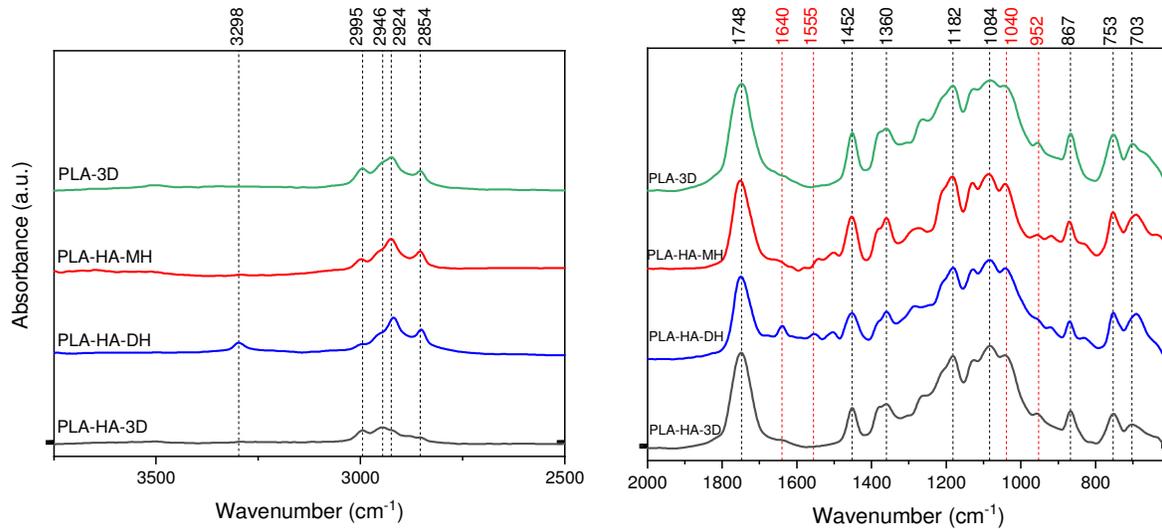


Figura VI- 12. Curvas de FTIR de PLA-HA impreso por MEX, PLA-HA esterilizado por calor seco (DH) y calor húmedo.

6.7 CONCLUSIONES DE LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE PLA-HA

La adición de 5% en peso hidroxiapatita al PLA disminuye su coeficiente de expansión térmica, sin embargo, la esterilización por calor húmedo aumenta el módulo de elasticidad y almacenamiento debido al aumento de cristalinidad del material y disminuye su porcentaje de elongación a la rotura haciendo el material más frágil. Se notan cambios químicos en el material y hay signos de degradación. Sin embargo, no se recomienda su uso con este proceso debido a que se observa separación de las capas e hilos de impresión, lo que podría quitar integridad estructural al componente a fabricarse.

Con el proceso de seco, aumentan la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, dureza y almacenamiento, igualmente disminuye su porcentaje de elongación a la rotura, disminuyendo su ductilidad. El material sufre reacciones químicas y cambios moleculares debidos al calor y se notan signos de degradación. Este proceso de esterilización no se recomienda para aplicaciones médicas en las cuales se requiera integridad estructural, debido a la separación de capas que se observaron, aunque su estabilidad dimensional es una ventaja sobre el PLA sin ninguna carga.



Capítulo 7

7. Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el PLA Smartfill®.

En este capítulo se presenta los resultados de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el material comercial para impresión por MEX PLA-Smart-Fill®. Se presentan los resultados de los ensayos mecánicos de flexión y tracción, luego se presentan los resultados de los ensayos térmicos de DMA, TMA, DSC y TGA y finalmente se presentan los estudios realizados de microscopía SEM.

7.1 INTRODUCCIÓN

7.1.1 Propiedades del PLA Smartfill®.

El PLA Smartfill es uno de los materiales más fáciles de imprimir en una impresora MEX, ya que no requiere del calentamiento de la cama de impresión. Este filamento biodegradable no produce warping (deformación) y se obtiene una excelente resolución en la impresión. También con este filamento se puede imprimir a una mayor velocidad de impresión. La temperatura de impresión es de 210°C. Según las indicaciones del fabricante, se tiene una elongación a la rotura y flexibilidad medias [393].

El PLA Smartfill® es un filamento de PLA mezclado con carbonato de calcio que lo hacen más fácil de imprimir en 3D y reduciendo la deformación, aumentando la resistencia a la temperatura del PLA [394]. Por lo tanto, este material se encuentra accesible para cualquier usuario y es fácil de transformar por MEX. Es por ello que ha ganado interés en el sector de la MA y podría ser interesante su uso en el sector médico. Sin embargo, no se ha estudiado su desempeño con los procesos de esterilización a alta temperatura, por lo que en este estudio se revisan los efectos del calor húmedo y calor seco en las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas del material.

7.1.2 Nomenclatura de las muestras de PLA Smartfill®

En la Tabla VII-1 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de PLA Smartfill a lo largo de esta investigación.

Tabla VII-1. Nomenclatura de las muestras de PLA Smartfill impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Nombre de la muestra	Material	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PLA-SF-3D	Ácido	Sin esterilizar	Lineal	80
PLA-SF-DH	poliláctico	Calor seco		
PLA-SF -MH	Smartfill	Calor húmedo		

7.2 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE LAS PROPIEDADES DE MECÁNICAS DEL PLA-SF

Se presentan los resultados de los ensayos de tracción, flexión, energía de impacto Charpy y dureza Shore sobre las muestras sin esterilizar de PLA-SF y sobre las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco. Un resumen de las propiedades mecánicas del PLA-SF se presentan en la Tabla VI- 2.

7.2.1 Resultados de ensayos mecánicos del PLA-SF

Se ha determinado que el PLA-SF-3D tiene una resistencia a tracción de 13,53 MPa, módulo de elasticidad de 10124 MPa y elongación a la rotura de 0.24%, que indican que es más rígido y frágil pero menos resistente a la tracción que el PLA impreso con el mismo relleno y tipo de patrón de impresión, de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla Tabla V- 8. Los resultados de los ensayos de propiedades mecánicas se muestran en la Tabla VII- 2.

Tabla VII- 2. Resumen de propiedades mecánicas del PLA Smartfill® antes y después del proceso de esterilización

Material	Módulo de elasticidad MPa	Resistencia a Tracción Máx. MPa	Elongación a la rotura %	Resistencia a la flexión MPa	Módulo de flexión MPa	Resistencia al impacto Izod kJ/m ²	Dureza Shore (D)
PLA-SF-3D	10124±378 ^a	13,5±0,8 ^a	0,24±0,01 ^a	40,9±4,3 ^a	2419±199 ^a	15,8±0,9 ^a	84,8±1,51 ^a
PLA-SF-MH	6642±92 ^a	10,6±3,5 ^a	0,12±0,01 ^b	10,0±1,1 ^b	1230±108 ^b	6,9±0,4 ^b	84,9±0,76 ^a
PLA-SF-DH	19151±1829 ^b	15,4±2,3 ^a	0,08±0,03 ^b	21,6±3,3 ^c	1986±93 ^c	14,5±1,5 ^a	84,1±1,43 ^a

MH- Calor húmedo; DH- Calor seco. ^{a-c} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

Al esterilizar con calor seco aumenta el módulo de elasticidad ($p < 0,05$), ver figura Figura VII- 1, manteniéndose la resistencia a la tracción, dureza y resistencia al impacto ($p > 0,05$) y disminuyendo ($p < 0,05$) la elongación a la rotura la resistencia a la flexión y el módulo de flexión (Figura VII- 2) lo que indica que el material se fragiliza.

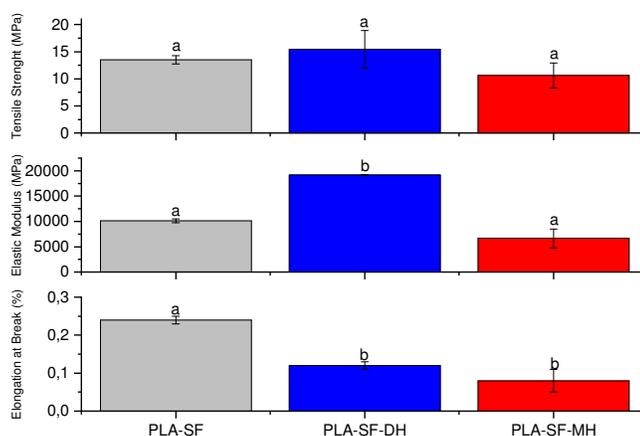


Figura VII- 1. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de tracción del PLA Smartfill.

Por su parte, el proceso de esterilización de calor húmedo del PLA Smartfill® generó una disminución significativa ($p < 0,05$) de la elongación a la rotura, módulo de flexión, resistencia a la flexión y resistencia al impacto, mientras que el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la dureza Shore D no presentan un cambio significativo ($p > 0,05$). Todos estos resultados indican que el calor húmedo hace frágil al material. Esta fragilización puede ser por la degradación del material, debido al vapor húmedo caliente y presión por rotura de las cadenas poliméricas por hidrólisis [395]. Hay que considerar que este proceso excede la temperatura de transición vítrea del PLA.

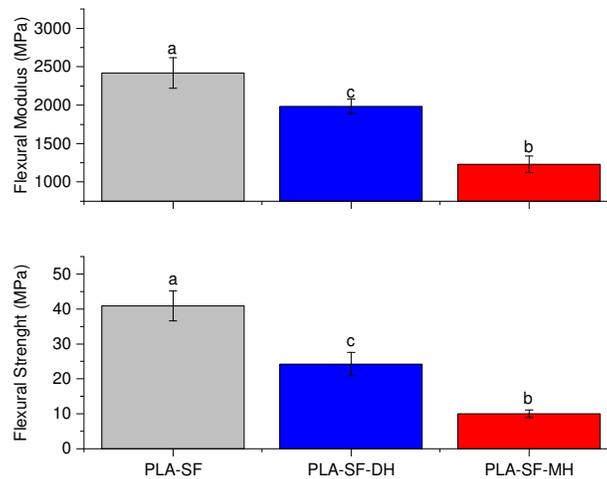


Figura VII- 2. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de flexión del PLA Smartfill.

7.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL PLA-SF

Se realizó la caracterización térmica del material impreso sin (PLA-SF-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PLA-SF-MH) y calor seco (PLA-SF-DH) por el método de DC, como se detalla a continuación.

7.3.1 Caracterización por DSC del PLA-SF

En la Figura VII- 3 se presentan las curvas de DSC del primer calentamiento. Para el PLA-SF-3D se observa que T_g es 55.5 °C, se tiene un pico de cristalización en frío a 117.8°C y a temperatura de fusión es de 149,7°C. Se cree que el otro material de esta mezcla es el polietileno de baja densidad, debido a que su temperatura de fusión que está en el rango de 115°C a 122 °C [396], [397], esto se ve más claro en los picos en las curvas de los materiales esterilizados. El porcentaje de cristalinidad del PLA-SF-3D es de 19.1%, similar a lo encontrado por [398].

Al esterilizar con el calor seco, las curvas de enfriamiento muestran una leve disminución en las temperaturas de cristalización en frío de 0,9 °C y de transición vítrea de 1,1 °C (Tabla VII- 3). Por otro lado, se elimina el pico de cristalización en frío, pero se presenta otro pico de fusión a los 114,9°C, del otro material desconocido de la mezcla, ya que es un filamento comercial. Sin embargo, al observar el pico de cristalización se cree que es polietileno lineal de baja densidad (PE-LLD), ya que su temperatura de fusión está en el rango de 112°C a 120°C [7], [8].

La temperatura de fusión aumentó ligeramente en 1,3°C probablemente por el efecto del aumento de la cristalinidad que aumentó hasta el 27,8%. Los resultados tienen relación con el aumento de la rigidez del material determinada con los resultados de las pruebas de tracción. Este aumento es debido a que al someter a la probeta a 140°C se la somete a un proceso de recocido permite la cristalización lenta del material.

La esterilización por calor húmedo aumenta T_g , y T_m y también produce un aumento de la cristalinidad del material. La subida de estas temperaturas se da por el aumento de la cristalinidad. Sin embargo, las propiedades mecánicas de tracción, flexión y dureza disminuyen probablemente por el efecto combinado de la plastificación del material por la presencia de agua, y la separación de las capas de impresión [63]. Además, se observa la ausencia del pico de cristalización, dado por el proceso de recocido de 21 minutos

a 121°C y el enfriamiento lento dentro del autoclave que permiten que el material cristalice completamente.

Tabla VII- 3. 3 térmicos principales a partir del ensayo de DSC de probetas de PLA Smartfill (PLA-SF) antes y después de los procesos de esterilización por calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Muestra	Parámetros DSC				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA-SF-3D	56,4	117,8	149,7	17,8	19,1
PLA-SF-MH	56,9	-	156,1	25,3	27,2
PLA-SF-DH	55,5	-	151,0	25,9	27,8

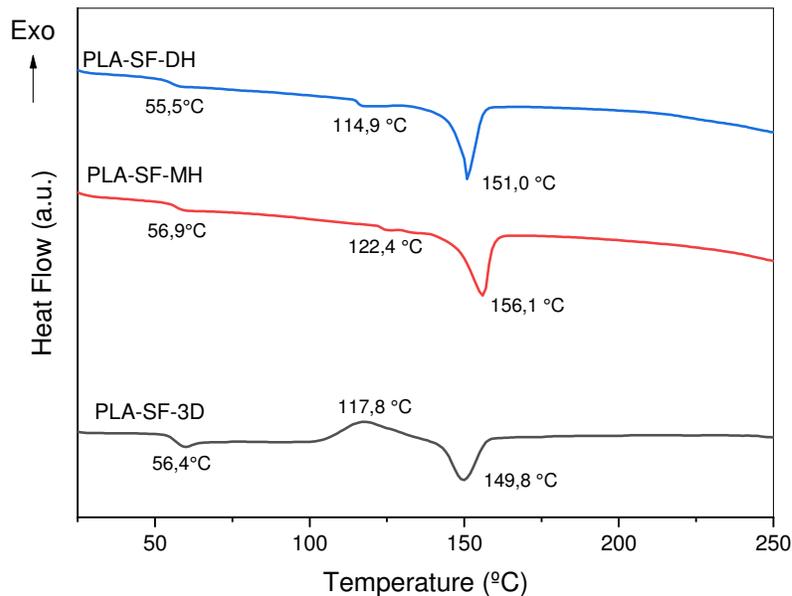


Figura VII- 3. DSC primera curva de calentamiento para PLA Smartfill antes y después de los procesos de esterilización.

7.4 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DEL PLA-SF

Para caracterizar termo-mecánicamente al PLA-SF se realizaron los ensayos de DMA y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

7.4.1 Caracterización del PLA-SF por DMA.

El ensayo de DMA mostrado en la Figura VII- 4a, expone que el material mantiene su módulo de almacenamiento G' hasta cerca 65°C, luego de lo cual disminuye de forma abrupta, a partir de lo cual se determinó que la T_g es de 69,6 °C, desde el pico de la curva del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$). Se observa una recuperación de G' a partir de 95°C evidenciando el proceso de cristalización en frío. El pico de la curva de $\tan \delta$ es más alta, lo que se traduce en mejores propiedades de amortiguación, lo que significa que el material puede absorber y disipar mejor la energía. Un resumen de los valores obtenidos a partir del ensayo de DMA se muestran en la Tabla VII- 4. Si se comparan los valores de G' con los obtenidos para el PLA si relleno de la Figura V- 20a, la rigidez del material es más alta, y el decaimiento de G' se da a más alta temperatura, lo que concuerda con los resultados obtenidos por Methachan et al. [10].

Con el proceso de esterilización por calor húmedo T_g aumenta a 70,1 °C. G' disminuye y su caída pronunciada por el calor se da cerca de los 60 °C. La reducción de G' concuerda con la disminución del módulo elástico y módulo de flexión (Tabla VII- 2). No se observa la recuperación de G' del material por la cristalización en frío, sin embargo, la razón de caída de G' es más baja que para PLA-SF-3D, por lo cual el material mantiene por más tiempo su rigidez con la temperatura, lo que indica que las cadenas poliméricas tienen menos movilidad, probablemente por el aumento de cristalinidad, observada el ensayo de DSC. El pico de la curva $\tan \delta$ es más bajo, lo que sugiere que el material ha disminuido su absorción de energía de impacto, haciéndose más frágil. De acuerdo con los resultados de los ensayos mecánicos, el módulo de elasticidad del PLA-SF-MH es el más bajo a temperatura ambiente, lo que se confirma con los resultados del ensayo de DMA.

Con el proceso de esterilización por calor seco T_g aumenta a 71,0 °C. Por otro lado, G' disminuye drásticamente y su caída pronunciada por el calor se da cerca de los 55°C. No se observa la recuperación de G' del material por la cristalización en frío.

El valor de G' es mayor que para PLA-SF-3D. El pico de la curva $\tan \delta$ es más bajo, lo que indica que el material ha rebajado su absorción de energía de impacto, acrecentando su fragilidad. Según los resultados de los ensayos mecánicos, el módulo de elasticidad del PLA-SF-DH es el más alto a temperatura ambiente, lo que se corrobora con los resultados de este ensayo.

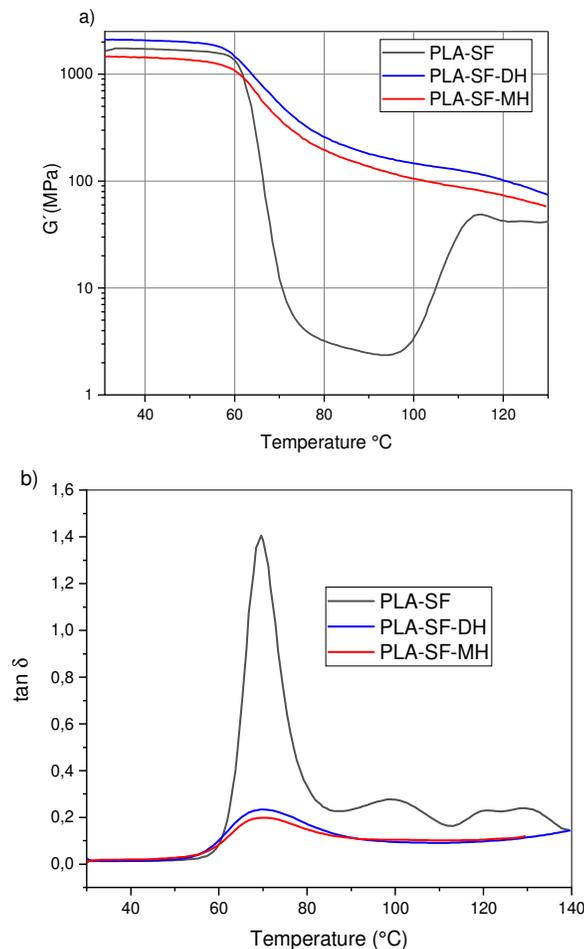


Figura VII- 4. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PLA-SF impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo y calor seco a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$).

Tabla VII- 4 Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110 °C y temperatura de transición de vítrea (T_g) de las muestras de PLA-SF impresas en 3d y esterilizadas

Tipo	G' a 40 °C (GPa)	G' a 110 °C (GPa)	T_g (°C)
PLA-SF-3D	1723	32,9	69,6
PLA-SF-DH	2060	126	71,0
PLA-SF-MH	1435	87,9	70,1

7.4.2 Caracterización del PLA-SF por TMA

En la Figura V- 8 se presentan las curvas de TMA para el PLA-SF antes y después de los procesos de esterilización. Se puede observar que las partes impresas por MEX tienen un menor CTE, antes de la T_g , que las muestras esterilizadas por calor seco. También se observa que el CTE es menor que el CTE del PLA-3D (Tabla V- 11), lo que indica que el PLA Smartfill® tiene mayor estabilidad dimensional. La temperatura de transición vítrea obtenida por este método es de 62,1°C. Como era previsto, luego de T_g para todos los casos aumenta el CTE.

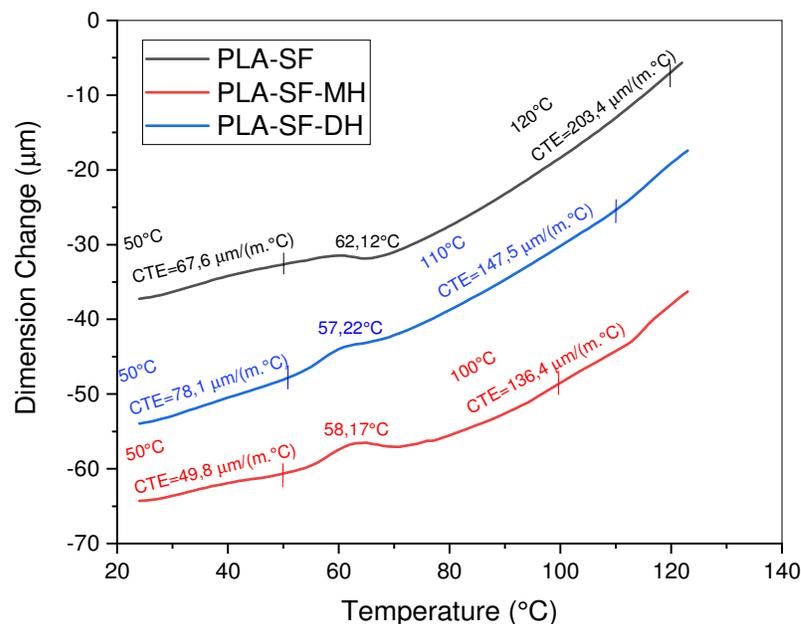


Figura VII- 5. Curva de TMA del PLA Smartfill antes y después de los procesos de esterilización.

Tabla VII- 5 Resultados Análisis Termomecánico TMA PLA Smartfill

Tipo	T_g °C	CTE 1 µm/(m·°C)	CTE 2 µm/(m·°C)
PLA-SF	62.12	67.56 @50°C	203.4 @120°C
PLA-SF-MH	57.22	78.11 @50°C	147.5 @100°C
PLA-SF-DH	58.17	49.75 @50°C	136.4 @110°C

El valor de T_g disminuye con la esterilización por calor seco, lo que podría indicar que aumenta la movilidad de la cadena polimérica, no obstante, su CTE aumenta, indicando mayor movilidad de cadenas poliméricas. La disminución de T_g esta en concordancia con la disminución del módulo de elasticidad, flexión y almacenamiento.

El valor de T_g disminuye con la esterilización por calor húmedo, pero disminuye el CTE luego de la esterilización, tanto antes y después de T_g de lo que permitiría reducir la deformación volumétrica luego de varios procesos de esterilización.

7.5 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PLA-SF

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en estereomicroscopio y por microscopía SEM.

7.5.1 Resultados de ensayos de Microscopía SEM de PLA-SF

En la Figura VII-6 se presentan las fotografías tomadas por microscopía electrónica de la superficie de fractura de las probetas de CPE luego del ensayo Izod (A1 a A3).

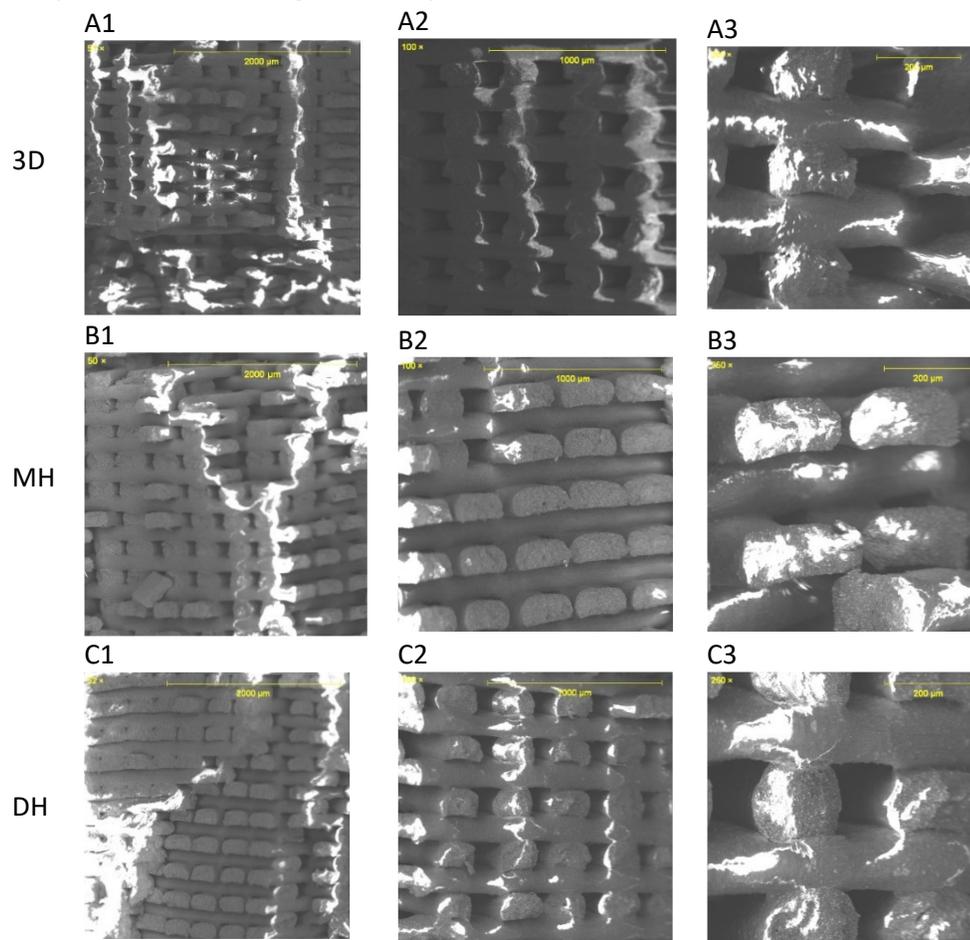


Figura II- 6. Imágenes por microscopía SEM del PLA -SF impreso después de sufrir una fractura con la prueba IZOD. A1-A3) Sección transversal de las muestras PLA-SF-3D, B1-B3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo, B1-B3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco.

Para el PLA-SF-3D las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM), no muestran separación de las capas, ni aumento de porosidad y se visualiza buena adhesión entre hilos de impresión. No se muestra fractura dúctil, se puede ver una superficie arenosa correspondiente al efecto que causa el relleno del filamento. Tampoco se observa en fusión del filamento, los espacios entre hilos que se

observan corresponden al espacio dejado por la densidad de relleno. Tanto para las muestras esterilizadas por calor húmedo (B1 a B3), como calor seco (C1 a C3), no se muestran cambios morfológicos visibles, las capas de impresión e hilos siguen unidos, la fractura es frágil, no hay muestras de fusión del filamento, ni cambio en los espacios debidos al relleno.

7.5.2 Resultados de la prueba de colorímetro para PLA-SF

En la Tabla VII- 6 se pueden observar los resultados de las pruebas de color ($L^*a^*b^*$) de las piezas impresas y esterilizadas de PLA-SF. Las piezas impresas de PLA-SF tienen un blanco hueso, con un valor de L igual a 92,6, al esterilizar estas muestras por calor húmedo su claridad aumenta ligeramente ($L^*=93,8$) y el cambio en a^* y b^* no es significativo ($p < 0,05$). No se observa a simple vista un cambio en el color, lo que concuerda con los valores de ΔE [11]. No hay cambio en YI, lo que indicaría que no ha habido degradación del material polimérico (Figura VII- 7).

Tabla VII- 6. Parámetros de color para el espacio CIE $L^*a^*b^*$ de PLA-SF sin esterilizar y con los procesos de esterilización.

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PLA-SF-3D	92,6±0,05 ^a	-0,036±0,02 ^a	6,562±0,07 ^a	0 ^a	12,9±0,11 ^d
PLA-SF-DH	93,6±0,06 ^b	-0,002±0,01 ^b	6,054±0,05 ^b	1,23±0,04 ^b	11,8±0,09 ^d
PLA-SF-MH	93,8±0,09 ^b	-0,104±0,01 ^a	6,492±0,05 ^a	1,24±0,09 ^b	12,6±0,09 ^e

a–e Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

Los valores de color de las muestras esterilizadas por calor seco presentan diferencias significativas ($p < 0,05$) en los parámetros L^* , a^* y b^* . La coordenada a fluctúa cerca de 0, lo que indica que ni el verde o rojo son dominantes en el material. El cambio en ΔE es significativo ($p < 0,05$), pero menor a 2, por lo cual no es visible al ojo humano. El cambio en YI es significativo, lo que indicaría inicio de degradación del material ($p < 0,05$).

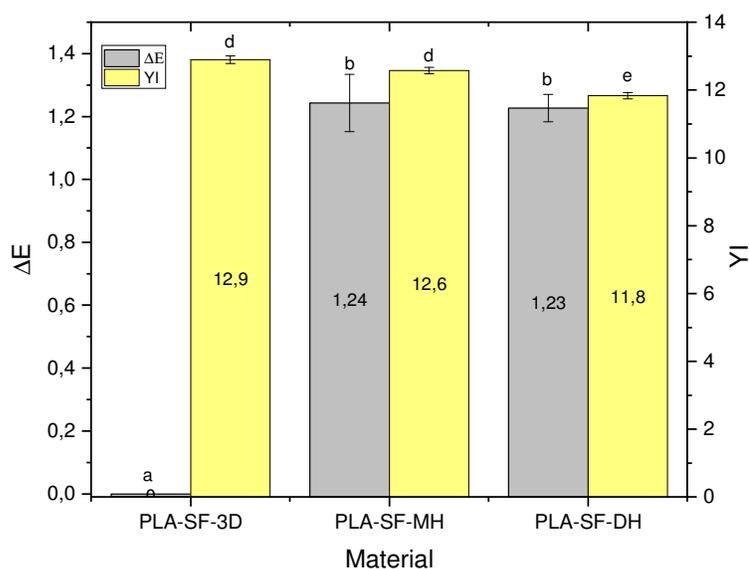


Figura VII- 7. Diferencias totales de color (ΔE), así como también cambios en el índice de amarillez (YI) del PLA-SF. ^{a-e} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

7.6 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN POR FTIR DEL PLA-SF

Los cambios en la estructura química fueron analizados por FTIR (Figura VII- 8), los picos que se encuentran son similares a los reportados en la literatura para el PLA. El PLA-SF muestra frecuencias de estiramiento características para C=O, -CH₃ asimétrico, -CH₃ simétrico y C-O a 1748 cm⁻¹, a 2995 cm⁻¹, a 2920 cm⁻¹ y 1082 cm⁻¹, respectivamente[12][13]. Se han identificado frecuencias de flexión para -CH₃ asimétrico y -CH₃ simétrico en 1447 cm⁻¹ y 1358 cm⁻¹, respectivamente [14]. No se observa la aparición de una banda de absorción en la región de 3300 cm⁻¹ que son signos de degradación hidrolítica del PLA relacionados con el estiramiento del grupo hidroxilo [15]. No se encuentran cambios significativos en el espectro con los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

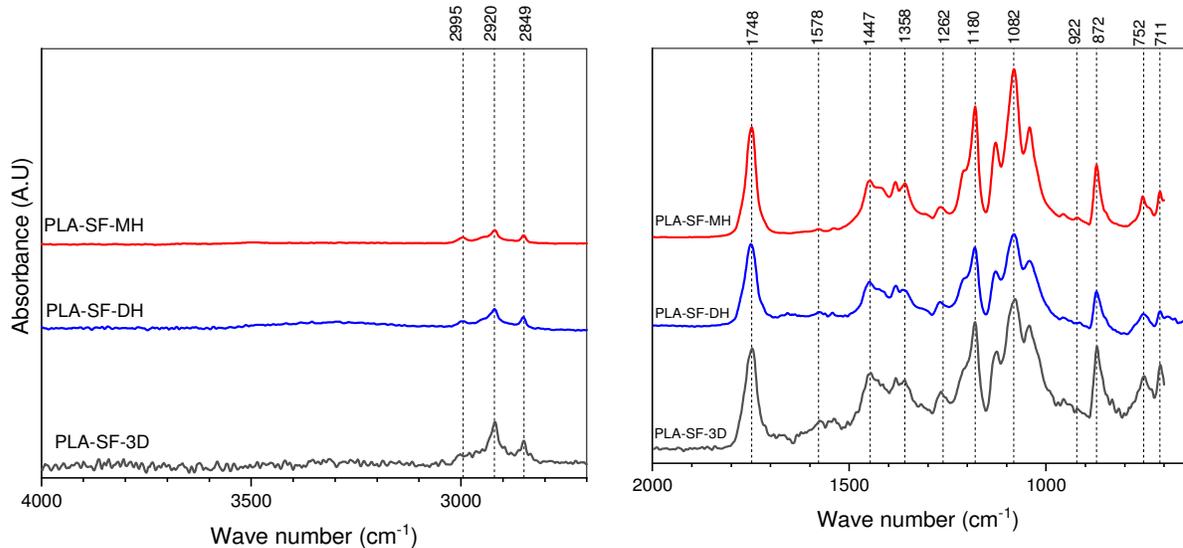


Figura VII- 8. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier de PLA impreso por MEX y esterilizado por calor seco y por calor húmedo.

7.7 CONCLUSIONES REFERENTES A LOS EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN SOBRE EL PLA SMARTFILL®

1. El PLA Smartfill® mejora el módulo elástico y de almacenamiento del PLA a altas temperaturas, también le brinda mayor estabilidad dimensional, sin embargo, el material es más frágil.
2. El proceso de esterilización húmedo disminuye en un 34% el módulo de elasticidad, en un 22% la resistencia a la tracción y en 66% el porcentaje de elongación a la rotura del PLA Smartfill®. También el módulo de flexión y resistencia a la flexión disminuyen. El proceso de esterilización por calor húmedo (MH) genera una disminución general de las propiedades del PLA Smartfill®.
3. El proceso de esterilización por calor seco aumenta en un 89% la resistencia a la tracción y un 14% el módulo de elasticidad, sin embargo, el material se fragiliza. Por lo que resulta necesario optimizar las propiedades del PLA Smartfill®.



Capítulo 8

8. Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre materiales de alta temperatura de procesamiento.

En este capítulo se describen los efectos de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco sobre materiales comerciales de alta temperatura de procesamiento para impresión 3D por MEX. Primero se presentan los resultados de los ensayos mecánicos, térmicos, termomecánicos, ópticos y químicos sobre policarbonato, luego se presentan los efectos sobre nylon y, finalmente, sobre polipropileno.

8.1 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE POLICARBONATO

8.1.1 Introducción al policarbonato

El policarbonato (PC) es un polímero dúctil, y, como tal, el material de elección para muchas aplicaciones de ingeniería que requieren una resistencia al impacto superior. Es la segunda resina polimérica de ingeniería en producción en el mundo [406]. Debido a sus propiedades de ingeniería útiles se usa en un amplio rango de temperaturas [407]. Es muy resistente a los impactos y prácticamente irrompible y sigue siendo resistente a bajas temperaturas, sus propiedades principales son la claridad (como el vidrio de 87-91% de transmisión de luz), alto brillo superficial, alta resistencia al calor, estabilidad dimensional, resistente a la luz ultravioleta, permitiendo el uso exterior, propiedades ignífugas [408][409].

Sin embargo, si se expone a entornos calientes, el PC pierde su ductilidad. Este fenómeno limita especialmente el uso de PC en aparatos médicos que requieren esterilización por vapor, la causa de este fenómeno es la hidrólisis, que reduce el peso molecular del polímero y la formación de micro cavidades [410], [411].

El policarbonato está formado de la reacción de bisfenol A y ácido carbónico la estructura química de este polímero está dada en la Figura VIII-1. Comercialmente se lo puede encontrar como Makrolon® [412], TUFFAK® [413], Lexan® [414] y Dow Calibre® [415] y otras denominaciones.

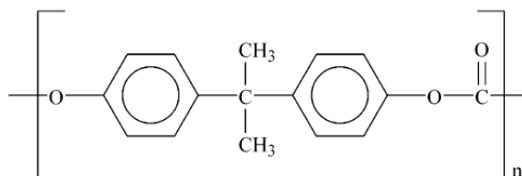


Figura VIII-1. Estructura química del policarbonato.

Se utiliza el policarbonato en dispositivos médicos esterilizables tales como: contenedores, botellas, envases de alimentos, implementos médicos, dializadores, cánulas arteriales, tapas, jeringas y separadores de fuerza centrífugas. También se utiliza en electrónica para equipos informáticos y discos ópticos. En la industria automotriz, las láminas y los faros se fabrican con PC. El 15% de la producción de policarbonato se utiliza mezcla con acrilonitrilo de estireno (SAN) y ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) [416]. Se puede usar el policarbonato en empaques y contenedores de comida, sin embargo, se ha limitado su uso en biberones de niños ya que se producen residuos de bisfenol A (BPA), esta degradación está asociada con efectos estrogénicos a altas dosis debido a la degradación del PC en agua (hidrólisis) o contacto con agentes de limpieza [417]. El copolímero bisfenol A y bisfenol TMC tienen alta resistencia al calor por lo cual es usado en componentes médicos esterilizables [418].

El agua caliente ocasiona en el policarbonato una descomposición química gradual acompañada de una reducción de resistencia al impacto, aunque existen grados del material resistentes a la hidrólisis [419]. La degradación del policarbonato se produce por hidrólisis al ser sometido a calor húmedo, formándose grupos funcionales carbonilo [15] que reducen sus propiedades mecánicas debido a la separación de su cadena polimérica. El policarbonato Calibre 2071 ofrece superior estabilidad hidrolítica en aquellas aplicaciones que utilizan esterilización calor húmedo o autoclave [8]. El Makrolon DP 1-1262 and Makrolon Rx-1805 puede ser esterilizado por vapor sobrecalentado a 121°C. Para evitar la deformación de las piezas moldeadas, la esterilización temperatura no debe exceder los 125 °C. Pruebas de esterilización en muestras de ensayo han demostrado que incluso después de 100 ciclos de 30 min cada uno a 120°C y 125 °C, la parte todavía conserva comparativamente buena fuerza de impacto [246]. Esto

también se aplica generalmente incluso si el material exhibe grietas y la parte moldeada parece ligeramente lechosa como resultado de las altas tensiones impuestas al material por la esterilización [420]. El policarbonato puede ser esterilizado por irradiación gama y radiación por haz de electrones, pero antes debe estabilizarse para prevenir degradación del polímero y decoloración [411].

Se han hecho estudios mediante esterilización por calor húmedo sobre biberones para lactantes, en los cuales, luego de 65 ciclos de esterilización se encontraron rastros mínimos de bisfenol A [421], [422], mediante un análisis FTIR, el cual puede causar problemas tales como cambios en el sistema endocrino, una predisposición a desarrollar tumores, la infertilidad, de mama y del intestino, la pubertad temprana, la obesidad, síndrome de Down y la hiperactividad.

8.1.2 Nomenclatura de las muestras de policarbonato

En la Tabla VIII- 1 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de policarbonato a lo largo de esta investigación.

Tabla VIII- 1. Nomenclatura de las muestras de policarbonato impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Nombre de la muestra	Material	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PC-3D		Sin esterilizar		
PC- DH	Policarbonato	Calor seco	Lineal	80
PC-MH		Calor húmedo		

8.1.3 Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de mecánicas del policarbonato

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore sobre PC impreso en 3D.

8.1.3.1 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en las propiedades de tracción y flexión del policarbonato impreso por MEX

No se observa un cambio significativo en las propiedades mecánicas del policarbonato luego de los procesos de esterilización (Figura VIII- 2 y Figura VIII- 3), tanto para la resistencia a la tracción, resistencia de a la flexión, módulo de elasticidad y módulo de flexión ($p > 0,05$), esto es compatible con los resultados definidos en la literatura [423] y datos de productores del material comercial [424] que indican que no se tienen efectos significativos usando calor húmedo, el porcentaje de cambio en las propiedades se muestra en la Tabla VIII- 3. Estos resultados son diferentes a los obtenidos por en el cual se tiene un ligero aumento en el módulo de elasticidad y disminución en la resistencia a la tracción en probetas de policarbonato impresas por MEX, esta diferencia puede deberse al método de ensayo y parámetros de la impresión 3D. En material inyectado el proceso de degradación debido al calor húmedo de la esterilización ocasiona micro cavidades y degradación por hidrólisis [425] .

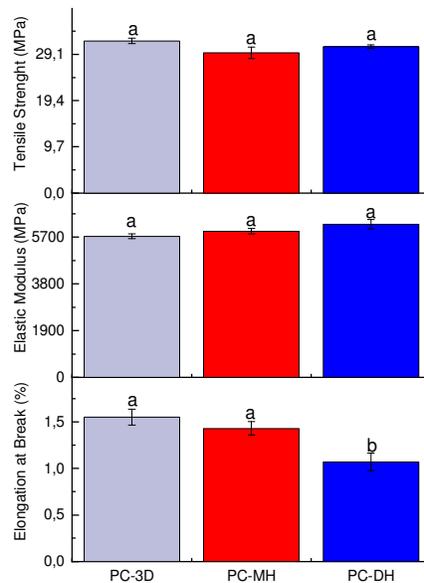


Figura VIII- 2. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de tracción del PC.

En la Figura VIII-3 se observa que para el policarbonato esterilizado por calor seco solamente la elongación a la rotura tiene una disminución de hasta el 31% ($p < 0,05$). El resto de las propiedades mecánicas se mantienen.

De acuerdo con otros autores, el policarbonato al ser sometido al proceso de calor seco sufre un proceso de recocido (envejecimiento físico), en el cual se usa una temperatura más alta que la de transición vítrea, en este proceso el material pierde su ductilidad e incrementa su resistencia a la fluencia [426]. En material inyectado el proceso de degradación debido al calor húmedo de la esterilización, el cual ocasiona micro cavidades y degradación por hidrólisis.

Tabla VIII- 2. Porcentaje de retención de propiedades mecánicas luego de los procesos de esterilización para el policarbonato.

Propiedad	Esterilización por calor húmedo	Esterilización por calor seco
Resistencia a la tracción	92	96
Módulo de elasticidad	103	108
Elongación en la rotura	92	69
Módulo de flexión	100	100
Resistencia a la flexión	96	96
Dureza Shore	100	102
Resistencia al impacto IZOD	80	86

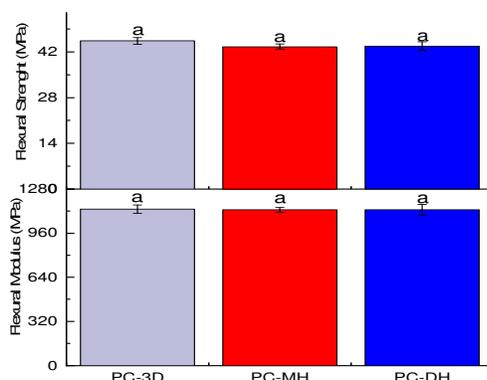


Figura VIII- 3. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de flexión del PC.

Tabla VIII- 3. Propiedades mecánicas de muestras de PC impresas por MEX sometidas a procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de elasticidad MPa	Resistencia Tracción Máx. MPa	Elongación a la rotura %	Resistencia a la flexión MPa	Módulo de flexión MPa	Resistencia al impacto Izod kJ/m ²	Dureza Shore (D)*
PC	5783±95,0 ^a	32,0±0,6 ^a	1,55±0,09 ^a	45,4±1,01 ^a	1134±29,7 ^a	44,3±1,85 ^a	73,5±0,7 ^a
PC-MH	5942±1108 ^a	29,4±1,2 ^a	1,43±0,07 ^a	43,6±0,79 ^a	1129±17,5 ^a	35,5±5,64 ^a	73,8±0,7 ^a
PC-DH	6230±421 ^a	30,7±40,4 ^a	1,07±0,10 ^b	43,8±1,34 ^a	1130±39,5 ^a	37,9±4,63 ^a	74,8±0,6 ^a

^{a-b} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

8.1.3.2 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en la dureza y resistencia al impacto del policarbonato impreso por MEX

No se muestran cambios en la dureza Shore del PC esterilizado por calor húmedo y calor seco ($p \geq 0,05$), en relación con PC-3D. Los valores de la dureza Shore promedio obtenida se muestran en la Tabla VIII- 3. Se encontraron cambios en la resistencia al impacto Izod de las muestras ensayadas, aunque estas no son significativas ($p \geq 0,05$), la energía de impacto se reduce para calor húmedo al 80% y en calor seco al 86% (Tabla VIII- 2).

8.1.4 Resultados de caracterización térmica del PC

Se realizó la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido sobre el filamento para impresión (PC-FIL), el material impreso sin esterilizar, como muestra de control (PC-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PC-MH) y calor seco (PC-DH).

8.1.4.1 Caracterización por DSC del PC

El policarbonato es un material amorfo y se obtuvo su temperatura de transición vítrea (T_g), que se muestra en la Tabla VIII- 4, a partir del cambio en la línea base de la curva de DSC. El proceso de esterilización por calor húmedo reduce la temperatura de transición vítrea de 80,9 °C a 75,9°C, en la Figura VIII- 4 se muestran las curvas DSC obtenidas. Esta disminución en la temperatura de transición vítrea podría deberse al efecto plastificante que ejerce el agua en los materiales poliméricos, o a una

disminución en el peso molecular del PC por degradación hidrolítica, debido al contacto con agua a alta temperatura [427].

Tabla VIII- 4. Resultados de la prueba de DSC sobre policarbonato impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo y calor seco.

Material	T_g (°C)
PC-3D	80,9
PC-FIL	73,9
PC-MH	75,9
PC-DH	77,8

El proceso de esterilización por calor seco baja la T_g a 77,8 °C. Esta disminución de T_g puede deberse a la oxidación térmica del policarbonato, lo que hace que su peso molecular disminuya [428] al permanecer durante más de 4 horas a 140 °C por encima de su T_g , esto podría estar relacionado con su disminución en su porcentaje de elongación. No se observa en la curva la absorción de agua ya que el PC, si bien contiene grupos polares fuertes (C=O), hay átomos de oxígeno en ambos lados que suprimen la capacidad de unirse a las moléculas de agua [429].

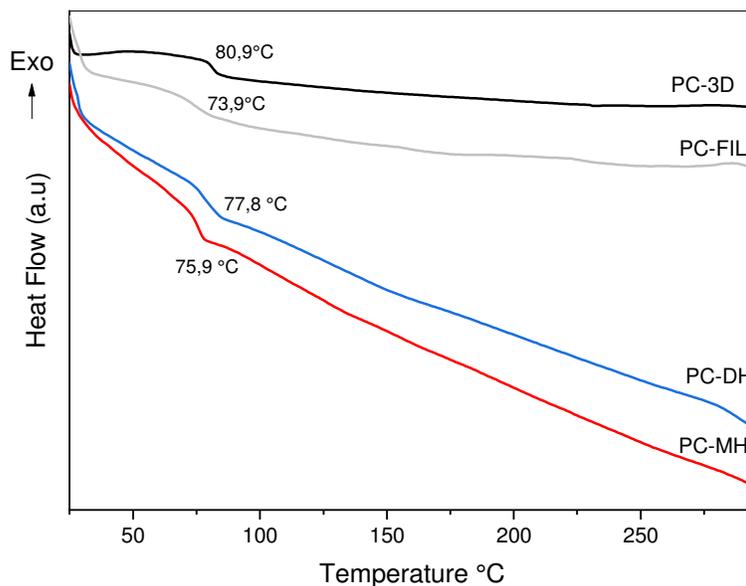


Figura VIII- 4. Comparación de los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para PC impreso por MEX, esterilizado por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

8.1.5 Resultados de caracterización termomecánica del PC

Para caracterizar termo-mecánicamente al PC se realizaron los ensayos de DTMA (DMA) y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

8.1.5.1 Resultados de los ensayos de DMA sobre PC

La Figura VIII- 5a indica el módulo de almacenamiento versus la temperatura para el PC empleando la técnica de DMA. La curva muestra el comportamiento característico de un polímero amorfo con un rápido decremento del módulo de almacenamiento después de la temperatura T_g . La T_g , basada en el segundo pico de la curva $\tan \delta$ (Figura VIII- 5b), es de 48°C (PC-3D), ver Tabla VIII- 5. La meseta que indica la rigidez frente a la temperatura es la más amplia.

Inicialmente el módulo de almacenamiento con la esterilización por calor húmedo es más bajo que PC-3D, pero luego se recupera la rigidez del material y la T_g ($145,2^{\circ}\text{C}$) es igual que la de PC-3D. Sin embargo, se observa que el pico de la curva $\tan \delta$ es más bajo, siendo la parte elástica más alta en el material impreso sin esterilizar.

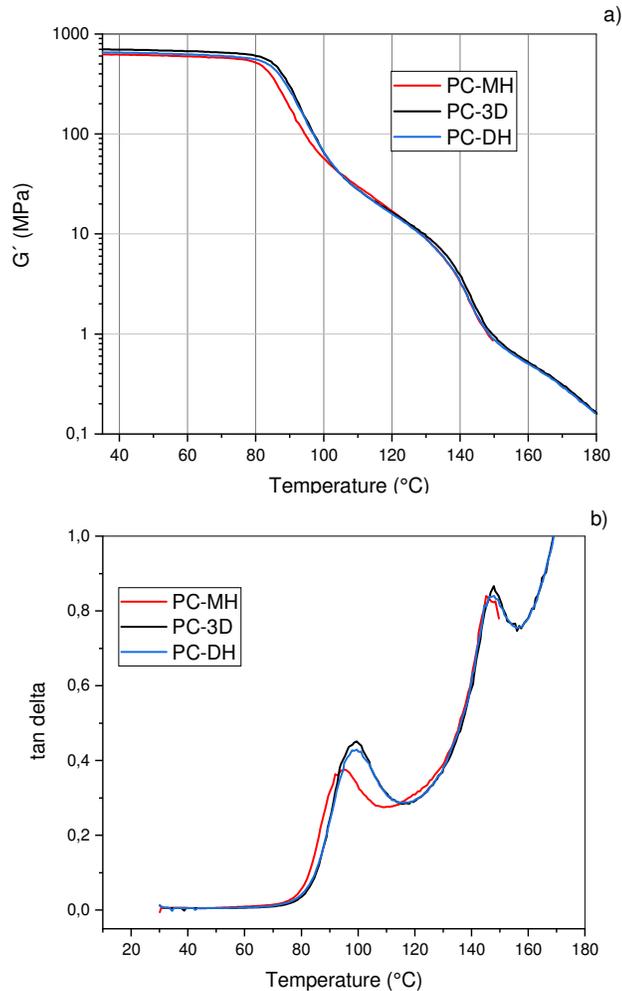


Figura VIII- 5. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PC impreso por MEX a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de PC.

Se encuentran 2 picos en la curva de $\tan \delta$ correspondientes a dos transiciones. El primer pico, alrededor de 100°C , es una transición secundaria y se la puede atribuir a la absorción de agua denominada transición β , y el segundo pico a la temperatura de transición vítrea del policarbonato, denominada transición α [430]. Las transiciones secundarias, están influenciadas por diluyentes, humedad, rellenos y pigmentos, entre otros factores. Se observa la disminución de T_g , debido a que el agua actúa como plastificante, para la muestra esterilizada por calor húmedo. Las transiciones secundarias dependen del contenido de agua de las muestras. Además, la cantidad de agua absorbida depende de la polaridad de la molécula. Los resultados indican que el hidrógeno del agua absorbida se une a grupos polares a lo largo de la cadena del polímero y, como tal, participa en los procesos moleculares que dan lugar a la transición β . El estado vítreo β tienen lugar en polímeros con o sin grupos laterales flexibles y se cree que se deben a movimientos de rotación locales de la cadena principal y / o movimientos de grupos colgantes con diferentes grados de cooperatividad [431].

Con la esterilización por calor seco el módulo de almacenamiento es ligeramente bajo que el PC-3D, sin embargo, la t_g (148°C) es igual que la de PC-3D. Se observa que el pico de la curva $\tan \delta$ es de casi de la misma altura que la de PC-3D, que indica un mínimo cambio en las propiedades de almacenamiento

(elasticidad) y amortiguación. De acuerdo con esto el primer pico encontrado en el ensayo de DSC correspondería al pico de la transición β , ya que la literatura establece que la T_g para el PC es alrededor de 148°C [432][433][434].

Tabla VIII- 5. Módulo de almacenamiento (G') a 40°C y 110°C y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras impresas en 3D por MEX de PC y esterilizadas por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

Tipo	G' a 40°C (MPa)	G' a 110°C (MPa)	T_g ($^\circ\text{C}$)
PC-3D	696	27,3	148
PC-MH	621	29,3	145,2
PC-DH	650	27,3	148

8.1.5.2 Resultados de ensayo de TMA de policarbonato

A través de este método se encontró para policarbonato impreso en 3D que la T_g es de $80,9^\circ\text{C}$, este valor disminuye con los procesos de esterilización por calor seco y calor húmedo. Los cambios en T_g no son significativos, lo que es consistente con los cambios en las propiedades mecánicas y los resultados de DSC.

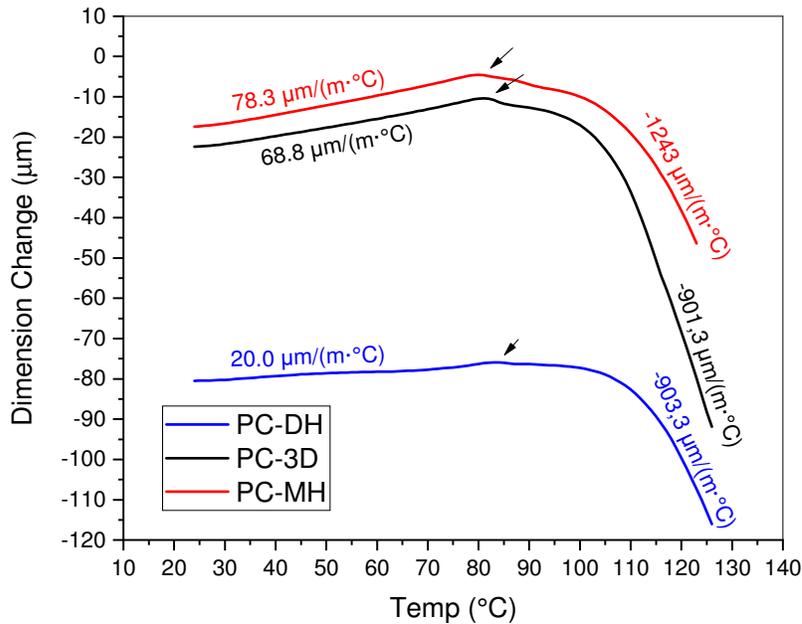


Figura VIII- 6. Curvas de Análisis termo-mecánico (TMA) de PC impreso en 3d impresos y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

La

Tabla VIII- 6 muestra el coeficiente de expansión térmica lineal (CTE), que está dado por la pendiente de la curva en Figura VIII- 6, a temperaturas representativas del material, CTE1 representa el CTE a temperaturas inferiores a la T_g y CTE 2 representa el coeficiente de expansión térmica para temperaturas superiores a la T_g . Los coeficientes de expansión térmica encontrados difieren de los presentados según [435], esta diferencia se puede atribuir al hecho de que la impresión 3D tiene espacio libre en su estructura a pesar de una densidad de llenado de impresión del 100%.

Tabla VIII- 6 Temperatura de transición vítrea y coeficiente de expansión térmica después de la prueba TMA en muestras de PC impresas por MEX y esterilizados por calor húmedo y calor seco.

Material	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$
PC-3D	80,9	68,75 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @80°C	-1243 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @127,90°C
PC-MH	80,6	78,31 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @80°C	-901,3 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @123,15°C
PC-DH	80,0	19,97 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @71°C	-903,3 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ @126,82°C

Se encontró que el CTE disminuye un 70% bajo la T_g , para el PC esterilizado por calor seco, después de T_g , el CLTE del PC con los dos procesos de esterilización son prácticamente los mismos. Debido a que en los dos procesos de esterilización por calor húmedo (121°C) y calor seco (140°C), se superan las temperaturas de transición vítrea y aumenta su CTE, existe la posibilidad de que las dimensiones del material se mantengan modificadas después del proceso de enfriado, ya que físicamente no se encontraron cambios dimensionales en las probetas luego de los procesos de esterilización.

8.1.6 Resultados de caracterización óptica del PC

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en microscopio SEM y colorímetro sobre el PC impreso en 3D.

8.1.6.1 Caracterización óptica del PC por Microscopia SEM

De acuerdo con las imágenes de microscopio SEM no se nota agrietamiento, alteración del contorno, cambios de la superficie, presencia de huecos o microcavidades y/o separación de capas (Figura VIII- 7). En otros estudios sobre policarbonato esterilizado a diferentes temperaturas, sobre 121°C por calor húmedo para coronas dentales estéticas, no se observaron cambios superficiales al realizar la revisión por estereomicroscopio a 60X, pero a través de micrografías por SEM se ha observado grietas y alteración del contorno de las coronas, estas grietas se produjeron por la presencia de las microfibras de vidrio en el compuesto y debido a que la esterilización se llevó a cabo a 134°C, siendo el punto de distorsión por calor de las coronas de 132.2°C, también se observaron cambios superficiales con la esterilización por calor húmedo a 121°C, similar a esta investigación, pero con un tiempo de exposición de 30 minutos[436].

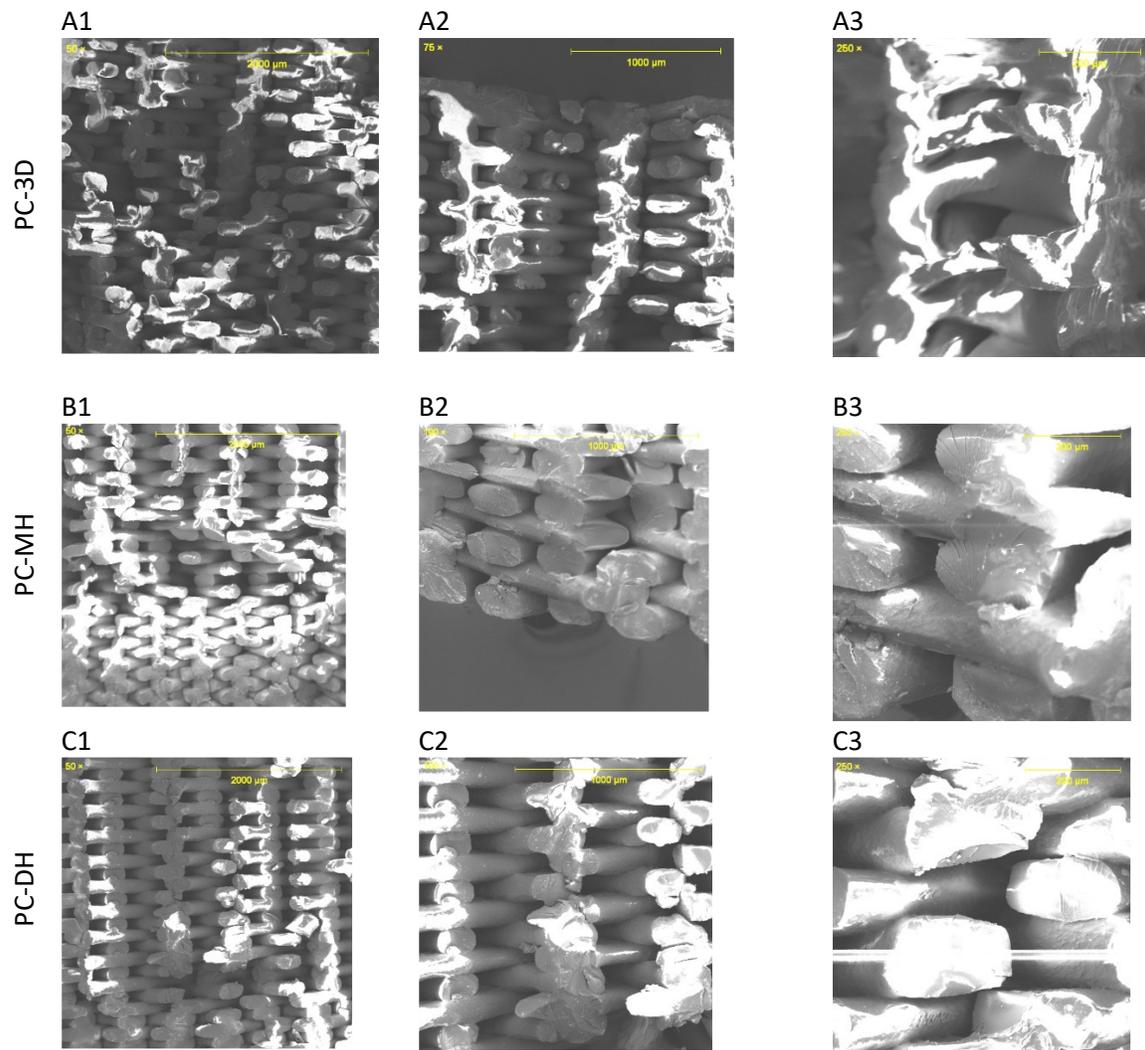


Figura VIII- 7. Imágenes ópticas típicas de PC impreso después de sufrir una fractura con la prueba Izod. A1-A3) Sección transversal de las muestras PC-sin esterilizar, B1-B3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, C1-C3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

8.1.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro para PC

Para las muestras esterilizadas de PC se reportan las coordenadas L^* , a^* y b^* . La coordenada L^* representa la luminosidad y está relacionada con el brillo del material, y los parámetros a^* y b^* muestran la intensidad de los colores opuestos verde-rojo y azul-amarillo, respectivamente [437]. Además, se midieron el índice amarillento (YI) la diferencia total del color (ΔE).

Tabla VIII- 7. Parámetros de color para el espacio CIE $L^*a^*b^*$ de PC sin esterilizar y con los procesos de esterilización.

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PC	$75,54 \pm 0,21^a$	$-0,63 \pm 0,03^a$	$-0,05 \pm 0,09^a$	0^a	$-0,75 \pm 0,16^a$
PC-DH	$75,78 \pm 1,57^a$	$-0,58 \pm 0,04^a$	$-0,38 \pm 0,14^a$	$1,23 \pm 0,30^b$	$-1,67 \pm 0,06^b$
PC-MH	$85,21 \pm 0,32^b$	$-0,37 \pm 0,01^b$	$-1,06 \pm 0,08^b$	$9,73 \pm 0,31^c$	$-2,79 \pm 0,14^c$

^{a-b} Diferentes letras dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos ($p < 0,05$).

Los valores de color de las muestras esterilizadas por calor húmedo presentan diferencias significativas ($p < 0,05$) en los parámetros L^* , a^* y b^* . La coordenada a^* fluctúa cerca de 0, lo que indica que ni el verde o rojo son dominantes en el material. Los valores cercanos a 0 del parámetro b^* indican un mínimo

cambio hacia el color azul, el valor de L^* aumenta, que indicaría un aclaramiento de la muestra. El material con el que se trabajó inicialmente es un policarbonato transparente, de acuerdo con el color reportado para el PC de la Tabla VIII- 7. No se muestran cambios de color en las muestras esterilizadas por calor seco en los valores de color L^* , a^* y b^* ($p > 0,05$).

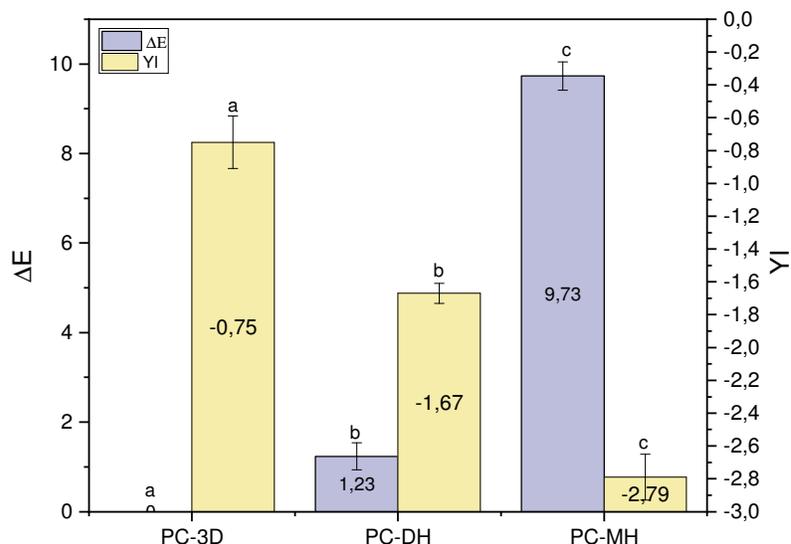


Figura VIII- 8. Diferencia total de color ΔE e índice de amarillez (YI). Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

La diferencia total de color (ΔE) de las muestras estudiadas se indica en la Figura VIII- 8. En la muestra esterilizada por calor húmedo, el valor de ΔE indica una diferencia de más de dos unidades (9,73), por lo tanto, el cambio de color es apreciable para el ojo humano [26]. Se determinaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras estudiadas. El YI disminuyó con los dos procesos de esterilización, lo que indica que no hay amarillamiento y por lo tanto degradación hidrolítica [440], [440], o la formación de grupos funcionales cromofóricos como los ácidos carboxílicos [441].

8.1.7 Resultados de caracterización por FTIR del PC

La característica del PC es el enlace de carbonato o el grupo funcional carbonilo (Figura VIII- 9). Para el PC sin esterilizar, se observan bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H (grupo metilo) a 2927 cm^{-1} y CH_2 a 2850 cm^{-1} a 1714 cm^{-1} se encuentra un movimiento de tensión de $\text{C}=\text{O}$ [30][31], movimiento de tensión de enlaces C-C (anillo de benceno) a 1504 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-O ocurre alrededor de 1239 cm^{-1} [32, 33, 34]. En el rango de huellas dactilares de 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} otros picos están relacionados con el estiramiento del enlace C-C [35], [448]. Se tiene un estiramiento de un grupo carbonato a 1774 cm^{-1} [37].

No se observa la presencia de grupos carbonilo alrededor de 1750 cm^{-1} , lo que indica que no hay presencia de degradación significativa [38]. El pico del movimiento de tensión a 1504 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} ha disminuido para los dos procesos de esterilización. Igualmente, no se muestran los picos a 1191 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} para los dos procesos de esterilización. El pico de 1714 cm^{-1} se ha trasladado a 1725 cm^{-1} . Se pierde el pico de 1774 cm^{-1} , correspondiente a la integridad del enlace carbonato [37].

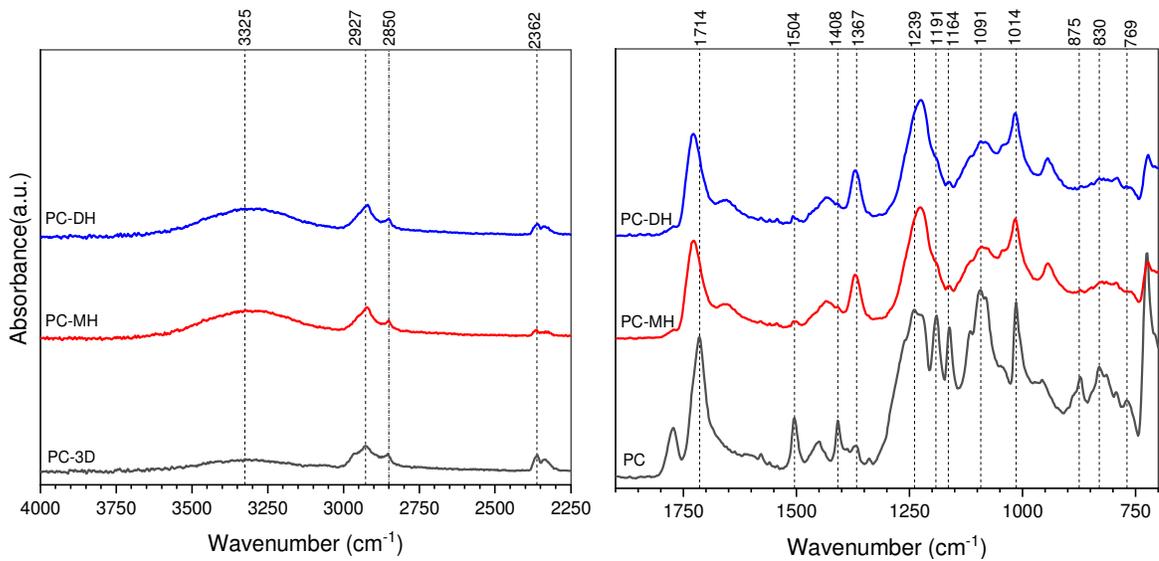


Figura VIII- 9. FTIR -ATR para el PC esterilizado por calor húmedo y calor seco.

8.1.8 Conclusiones sobre los efectos de la esterilización sobre PC

1. No se observaron cambios en las propiedades mecánicas del policarbonato impreso por MEX, cuando se realiza un solo ciclo de esterilización por calor húmedo, se observa un aumento en la temperatura de transición vítrea, lo que indicaría que en un ciclo de esterilización aplicado no hay efectos de degradación del material por hidrólisis.
2. El proceso de esterilización por calor seco del policarbonato impreso por MEX produce una disminución en la elongación a la rotura del material, lo que indica fragilidad debido a la oxidación causada por someter el material a 140 ° C durante 4 horas.

8.2 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE NYLON IMPRESO POR MEX

8.2.1 Introducción al nylon

El nylon es un polímero termoplástico que corresponde al grupo químico "Amida"[451]. En el uso común, el prefijo "PA" de poliamida o el nombre "Nylon" se usan indistintamente y son equivalentes en significado. Existen varios tipos de nylon usados en aplicaciones cotidianas, por ejemplo, el Nylon-6, Nylon-6.6, Nylon-6,10, Nylon-6,12, Nylon-11 y Nylon-12 y Nylon MXD6 [452], [453],[460]. El desarrollo inicial de poliamidas, primeramente, el nylon 6.6 y prontamente el nylon 6, se concentró en su potencial como materiales creadores de fibras, en los cuales la resistencia, elasticidad su alta impregnación de tintas se consideraron propiedades significativas [455]. El nylon se caracteriza por su gran resistencia mecánica, bajo peso, flexibilidad y durabilidad por esta razón se utiliza en piezas con alta demanda mecánica [456] y productos en el área de la salud [457]. Este material es versátil, fuerte, resistente a altas temperaturas y a diversos agentes químicos como álcalis ligeros y ácidos [458] y tiene una resistencia considerable a la fractura [459]. El nylon es un material con un bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. La adición de fibras en este material mejora su módulo de Young [460].

Como desventaja, el nylon absorbe fácilmente la humedad, por lo que se recomienda el uso de materiales absorbentes para el almacenamiento, para evitar la inestabilidad dimensional y el cambio en las propiedades susceptibles a la humedad relativa [461]. La absorción de agua del nylon reduce su resistencia a la tracción y módulo elástico, aumentando su tenacidad y flexibilidad [462]. Los cambios en las propiedades pueden ser significativos (50% o más), aunque varían mucho dependiendo del tipo de poliamida (PA)[463]. El nylon tiene una temperatura de procesamiento entre 240 y 280 ° C con un alto grado de contracción volumétrica (1-2%) que permite generar huecos en paredes gruesas durante la solidificación [464]. Sin aditivos estabilizadores (UV), este material tiene baja resistencia a la radiación UV, lo que provoca fragilidad y cambio de color [465].

En referencia al nylon como material para manufactura aditiva por MEX, la resistencia a la tracción para piezas impresas en 3D depende de la técnica, densidad patrón de llenado, altura de capa, entre otros factores [466], siendo menor su resistencia a la tracción que piezas inyectadas [467]. Para la impresión de piezas de nylon por MEX se requiere que las piezas el filamento sea secado con anterioridad, que el proceso se lo realice en una cabina cerrada y tener una cama de impresión calefactada, para evitar la contracción [468]. Existen varios tipos de filamentos de nylon para la impresión por MEX, en esta investigación se usa el z-nylon (PA12) de la empresa Zortrax, el cual es un filamento de impresión 3D versátil y resistente a altas temperaturas y diversos productos químicos. Se puede postprocesar con herramientas destinadas al mecanizado de metales. El filamento absorbe rápidamente la humedad y debe almacenarse en una bolsa impermeable con un absorbedor de humedad. El Z-nylon tiene una contracción relativamente alta, por lo que su uso no es aconsejable en la impresión 3D de grandes formas geométricas con pendientes pronunciadas[469][470]. Se usa la poliamida 12 en MEX, debido a su menor capacidad de absorber agua en comparación con PA6 o PA6-6 y su menor temperatura de fusión. En la Figura VIII- 10 se muestra la estructura química de la PA12.

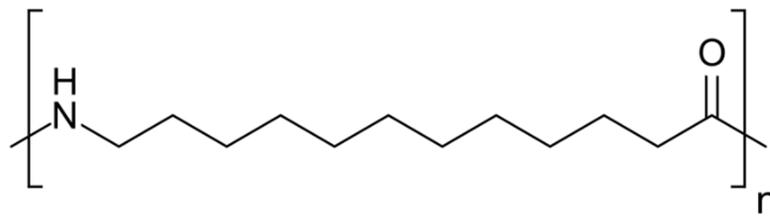


Figura VIII- 10. Estructura química Z-nylon (PA-12) [471].

8.2.2 Nomenclatura de las muestras de nylon

En la Tabla VIII- 8 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de nylon a lo largo de esta investigación.

Tabla VIII- 8. Nomenclatura de las muestras de nylon impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco.

Nombre de la muestra	Material	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PA-3D		Sin esterilizar		
PA- DH	PA12 (Z-nylon)	Calor seco	Lineal	80
PA-MH		Calor húmedo		

8.2.3 Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de mecánicas del nylon

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Izod y dureza Shore sobre nylon impreso en 3D por MEX.

8.2.3.1 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en las propiedades de tracción y flexión del policarbonato impreso por MEX

A partir del ensayo de tracción se obtuvo los resultados que se indican en la Figura VIII- 11. La resistencia a la tracción de la muestra impresa en 3D es de 22,7 MPa, inferior al valore reportado por el fabricante, lo cual se debe al porcentaje de relleno usado (80%), perímetros usados (2) y patrón de relleno (lineal). El módulo de elasticidad es de 3084 MPa y el porcentaje de elongación a la rotura es de 6,51 % Tabla VIII- 9, lo cual difiere de los valores presentados por el fabricante del Z-nylon, debido a las causas ya indicadas.

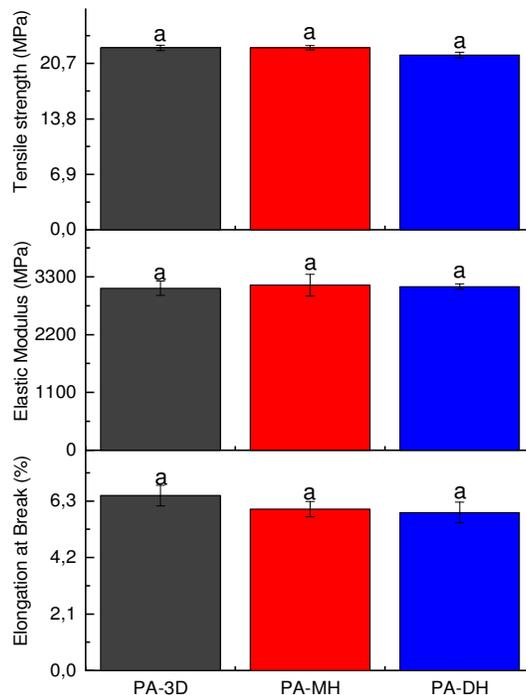


Figura VIII- 11. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de tracción del nylon.

Luego de los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco no se encuentran cambios significativos en el módulo de elasticidad, resistencia a la tracción y porcentaje de elongación a la rotura en las probetas de Z-nylon ensayadas ($p > 0,05$). Se muestra un pequeño aumento en la resistencia a la flexión ($p < 0,05$), pero el módulo de flexión se mantiene igual (Figura VIII- 12). Se obtuvieron conclusiones similares en otros estudios [472]. En el estudio de Wingham et al. [473], en poliamida 12 usada en el proceso de impresión 3D por sinterización láser (LS) se encuentra una reducción del módulo de elasticidad y resistencia a la tracción y un aumento de la elongación a la rotura, estas diferencias con los resultados obtenidas en este estudio pueden deberse a la carga que usa la poliamida 12 para formar el Z-nylon o el tiempo a alta temperatura que tiene que pasar la PA-12 en el proceso de LS.

En los estudios realizados por Yilmaz et al. [436] y Sicard [474] se recomienda el uso de calor seco para esterilizar el nylon, lo que es consistente con los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral.

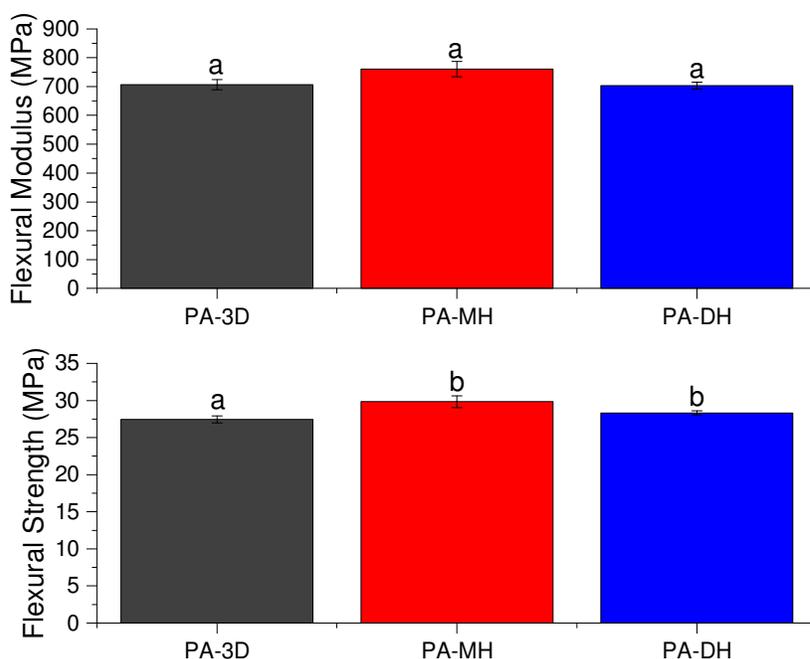


Figura VIII- 12. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de flexión del nylon.

Tabla VIII- 9. Propiedades mecánicas de muestras de nylon impresas por MEX sometidas a procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de elasticidad MPa	Resistencia máxima a la tracción MPa	Elongación a la rotura %	Resistencia a la flexión MPa	Módulo de flexión MPa	Resistencia al impacto IZOD kJ/m ²	Dureza Shore (D)*
PA-3D	3085±137 ^a	22,7±0,33 ^a	6,5±0,4 ^a	27,5±0,3 ^a	706±17,4 ^a	58,2±2,4 ^a	74,2±0,8 ^a
PA-MH	3144±205 ^a	22,6±0,29 ^a	6,0±0,3 ^a	29,8±0,8 ^b	761±26,5 ^a	59,4±3,3 ^a	74,3±0,4 ^a
PC-DH	3115±51 ^a	21,8±0,36 ^a	5,9±0,4 ^a	28,3±0,3 ^b	703±12,2 ^a	57,2±1,5 ^a	74,0±0,6 ^a

^{a-b} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0,05$), aplicando la comparación de pares de Tukey.

8.2.3.2 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en la dureza y resistencia al impacto del nylon impreso por MEX

La muestra PA-3D, tiene una dureza Shore D de 74.2 y una absorción de energía al impacto Izod de 58,2 kJ/m², luego de los procesos de esterilización, no se encontraron cambios significativos ($p > 0,05$) en los valores (Tabla VIII- 9), lo que está en concordancia con los resultados de las pruebas de tracción. Los resultados indicarían que la muestra no ha absorbido agua, la cual tiene un efecto significativo en sus propiedades lo cual garantiza por lo menos un ciclo de esterilizado sin problemas con cualquiera de los dos métodos.

8.2.4 Resultados de caracterización térmica del nylon

Se realizó la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido sobre, el material impreso sin esterilizar, como muestra de control (PA-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PA-MH) y calor seco (PA-DH).

8.2.4.1 Caracterización por DSC del Nylon

Para el PA-3D, se observan 2 transiciones de la línea base y el pico de fusión. Los resultados de las pruebas DSC se muestran en la Tabla VIII- 10. Se encontró que la T_g del material impreso no esterilizado es de 41,4 °C y su temperatura de fusión (T_m) es de 177°C (Figura VIII- 13), no se encuentran picos de cristalización en frío, lo que concuerda con otros estudios para PA12 [475].

Con el proceso de esterilización por calor húmedo (PA-MH) hay un aumento de 3,6 °C T_g y un aumento en T_m de 3 °C. La cristalinidad del nylon impreso es del 22,7%, que se reduce al 19,7% para PA-MH, para el cálculo del porcentaje de cristalinidad, se utilizó la ecuación (4.1), entalpía de fusión para el material de nylon teóricamente 100% cristalino ($\Delta H_{100} = 209.3 J \cdot g^{-1}$) [476][477]. De acuerdo con el resultado de la prueba de flexión, el material aumenta ligeramente su resistencia a la flexión, lo que podría justificar el aumento de la T_g . Se ha estudiado previamente que el valor de T_g en las poliamidas está afectado por el contenido de agua, ya que las moléculas absorbidas de agua rompen los enlaces hidrógeno del material bajando la temperatura de transición vítrea probablemente degradando el material [478]. Los polímeros PA-12 contienen fuertes grupos polares que favorecen la unión de moléculas de agua por puentes de hidrógeno [23], sin embargo, en este caso, no se visualiza en la curva de DSC un cambio por la absorción de agua.

Tabla VIII- 10. Resultados de la prueba de DSC sobre z-nylon impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo, calor seco.

Material	Parámetros DSC				
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	X_c (%)
PA-3D	41,4	177	52,7	0,00	25,2
PA-MH	45,0	180	46,7	0,00	22,3
PA-DH	41,5	179	54,6	0,00	26,1

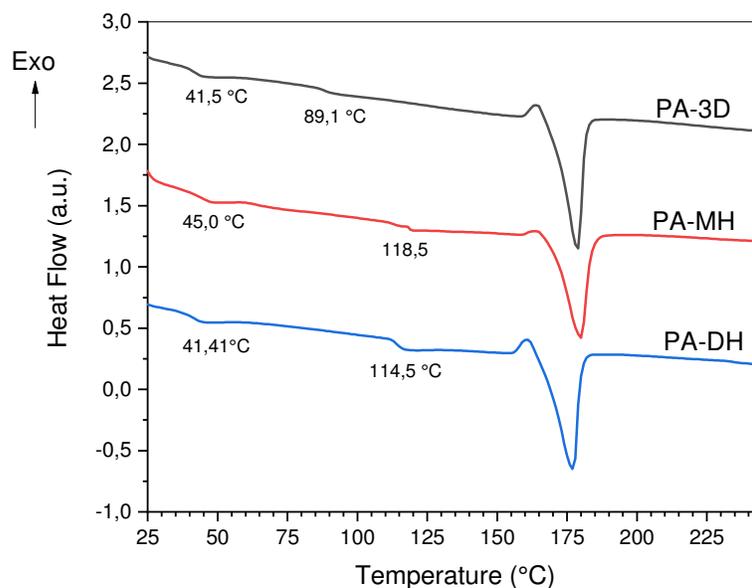


Figura VIII- 13. Comparación de los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para nylon impreso por MEX, esterilizado por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

8.2.5 Resultados de caracterización termomecánica del nylon

Para caracterizar termo-mecánicamente al nylon se realizaron los ensayos de DTMA (DMA) y el ensayo de TMA, los resultados se presentan a continuación.

8.2.5.1 Resultados de los ensayos de DMA sobre nylon

La Figura VIII- 14a muestra el módulo de almacenamiento G' , como función de la temperatura para nylon PA12 sin esterilizar (PA-3D), el cual muestra un decremento pronunciado a partir de 35°C, similar a las curvas de PA-12 de otros estudios [477]. La Figura VIII- 14b presenta la curva $\tan \delta$, PA-3D muestra la temperatura de transición vítrea cuando $\tan \delta$ alcanza el máximo en 52,9°C, esta relajación es causada por el movimiento molecular que involucra el segmento principal de la cadena polimérica, relacionado con la fase amorfa. Se muestra el inicio de otra elevación hacia un pico que se puede atribuir al movimiento segmentario en las regiones cristalinas, por debajo del punto de fusión.

La curva del PLA-MH muestra el mismo comportamiento que la de PA-3D, con la disminución de los valores de G' desde 35°C, pero con un valor de módulo de almacenamiento mayor, por ejemplo, 325 MPa a 40°C. Algunos valores de G' en función de la temperatura se presentan en la Tabla VIII- 11. El valor del máximo de $\tan \delta$ es menor, lo que indica un mayor comportamiento disipativo del material y la absorción de agua, estos resultados se interpretan en términos del efecto de enlace de hidrógeno del agua sobre el monómero de PA12 y el polímero [479].

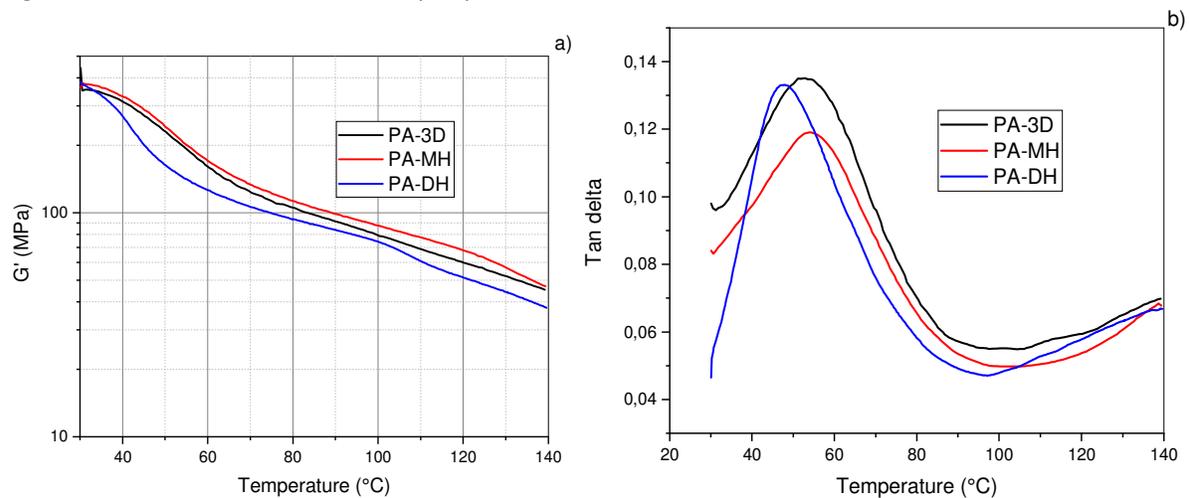


Figura VIII- 14. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para nylon impreso por MEX a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de nylon.

En la esterilización por calor seco la curva de G' presenta una disminución más marcada desde los 30°C y un valor de G' más bajo (266 MPa a 40°C). Los valores máximos de $\tan \delta$ para PA-3D y PA-DH fueron de aproximadamente 0,13, respectivamente. Estos valores sugieren que tienen un comportamiento visco-disipativo similar.

Tabla VIII- 11. Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110°C y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras impresas en 3D por MEX de nylon y esterilizadas por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

Tipo	G' a 40 °C (MPa)	G' a 110 °C (MPa)	T_g (°C)
PA-3D	311	68,4	52,9
PA-MH	325	77,1	54,2
PA-DH	266	60,8	47,8

8.2.5.2 Resultados de ensayo de TMA de nylon

Las curvas de TMA se encuentran en la Figura VIII- 15, en esta se observa que el coeficiente de expansión térmica lineal del PA nylon esterilizado es de $184.0 \mu\text{m} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ a 80°C y sube a $174,56 \mu\text{m} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, lo que se debe al mayor movimiento de las cadenas poliméricas, arriba de la temperatura de transición vítrea.

Se encuentra que el coeficiente de expansión térmica disminuye con los dos procesos de esterilización, siendo mayor la disminución con el proceso de esterilización por calor húmedo (17%). Para la esterilización por calor seco el CTE disminuye un 6%, lo mismo que corresponde al cambio mínimo en la cristalinidad de este material, obtenido en la prueba DSC. Un resumen de los resultados de TMA se muestra en la Tabla VIII- 12.

Tabla VIII- 12. Temperatura de transición vítrea y coeficiente de expansión térmica después de la prueba TMA en muestras de nylon impresas por MEX y esterilizados por calor húmedo y calor seco.

Tipo	T_g °C	CTE 1 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	CTE 2 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$
PA-3D	43,0	$184,0 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}) @80^\circ\text{C}$	$273,7 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}) @124,56^\circ\text{C}$
PA-MH	46,0	$152,8 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}) @80^\circ\text{C}$	$228,0 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}) @128,84^\circ\text{C}$
PA-DH	43,0	$173,3 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})@80^\circ\text{C}$	$239,6 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}) @128,49^\circ\text{C}$

Para el calor húmedo, aunque la cristalinidad de PA disminuye, hay un ligero aumento de la T_g , se cree por el aumento en la resistencia a la flexión del material, debido a su fragilidad, por degradación del material [41] o por el proceso de recocido cuando se somete a una temperatura superior a T_g durante el proceso de esterilización [480], [481], [482]. Después de T_g , el CTE del nylon con los dos procesos de esterilización son prácticamente similares.

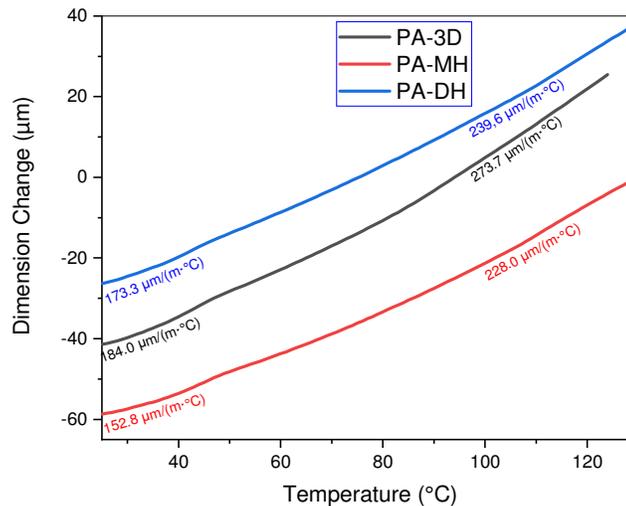


Figura VIII- 15. Curvas de Análisis termo-mecánico (TMA) de nylon impreso en 3d impreso y esterilizado con calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

8.2.6 Resultados de caracterización óptica del nylon

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en microscopio SEM y colorímetro sobre el PC impreso en 3D.

8.2.6.1 Caracterización óptica del nylon por microscopía SEM

En la Figura VIII- 16 se presentan las fotografías de la superficie de fractura del z-nylon de las muestras después de la prueba de impacto Izod se muestran con un aumento de hasta 100 X. Después de ambos procesos de esterilización, no se observaron cambios morfológicos como la separación de las capas de impresión, aumento de microgrietas. La rotura parece ser dúctil, ya que la deformación plástica se muestra en los filamentos.

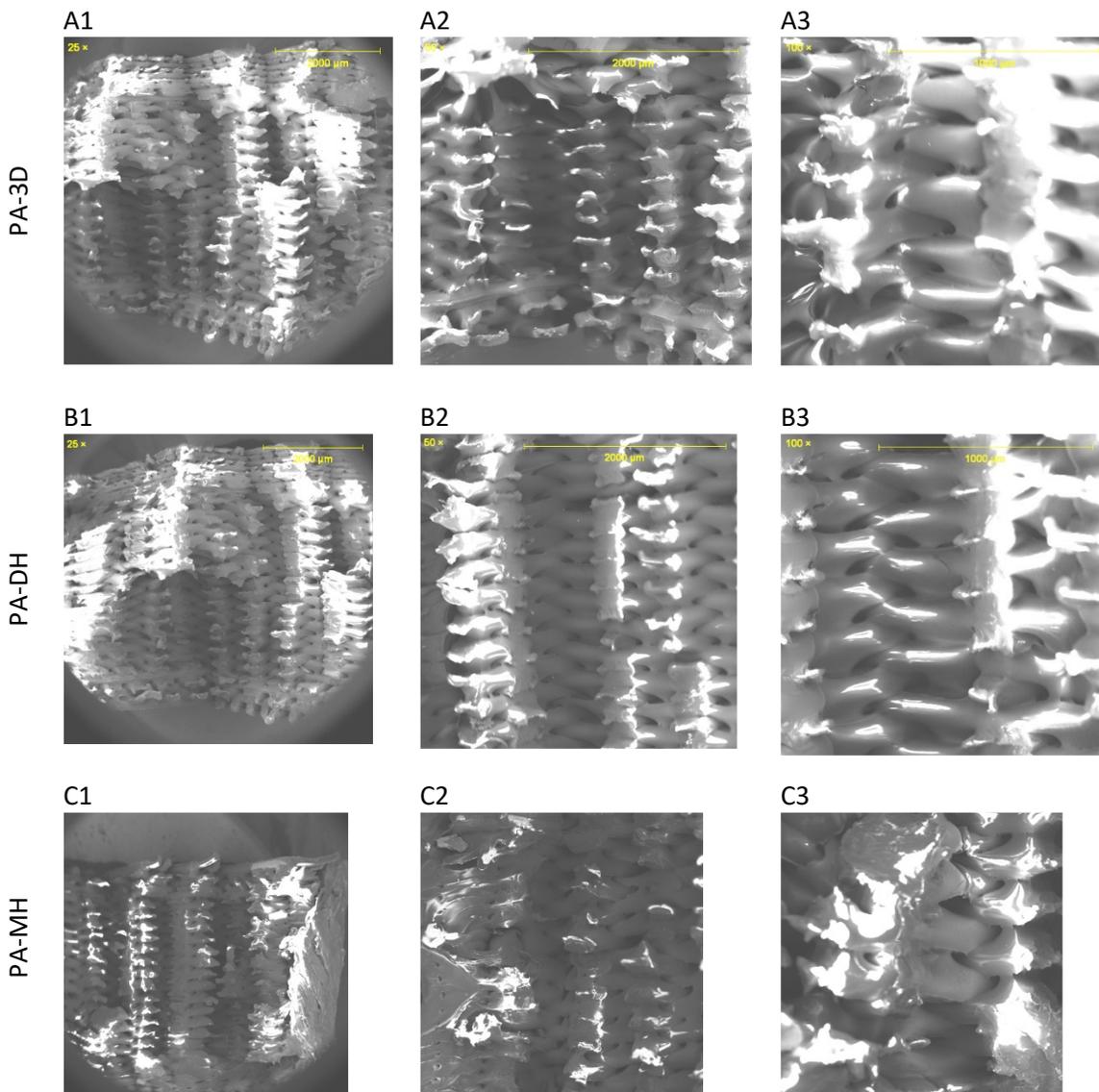


Figura VIII- 16. Imágenes ópticas típicas de nylon impreso después de sufrir una fractura con la prueba Izod. A1-A3) Sección transversal de las muestras PA sin esterilizar, B1-B3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, C1-C3) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

8.2.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro para nylon

Los valores de color de las muestras esterilizadas por calor húmedo presentan diferencias significativas ($p < 0,05$) en los parámetros L^* y a^* , que indica que la muestra es ligeramente más clara y su tonalidad sube mínimamente hacia el verde. La coordenada b^* del PA-3D fluctúa cerca de 0, lo que indica que ni el verde ni el rojo son dominantes en el material, mientras que en PA-MH el cambio en b^* no es significativo ($p > 0,05$). Es decir, no hay cambio hacia el color amarillo, un indicativo de que no hay degradación. El material con el que se trabajó inicialmente es un z-nylon negro, ver Tabla VIII- 13. Se observan cambios significativos ($p < 0,05$) en los parámetros L^* y b^* en las muestras esterilizadas por calor seco que indica un ligero color amarillo y menos claridad.

Tabla VIII- 13. Parámetros de color para el espacio CIE $L^*a^*b^*$ de nylon sin esterilizar y luego de los procesos de esterilización.

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PA-3D	$27,00 \pm 0,01^a$	$0,27 \pm 0,05^a$	$-0,11 \pm 0,05^a$	0 ^a	$0,24 \pm 0,16^a$
PA-DH	$24,94 \pm 0,02^b$	$0,27 \pm 0,05^a$	$-0,33 \pm 0,03^b$	$2,08 \pm 0,02^b$	$-0,85 \pm 0,23^b$
PA-MH	$28,03 \pm 0,28^c$	$0,22 \pm 0,06^b$	$-0,17 \pm 0,05^a$	$1,05 \pm 0,28^c$	$-0,25 \pm 0,31^a$

^{a-c} Diferentes letras dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos ($p < 0,05$).

La diferencia total de color (ΔE) de las muestras estudiadas se indica en la Figura VIII- 17. En la muestra esterilizada por calor seco el valor de ΔE indica una diferencia de más de dos unidades (2.08), por lo tanto, el cambio de color es apreciable para el ojo humano [71]. Se determinaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras estudiadas. El YI se redujo con los dos procesos de esterilización, lo que muestra que no hay amarillamiento del material y consecuentemente indicativo de que no ha habido degradación hidrolítica o la formación de grupos funcionales cromofóricos como los ácidos carboxílicos [34].

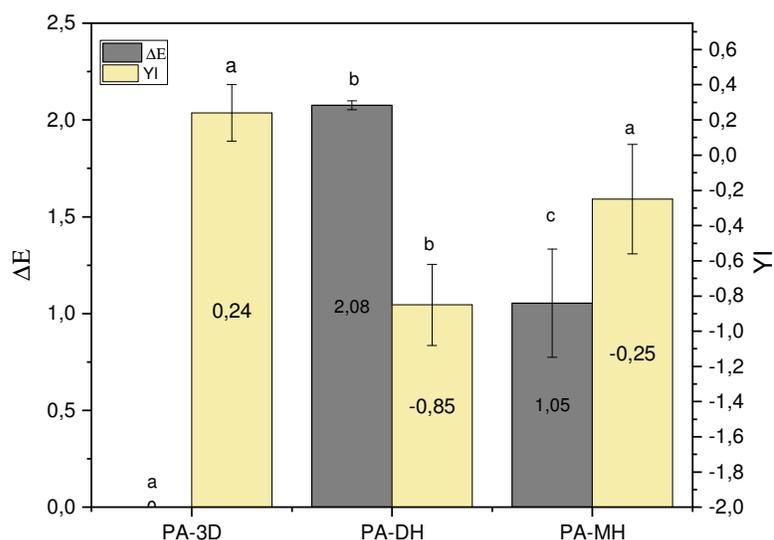


Figura VIII- 17. Diferencias totales de color (ΔE) y cambios en el índice de amarillez (YI). ^{a-c} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos de esterilización ($p < 0,05$)

8.2.7 Resultados de caracterización por FTIR del nylon

El material del Z-nylon es la poliamida 12 (PA12), en este espectro, las bandas de amida principales del PA12 aparecen en 1633 cm^{-1} y 1544 cm^{-1} debidas a la flexión de N-H, los grupos CH_2 (estiramiento

asimétrico) y CH₂ (estiramiento simétrico) se revelan en los números de onda de 3278 cm⁻¹, 2917 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹ respectivamente [483][484]. Además, los picos entre 1286 y 1065 cm⁻¹ se pueden atribuir al balanceo del esqueleto alifático C-C y C-H alifático de la poliamida [485].

Además, un número de pequeños picos son atribuidos NH, CO, CONH, CN, secuencias de metileno y formas cristalinas[486].

El proceso de esterilización por calor húmedo no presenta ningún cambio en los grupos funcionales, lo que confirmaría que en el material no se ha producido cambios químicos. En el PA-DH se observa la presencia de un pico a 1286 cm⁻¹ más pronunciado, el cual corresponde al balanceo del esqueleto alifático C-C.

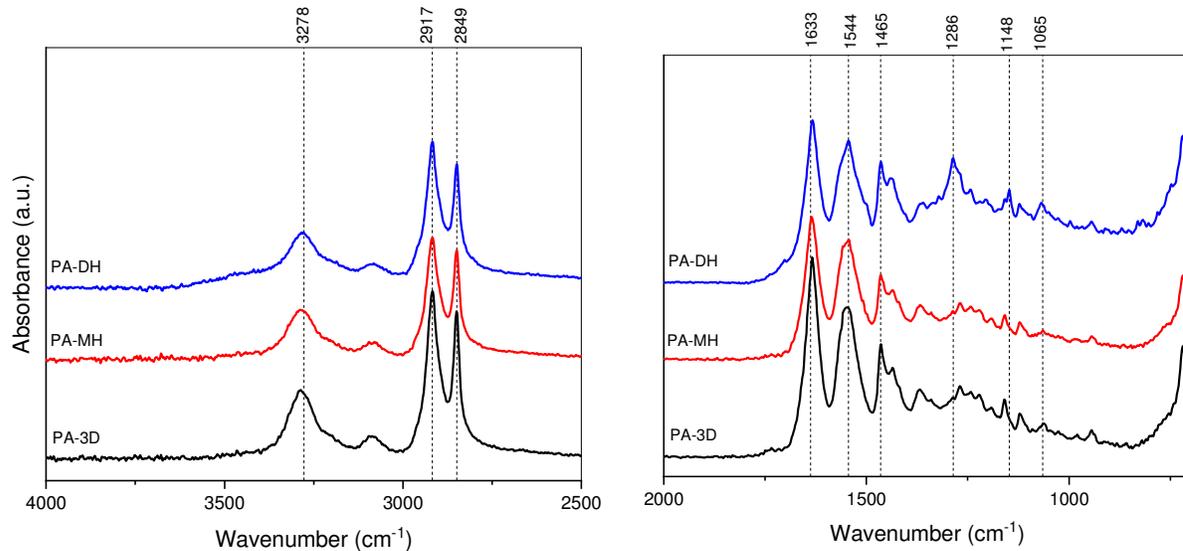


Figura VIII- 18. Espectro de FTIR-ATR de nylon esterilizado por calor húmedo y calor seco.

8.2.8 Conclusiones sobre los efectos de la esterilización sobre nylon

1. No se observan cambios en las propiedades mecánicas y ópticas del z-nylon impreso por MEX, cuando se realiza un único ciclo de esterilización por calor húmedo, obteniendo un aumento de la temperatura de transición vítrea y su resistencia al impacto, lo que indica que no hay degradación del material. Por lo tanto, se recomienda este material para la esterilización por calor húmedo.
2. El proceso de esterilización afecta al FS de z-nylon, se mantienen el resto de las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas de la PA, así mismo, se mantiene su temperatura de transición vítrea, lo que indicaría que no existe un proceso de degradación. Por lo tanto, también se recomienda este material para la esterilización por calor seco.

8.3 EFECTOS DE LOS PROCESOS DE ESTERILIZACIÓN DE CALOR HÚMEDO Y CALOR SECO SOBRE POLIPROPILENO IMPRESO POR MEX

8.3.1 Introducción al polipropileno

El polímero termoplástico polipropileno (PP), es una poliolefina, que se obtiene a partir del monómero propileno, el cual forma una cadena polimérica lineal Figura VIII-1. Es uno de los polímeros más comercializados actualmente [487], además es uno de los de menor coste (cuesta de 2 a 6 veces menos que el PLA) [488] ya que puede ser sintetizado a partir de materias primas petroquímicas de bajo coste usando un catalizador tipo Zieger [490], [491]. Al tener un carbono asimétrico en su estructura presenta tacticidad, las variantes isotácticas o sindiotácticas son semicristalinas, y comercialmente tienen entre 10% a 60% de cristalinidad y se tiene la variante atáctica que hacen al polímero amorfo [492]. El polipropileno isotáctico al tener una distribución regular de los grupos metilo es un material polimérico altamente cristalino con un punto de fusión de 165 a 175°C [493]. Debido a su alta cristalinidad, el propileno isotáctico tiene resistencias y temperaturas de deflexión térmica más altas que el polipropileno atáctico. Tiene un rango de transición vítrea desde -13°C hasta 0°C, dependiendo de las fases cristalinas y cristalinidad presentes en el material [494][495], pero a temperatura ambiente no se encuentra en estado vítreo por lo que es tenaz.

Al no tener grupos reactivos resiste el ataque químico, y al ser también impermeable [496] se usa para membranas geotextiles de protección de residuos líquidos [497]. Es un polímero apolar, por lo cual las fuerzas de cohesión son débiles, es una excelente aislante (altas frecuencias), por lo que le usa con otros polímeros para aplicaciones de electrónica y aislamiento electromagnético [498]. Es fácil de procesar y de relativo bajo coste, sin embargo, en ciertas aplicaciones no cumple las especificaciones de ingeniería, por lo que requiere mezclarse con otros polímeros y/u otras cargas para cumplir estas especificaciones [499]. Por ejemplo, se conforman copolímeros con elastómeros como el EPDM para aumentar su resistencia al impacto a bajas temperaturas [500]. Otra propiedad del polipropileno es su anti-adherencia [501], pero tiene baja resistencia al rayado, generando mala apariencia con el uso [502]. El polipropileno isotáctico tiene alta contracción, debido a su alta cristalinidad, lo que se evidencia en los procesos de inyección de plásticos de pared delgada [503]. Este material es substancialmente menos estable al calor, la luz y los ataques oxidantes (probablemente debido a la presencia de hidrógenos terciarios) que el polietileno y debe estabilizarse con antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta para que su procesado y comportamiento a la intemperie sean adecuados.

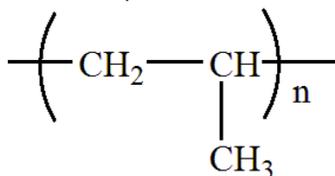


Figura VIII- 19. Estructura química polipropileno.

Es uno de los materiales poliméricos más ligeros, con una densidad relativa de 0,905, tiene una alta cristalinidad que le da una alta resistencia a la tracción, rigidez y dureza, por lo que se usa en aplicaciones como pedales de acelerador, cajas, equipajes, piezas de automóvil, envases para lavavajillas, tanques para transporte de líquidos, tuberías, recubrimientos de cables, botellas, piezas de lavadoras, en envases en la industria alimentaria [504].

El PP es un material aprobado por la FDA para uso en aplicaciones médicas [505]. Se lo puede someter a temperaturas altas (120°C) sin que sufra deformación. Se puede usar en equipos que tengan que ser esterilizados, por ejemplo, aplicaciones en medicina en material de laboratorio y frascos de diversos tipos. Se usan en oxigenadores sanguíneos para eliminar el dióxido de carbono de la sangre [506],

también se lo usa como material de sutura [507][508], la cual no se degrada con el tiempo ya que el PP es resistente a la degradación hidrolítica, pero puede sufrir degradación termo-oxidativa [509]. El PP es utilizado en aplicaciones como empaques médicos estériles de papel de grado quirúrgico, implantes médicos personalizados, mallas de reparación de hernias, membranas de diálisis [510], dispositivos para fijación de huesos, instrumental para odontología [511] y andamios para el crecimiento de tejido fibrocolagenoso [512]. Existen varias marcas comerciales de polipropileno en el mercado para aplicaciones médicas como Eltex, Carlona, Propathene, Biofol, entre otras [513].

La esterilización por radiación afecta al polipropileno [514],[515], ya que produce escisión de la cadena [516] o reticulación [517] Sin embargo, el ácido peracético y el plasma de peróxido de hidrógeno no lo dañan [518], el ozono produce una despolimerización a razón baja del PP [519], debido a radicales libres [520]. Según Rogers[247] y Qiu et al.[521] el polipropileno puede esterilizarse por calor húmedo bajo condiciones apropiadas (por ejemplo 105–118°C). Por calor seco se puede esterilizar hasta 135 °C sin apilamiento [522]. En los dos casos considerando los tiempos de exposición y considerando el grado, forma y formulación [246], se requiere que el PP tenga un estabilizador de calor para múltiples ciclos de esterilización [523].

No se ha masificado el uso del polipropileno como material para impresión 3D debido a que es un material apolar y no se adhiere fácilmente a la cama de impresión durante la impresión por MEX. Además, es un material altamente cristalino, lo que ocasiona que en la solidificación de cada capa de impresión se produzca contracción del material y se incremente el módulo de Young [524]. Esta contracción desarrolla esfuerzos termomecánicos que se alivian por la deformación fuera de plano de la pieza [525]. Dado que el polímero no se adhiere fuertemente a la cama de impresión, la pieza se deforma fácilmente, lo que resulta en una falla del proceso de impresión [526]. La dificultad de adhesión a la cama de impresión se la puede realizar mediante el uso de una fina capa de pegamento a base de acetato de polivinilo que permite una fuerte adhesión del polipropileno a la cama de impresión, con mínima contracción, sin que, al momento de despegar, se dañe el material del sustrato de la cama de impresión. Este proceso se lo llevó a cabo para la impresión de probetas para este estudio. También se han hecho estudios para mejorar la facilidad de impresión del PP con la adición de rellenos inorgánicos como talco y modificando los parámetros de impresión como la temperatura de extrusión, velocidad de extrusión y condiciones de enfriamiento [527]. Otra solución que se puede implementar para la impresión del PP es utilizar una placa de PP frotada previamente con un cepillo de acero y luego limpiada con alcohol garantizando una buena adhesión a la cama de impresión, también en estos estudios se pueden encontrar los parámetros de impresión recomendados [528].

En referencia a la esterilización del PP impreso en 3D, con la técnica de Polyjet se ha impreso partes de PP para aplicaciones médicas [529]. El PP se usa más como material de soporte y empaque para partes a esterilizarse por calor húmedo o plasma de peróxido de hidrogeno [530]. Se han propuesto e implementado moldes portátiles personalizados impresos en 3D basados en polipropileno (PP) para una recuperación ósea exitosa [531]. Sin embargo, no se ha estudiado el efecto de la esterilización. Se ha estudiado el efecto del proceso de esterilización por calor seco sobre cubos de polipropileno impresos por MEX los cuales fueron reforzados con fibra de vidrio, lo cual permitió disminuir la contracción. Estas partes no soportaron la esterilización a 134°C, pero si aguantaron varios ciclos a 121°C, solo se realizaron pruebas de resistencia a la compresión [243].

8.3.2 Nomenclatura de las muestras de polipropileno

En la Tabla VIII- 14 se ha definido la nomenclatura con la cual se designarán todas las muestras de polipropileno a lo largo de esta investigación.

Tabla VIII- 14. Nomenclatura de las muestras de nylon impresas por MEX y esterilizadas por calor húmedo y calor seco

Nombre de la muestra	Material	Proceso de esterilización	Tipo de relleno	% de relleno
PP-3D		Sin esterilizar		
PP-DH	Polipropileno	Calor seco	Lineal	80
PP-MH		Calor húmedo		

8.3.3 Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de mecánicas del nylon

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción, flexión, impacto Izod y dureza Shore sobre polipropileno en 3D por MEX.

8.3.3.1 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en las propiedades de tracción y flexión del policarbonato impreso por MEX

El propileno es un material muy flexible y elástico tal como confirman los resultados de las pruebas de tracción mostrados en la Tabla VIII- 15. Se obtuvo una resistencia a la tracción de 28,1 MPa, módulo de elasticidad de 350 MPa y porcentaje de elongación de 751%.

Tabla VIII- 15. Propiedades mecánicas de muestras de PP impresas por MEX sometidas a procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco.

Material	Módulo de Tracción MPa	Resistencia máxima a la tracción MPa	Elongación %	Resistencia a la flexión MPa	Módulo de flexión MPa	Resistencia al impacto Shore kJ/m ²	Dureza Shore (D)*
PP	350±22,2 ^a	28,1±1,49 ^a	751±49,1 ^a	4,78±0,49 ^a	437±48,5 ^a	18,0±1,19 ^a	49,6±0,70 ^a
PP-MH	326±40,0 ^a	23,0±2,26 ^a	501±41,6 ^b	5,06±0,26 ^a	410±22,9 ^a	19,2±0,50 ^a	53,6±1,03 ^b
PP-DH	147±14,6 ^b	23,4±1,27 ^a	269±22,7 ^c	6,96±0,49 ^b	568±43,2 ^b	26,9±1,25 ^b	55,6±0,34 ^b

Con el proceso de esterilización por calor húmedo los cambios en la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad no son significativos ($p > 0,05$), pero si se reduce el porcentaje de elongación a la rotura ($p < 0,05$). El calor húmedo no afecta a las propiedades de flexión del polipropileno, ($p > 0,05$). La Figura VIII- 20 y Figura VIII- 21 muestran una comparación de los cambios de las propiedades de tracción y flexión. En otro estudio realizado por Holl et al. [532], se obtuvieron reducciones del 5% en fuerza de tracción-cizallamiento en muestras del PP soldadas y esterilizadas por calor húmedo.

Luego del proceso de esterilización por calor seco el PP reduce su módulo de elasticidad y porcentaje de elongación a la rotura ($p < 0,05$), pero mantiene su resistencia a la tracción ($p < 0,05$), mientras el calor seco aumenta la resistencia y el módulo de flexión ($p < 0,05$).

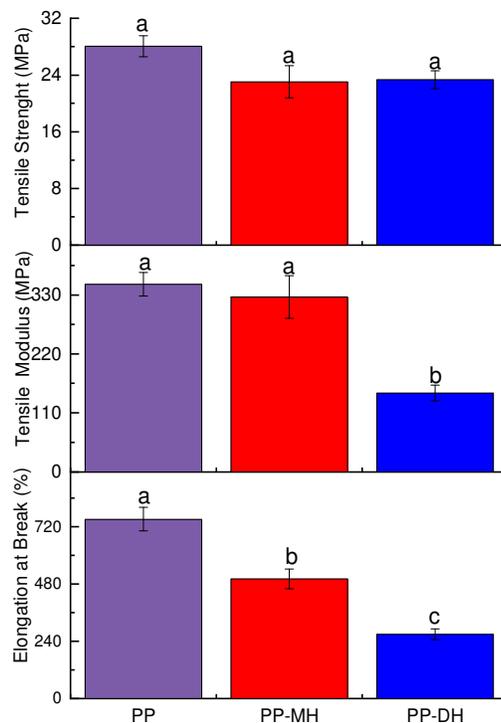


Figura VIII- 20. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de tracción del nylon.

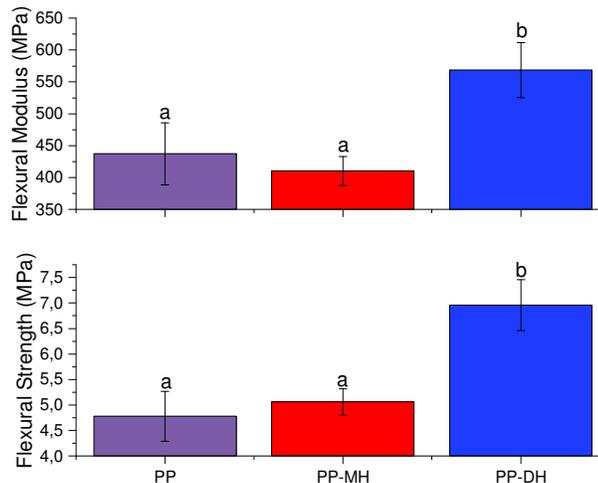


Figura VIII- 21. Efecto de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre las propiedades de tracción del nylon.

8.3.3.2 Efectos de la esterilización por calor húmedo y calor seco en la dureza y resistencia al impacto del polipropileno impreso por MEX

El calor húmedo aumenta la dureza Shore D del PP, pero se mantiene su resistencia al impacto, por lo que el material reduce su ductilidad. Mientras que el calor seco aumenta la dureza del PP y también aumenta la resistencia al impacto, ver Tabla VIII- 15.

8.3.4 Resultados de caracterización térmica del polipropileno

Se realizó la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido sobre, el material impreso sin esterilizar, como muestra control (PP-3D) y las muestras esterilizadas por calor húmedo (PP-MH) y calor seco (PP-DH).

8.3.4.1 Caracterización por DSC del polipropileno

El termograma del ensayo de DSC muestra un material semicristalino en el cual la temperatura de transición vítrea tiene lugar a temperaturas inferiores a 25°C (no mostrado) y no se tienen picos de cristalización en frío (Figura VIII- 22), ni ninguna transición intermedia. La temperatura de fusión tomada del pico endotérmico es de 163,6 °C (Tabla VIII- 16), la cual está de acuerdo con valores encontrados en la literatura [495], [533]. La cristalinidad del PP-3D fue de 24,4%, para el cálculo de la cristalinidad se utilizó el valor la entalpía de fusión teórica del polímero 100% cristalino, la cual es 207 J/g para el caso del polipropileno isotáctico [534] y la ecuación (4.1).

En la muestra esterilizada por calor húmedo, se encuentra un aumento en la cristalinidad del material en relación con la muestra de control, lo que explicaría el aumento de la temperatura de fusión. No se observa en este diagrama DSC la absorción de agua. La cristalinidad del PP-MH aumenta hasta el 27,4%, probablemente por el efecto de recocido [533] producido por el calor a 121°C y el enfriamiento lento [533]. Se cree que existe el fenómeno paralelo de plastificación por la presencia de agua, ya que no tiene aumento del módulo, ni la resistencia del material, similares resultados se obtuvieron en piezas de polipropileno por Serbetci et al.[535]. Con la esterilización por calor seco, la cristalinidad disminuye sutilmente.

Tabla VIII- 16. Resultados de la prueba de DSC sobre PP impreso por MEX y esterilizado por calor húmedo, calor seco.

Material	Parámetros DSC				
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	X_c (%)
PA-3D	-	163,6	50,5	0,00	24,4
PA-MH	-	167,2	56,0	0,00	27,1
PA-DH	-	163,9	48,4	0,00	23,4

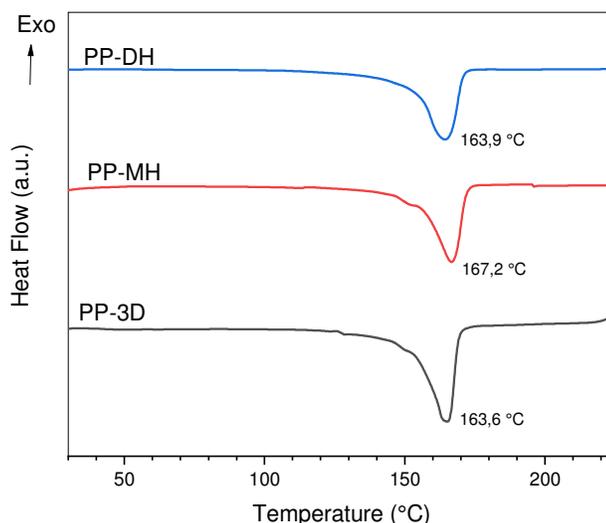


Figura VIII- 22. Comparación de los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para PP impreso por MEX, esterilizado por calor húmedo (MH) y calor seco (DH).

8.3.5 Resultados de caracterización por DMA del polipropileno

Para caracterizar termo-mecánicamente al polipropileno se realizaron los ensayos de DMA. G' a 45°C para el PP-3D es de 320 MPa que indica su flexibilidad, el cual va disminuyendo con el aumento de temperatura (Tabla VIII- 17). Ya que el ensayo se realizó desde 30°C, no es factible visualizar el pico de la curva tan delta, que es el indicativo de la temperatura de transición vítrea, sin embargo, se pudo determinar que la temperatura de fusión es de 175 °C.

Cuando se esteriliza por calor húmedo se observa (Figura VIII- 23) que a lo largo el rango de variación de temperatura G' es menor que la muestra de control, lo que indicaría que el material es menos rígido, aunque aumenta su cristalinidad, tal vez esto se debe al efecto plastificante del agua [432].

Las muestras esterilizadas por calor seco presentan mayor G' que el PC-3D a partir de 55°C, lo que está de acuerdo con el aumento del módulo y de flexión. Este aumento puede deberse a la oxidación por calor seco, esta oxidación es una reacción en cadena que comienza y se propaga a través de la formación de radicales libres que se combinan con el oxígeno molecular para formar un radical peróxido, el polipropileno al contener un carbono terciario es más susceptible a la oxidación con la consiguiente degradación lo que causaría la escisión de la cadena principal [519].

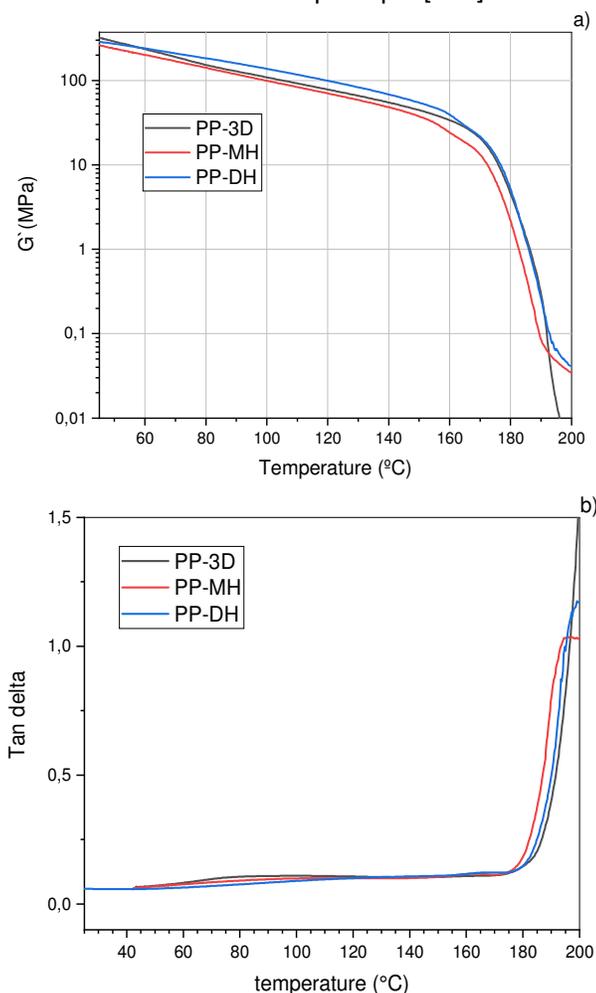


Figura VIII- 23. Curvas de análisis dinamo-mecánico térmico (DMA) para PP impreso por MEX a) módulo de almacenamiento, G' y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de PP.

Tabla VIII- 17. Módulo de almacenamiento (G') a 40 °C y 110°C y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras impresas en 3D por MEX de nylon y esterilizadas por calor húmedo (MH) y calor seco (DH)

Tipo	G' a 45 °C (MPa)	G' a 110 °C (MPa)
PP-3D	320	92,0
PP-MH	263	82,1
PP-DH	287	118

8.3.6 Resultados de caracterización óptica del polipropileno

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización en estereomicroscopio SEM y colorímetro sobre el PP impreso en 3D.

8.3.6.1 Caracterización óptica del polipropileno por estereomicroscopio

La superficie de las muestras antes y después de los dos procesos de esterilización es muy similar, lo que indica que el material no ha sufrido daños visibles (Figura VIII- 24). El daño, luego de la prueba de Charpy, inicia en la zona de la entalla (zona a), se nota una fractura dúctil en todas las imágenes con hilos que tienden hacia el color blanco (zona c), lo que indica una deformación y cristalización previo a la rotura. Se puede notar también el espacio que existe entre rásters (zona b), debido a la configuración del relleno al 80%. Estas probetas se rompieron parcialmente, la zona e indica que el perímetro exterior, opuesto a la entalla, fue el cual evitó la rotura total del material luego del impacto. Tampoco se observa separación de capas o rasters. No se nota a simple vista un empañamiento del material, lo que indicaría que tampoco sufrió un proceso de degradación. En todos los casos se observa que la rotura ocurrió sobre los ráster, no sobre las capas o unión de ráster, lo que indica una correcta unión e interpenetración del material.

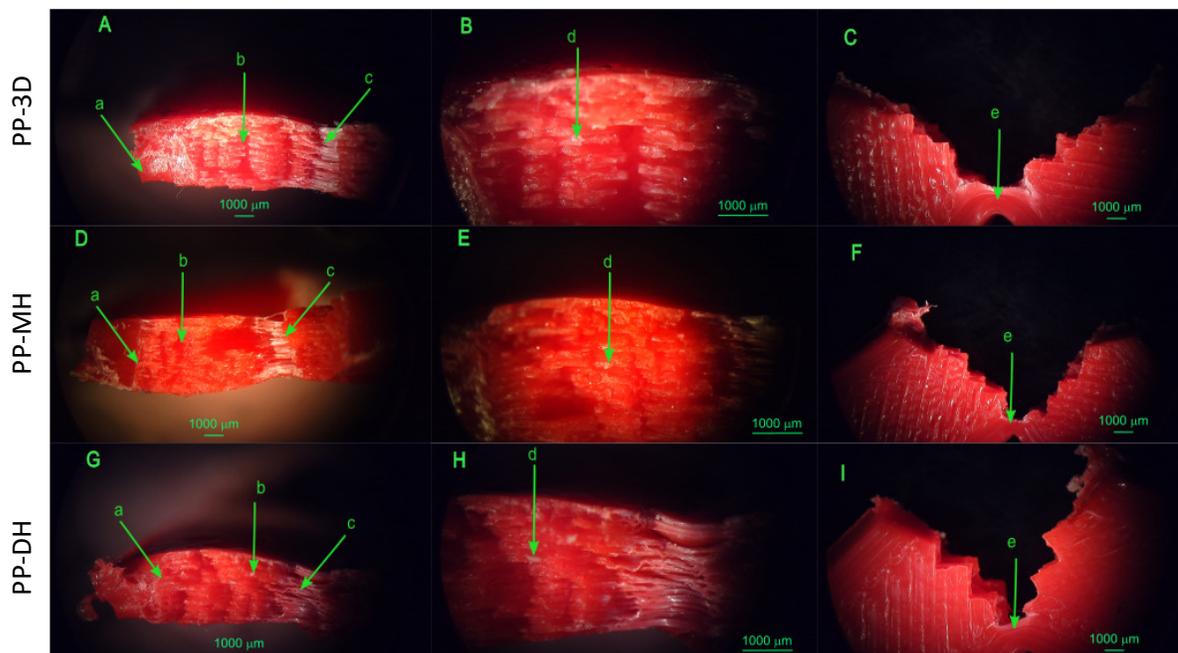


Figura VIII- 24. Imágenes ópticas típicas del PP impreso y después de sufrir una fractura con la prueba de Charpy. A-C) Sección transversal de las muestras PP sin esterilizar, D-F) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor seco, G-I) Sección transversal de la muestra esterilizada por calor húmedo.

8.3.6.2 Resultados de la prueba de colorímetro para polipropileno

Los resultados de colorimetría de las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco presentan diferencias significativas ($p < 0,05$) en los parámetros L^* , a^* y b^* . Los valores del parámetro b^* pasan de valores ligeramente negativos en el PP previo a la esterilización hacia un mínimo cambio hacia el color amarillo después de la esterilización (Tabla VIII- 18). Las muestras esterilizadas por los dos métodos aumentan L^* que indican que estas se aclaran.

Tabla VIII- 18. Parámetros de color para el espacio CIE $L^*a^*b^*$ de nylon sin esterilizar y luego de los procesos de esterilización.

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
PP	62,52±0,12 ^a	0,02±0,02 ^a	-4,73±0,10 ^a	0 ^a	-13,3±0,32 ^d
PP-MH	67,39±0,22 ^b	-0,55±0,01 ^b	-2,77±0,05 ^b	2,73±0,09 ^c	-7,95±0,16 ^f
PP-DH	68,83±0,05 ^c	-0,43±0,01 ^c	-3,54±0,03 ^c	6,44±0,05 ^b	-9,71±0,08 ^e

^{a-c} Diferentes letras dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos ($p < 0,05$).

La diferencia total de color (ΔE) de las muestras esterilizadas se indica en la Figura VIII- 25. En las muestras esterilizadas por calor húmedo y calor seco el valor de ΔE indica una diferencia significativa ($p < 0,05$), de más de dos unidades, por lo tanto, el cambio de color es apreciable a simple vista [536]. Los valores YI más bajos indican una mayor claridad, el YI aumentó las dos muestras con un efecto mayor en las muestras esterilizadas por calor húmedo, lo que indicaría una degradación del material.

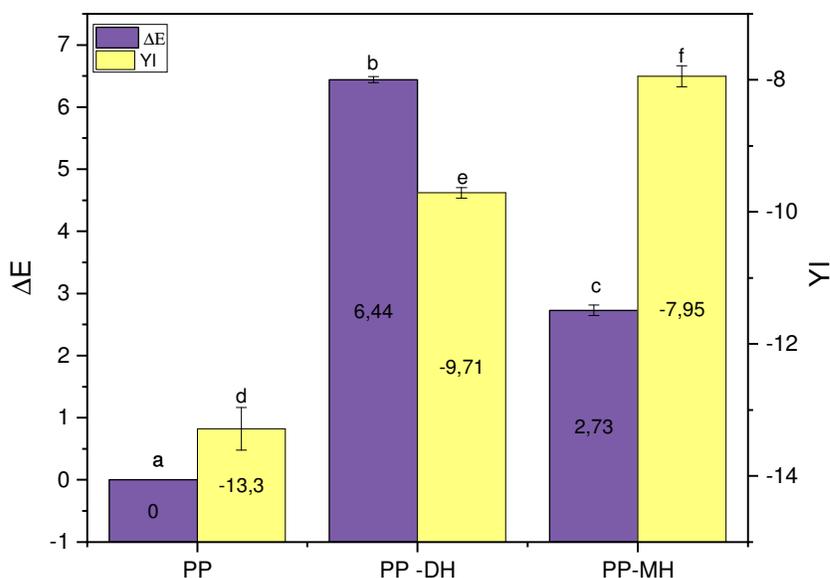


Figura VIII- 25. Diferencias totales de color (ΔE) y cambios en el índice de amarillez (YI). ^{a-f} Diferentes letras muestran diferencias estadísticamente significativas entre procesos esterilización ($p < 0,05$).

8.3.7 Resultados de caracterización por FTIR del PP

Para investigar los cambios en la composición química de las muestras del PP esterilizadas por calor húmedo y calor seco se registraron espectros ATR-FTIR (Figura VIII- 26). El espectro ATR-FTIR de la muestra del PP-3D muestra picos de absorción que coinciden bien con los datos de la literatura notificados [134, 135]. En el espectro del polipropileno, se muestran picos de absorción moderados de las vibraciones de deformación del grupo de metileno en 1451 cm^{-1} (flexión simétrica) y las vibraciones de los grupos metilo que se registran en 1375 cm^{-1} indican ramificaciones significativas del polímero. Una banda ancha e intensa en torno a 2917 cm^{-1} (flexión simétrica) es atribuido a las vibraciones de las bandas de CH. Las bandas de absorción a 840 cm^{-1} (vibración de estiramiento), 990 y 1165 cm^{-1}

(vibración oscilante) son correspondientes a grupos insaturados terminales del CH_2 presentes en el PP isotáctico [43]. En 1720 cm^{-1} se encuentra un pico correspondiente a un grupo carbonilo [540].

Para la esterilización por calor húmedo la intensidad de los picos a 1451 y 1375 cm^{-1} se incrementan con el proceso de esterilización y el pico del grupo carbonilo es menos intenso. En la curva FTIR en 3201 cm^{-1} se muestra un nuevo pico relacionado con el estiramiento y vibración de O-H intermolecular e intramolecular [541] que indica la presencia de agua. Así mismo, con el proceso de calor seco los picos a 1163 cm^{-1} y 990 cm^{-1} son más intenso, en el resto del espectro no encuentran cambios significativos.

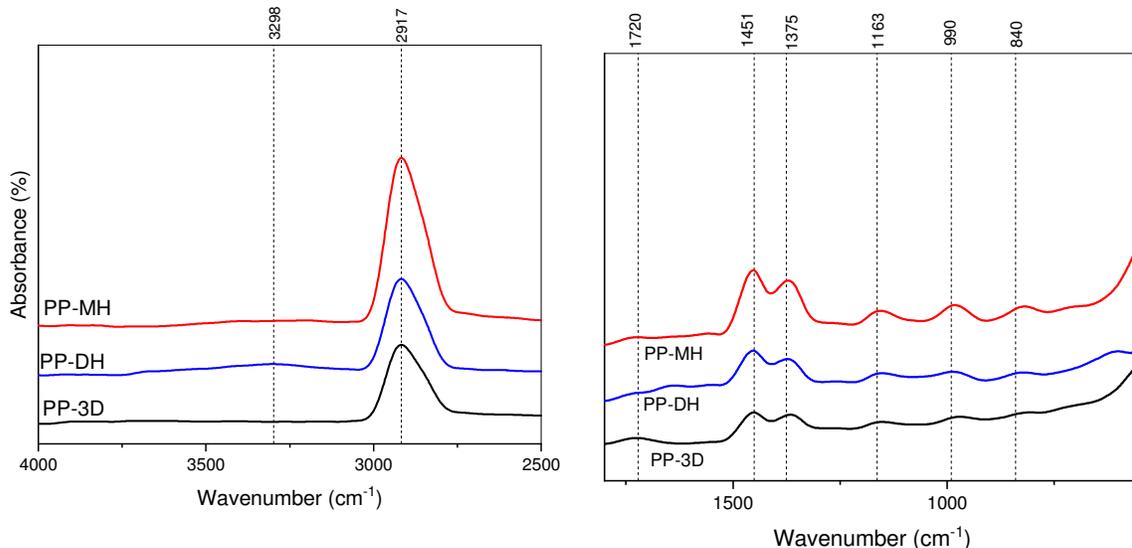


Figura VIII- 26. Espectro de FTIR-ATR del PP esterilizado por calor húmedo y calor seco.

8.3.8 Conclusiones sobre los efectos de los procesos de esterilización sobre PP

1. Con el calor seco se produce un aumento del módulo de flexión, módulo de almacenamiento, dureza Shore y absorción de energía de impacto Charpy, mientras que la elongación a la rotura y módulo de tracción disminuyen. Se encontró que se mantienen la temperatura de fusión y resistencia a la tracción. No se encuentran cambios significados en su estructura química, ni en la estructura visual y microscópica de la pieza impresa. Por lo tanto, se recomienda el uso de este material para la esterilización por calor seco, ya que los cambios encontrados en sus propiedades no van a comprometer la funcionalidad de las partes impresas en 3D y luego esterilizadas.
2. Con el proceso de esterilización por calor húmedo, en general las propiedades mecánicas se mantienen con un incremento de la Dureza Shore, disminución de la elongación a la rotura, y módulo de almacenamiento, se un efecto combinado del aumento de la cristalinidad la presencia de agua que ocasiona un efecto plastificante, lo que justifica su leve reducción del módulo de almacenamiento y aumento de la temperatura de fusión. Se puede usar este material para la esterilización de partes impresas por MEX, ya que no se visualizan daños estructurales en la morfología de las piezas impresas.

9. Modelo reológico de material para impresión 3D.

En este capítulo se describe el modelo viscoelástico de Maxwell y Kevin Voight y el modelo reológico a aplicarse. Se explica el funcionamiento y ecuaciones características de un reómetro capilar, así como también las correcciones de Bagley y Rabinowitch. A continuación, se explica el método usado para determinar la viscosidad del polipropileno usando el reómetro capilar. Finalmente se presentan los resultados de los ensayos de viscosidad con el reómetro capilar, se aplica el modelo de Cross-WLF para definir un modelo reológico que determina la viscosidad del polipropileno para impresión 3D a cualquier temperatura.

9.1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los resultados del capítulo anterior, el polipropileno es uno de los materiales con mejor desempeño frente a la esterilización por calor seco y calor húmedo. Sin embargo, el proceso de imprimir este material es uno de los más complicados debido a su falta de adhesión a la cama de impresión y su alta contracción[528][526]. El problema se incrementa cuando las piezas tienen una superficie grande en relación con su altura, por lo que se utilizan soluciones como cintas adhesivas de celofán, espráis adhesivos y otros tipos de soluciones. Se observó en este estudio, que pese a usar ese tipo de soluciones las probetas sufren deformaciones evidentes (Figura IX- 1), que podrían afectar su aplicación en guías de cirugía y prótesis, la deformación mostrada es debida al proceso de impresión y no a ninguno de los procesos de esterilización por calor. Debido a esto, se decidió realizar un estudio reológico del material para poder seleccionar las propiedades óptimas que ayudarían a mitigar este problema.

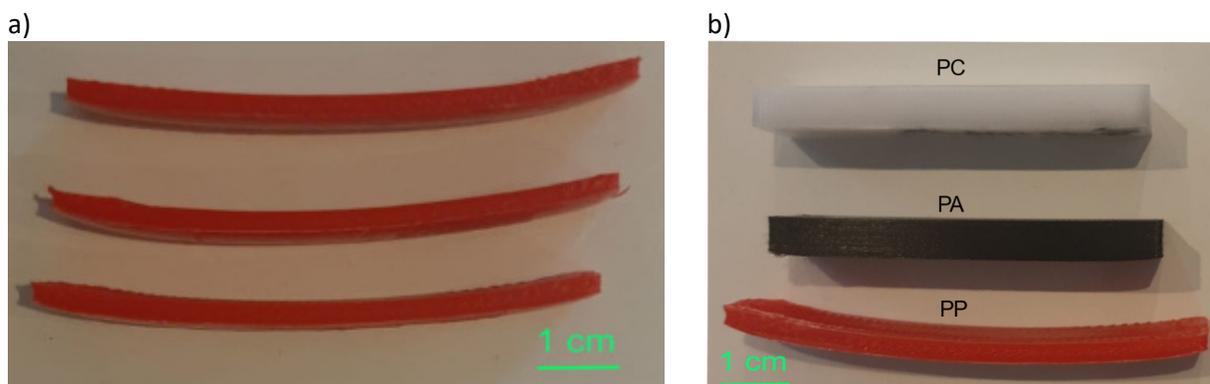


Figura IX- 1. a) Probetas de PP deformadas luego del proceso de impresión por MEX. b) Comparación de probetas de PP, PA y PC luego del proceso de impresión por MEX.

En este capítulo se hace una introducción a los modelos de viscoelasticidad y modelos reológicos, para luego realizar el estudio de los parámetros reológicos sobre el PP, que servirían como base para realizar estudios similares sobre cualquier otro material polimérico para impresión por MEX.

9.2 VISCOELASTICIDAD

Viscoelasticidad es la propiedad que tiene los polímeros de comportarse como un sólido elástico y un fluido viscoso. La deformación elástica es instantánea e independiente del tiempo. Los materiales viscosos, como el agua, resisten el flujo de cizallamiento y se destensan linealmente con el tiempo cuando se aplica una tensión. Los materiales elásticos se tensan cuando se estiran y vuelven inmediatamente a su estado original una vez que se elimina la tensión. En un polímero las deformaciones se producen con retardo en relación con las tensiones aplicadas. Se tiene también los polímeros una componente de tipo plástico relacionada con la deformación no recuperable, ligada a deformaciones inmediata permanente.

En los polímeros el esfuerzo y el tiempo desempeñan parámetros importantes en el comportamiento mecánico debido a que ayudan a determinar si va a ser lo suficientemente resistente, si va a ser tenaz para aguantar golpes sin romperse y como se va a deformar el polímero con una carga externa.

La respuesta del material está condicionada por la naturaleza viscoelástica. Se puede llevar a cabo el análisis de la respuesta de estos materiales a partir de modelos matemáticos que tratan de explicar los comportamientos, entre los que se tienen:

- Modelo de Maxwell

- Modelo de Kelvin-Voight
- Modelos combinados.

Una respuesta completamente viscosa es la de un fluido newtoniano, cuya deformación es lineal con el tiempo mientras se aplica la tensión y es completamente irre recuperable.

9.3 MODELOS BÁSICOS DE VISCOELASTICIDAD.

Cuando se tiene un material elástico la deformación (ε) es instantánea y proporcional al esfuerzo aplicado (σ), la cual se rige por la ley de Hooke, mostrada en la ecuación (9.1) este comportamiento se representa mediante un muelle o resorte [542], que representa el módulo de rigidez (ξ).

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\xi} \quad (9.1)$$

Para un fluido viscoso la deformación no es instantánea y va a depender del tiempo; y esta deformación no es recuperable. Esta deformación se representa mediante un émbolo o pistón con un fluido en su interior y su comportamiento esta dado por la ley de Newton, de acuerdo con la ecuación (4. 3). Esta ecuación indica que el esfuerzo o tensión aplicada es proporcional a la velocidad de deformación, cuya constante de proporcionalidad es la constante viscosa del fluido (η)

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (9. 6)$$

9.3.1 Modelo Viscoelasticidad de Maxwell

Este modelo considera que el modelo viscoelástico de un polímero esta dado por la unión en serie de un resorte y un émbolo. Un elemento elástico ideal está representado por un muelle que obedece a la ley de Hooke [543], con un módulo de elasticidad ξ_{M-E}

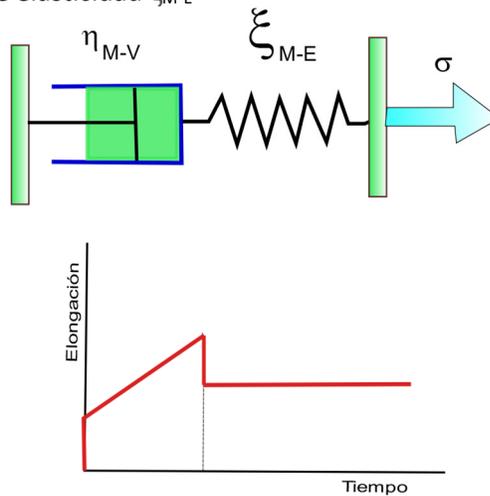


Figura IX- 2. Esquema del modelo viscoelástico de Maxwell mediante el acoplamiento en serie del elemento elástico (muelle) y elemento viscoso (émbolo).

Ya que se tiene un acoplamiento en serie de ambos elementos, la deformación total del conjunto será la suma de la deformación elástica independiente del tiempo (ε_1) y la componente viscosa (ε_2) que es dependiente del tiempo, de acuerdo con la ecuación (9. 7)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (9. 7)$$

Por otro lado, las tensiones al estar conectadas en serie son iguales de acuerdo con la ecuación (4. 3)

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (9. 8)$$

Si se toma en cuenta la variable tiempo para las deformaciones las ecuaciones (9.7) y (9.8) se convierten en:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{d\sigma_1}{dt} \quad (9. 9)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma_2 \quad (9. 10)$$

Derivando la ecuación (9. 7) respecto al tiempo:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (9. 11)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma_2 = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (9. 12)$$

Si se considera que se aplica un esfuerzo constante σ_0 , la expresión queda como se indica en la ecuación 9.13:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (9. 13)$$

Integrando la ecuación anterior (9.13), tomando en cuenta que la respuesta inmediata en el resorte elástico corresponde a la tensión constante σ_0 se tiene que:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} t + \frac{\sigma_0}{\xi} \quad (9. 14)$$

Se puede observar en la Figura IX- 3 que un elemento viscoelástico que trabaja a tensión constante tendrá una deformación inmediata debido a su componente elástico y una deformación lineal creciente, debido a la respuesta viscosa del polímero.

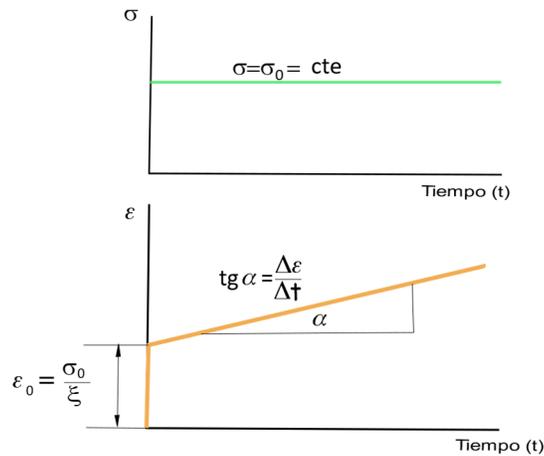


Figura IX- 3. Representación de la deformación con respecto al tiempo según el modelo de Maxwell bajo la acción de una tensión constante

El modelo de Maxwell es útil cuando se trata de predecir la deformación elástica instantánea, sin embargo, cuando se trata de la deformación viscosa con el paso del tiempo no se ajusta a la realidad, ya que esta curva no es lineal.

9.3.2 Modelo de Kelvin Voigt

En este modelo de viscoelasticidad el comportamiento de un polímero se considera como la unión en paralelo de un émbolo y un resorte [544], de acuerdo como se muestra en la Figura IX- 4.

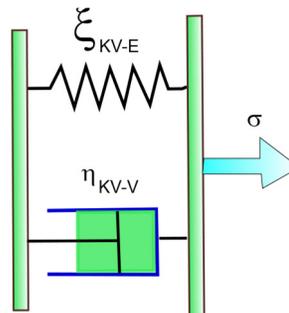


Figura IX- 4. Esquema del modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt en el cual se tiene un acoplamiento en paralelo del elemento elástico y elemento viscoso.

En este modelo al aplicar la tensión parte de la energía será almacenada por el resorte y el resto se va a disipar lentamente al desplazarse el elemento viscoso (émbolo), dando como resultado una deformación total que depende del tiempo [545]. Cuando ya no se aplica la carga, se recuperará la forma original del resorte, mas no del embolo, ver esquema de la Figura IX- 5.

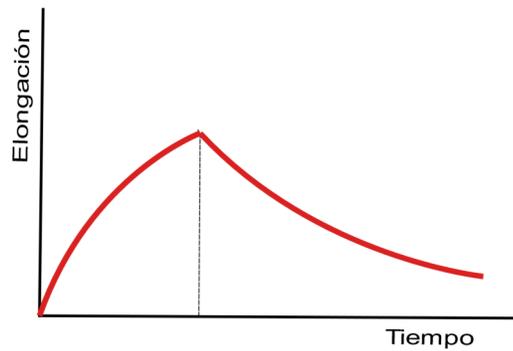


Figura IX- 5. Esquema de la elongación que sufre en el tiempo un elemento viscoelástico que cumple el modelo de Kelvin Voight.

Según este modelo la tensión total aplicada será igual a la suma de las tensiones del resorte y la del embolo, ver ecuación (9. 15). La deformación total será igual a la deformación del resorte y a la del embolo, ver ecuación (9. 16), ya que están en paralelo.

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (9. 15)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (9. 16)$$

Tomando en cuenta la adición de las tensiones se tiene la expresión general del modelo de Kelvin Voight:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} t + \frac{\sigma_0}{\xi} \quad (9. 17)$$

$$\sigma = \xi \varepsilon_1 + \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \xi \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (9. 18)$$

Cuando se trata de un fenómeno a largo plazo se tiene que $\sigma = \sigma_1 \sigma_0$, y la solución de la ecuación diferencial viene dado por la forma:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\xi} \left[1 - e^{-\frac{\xi}{\eta} t} \right] \quad (9. 19)$$

El comportamiento del polímero aplicando este modelo se muestra en la Figura IX- 6, en este se observa que cuando al material se le aplica una tensión constante, este experimenta un alargamiento progresivo de forma exponencial. Sin embargo, esto no cuadra con la realidad, ya que a tiempo 0, existe una deformación instantánea.

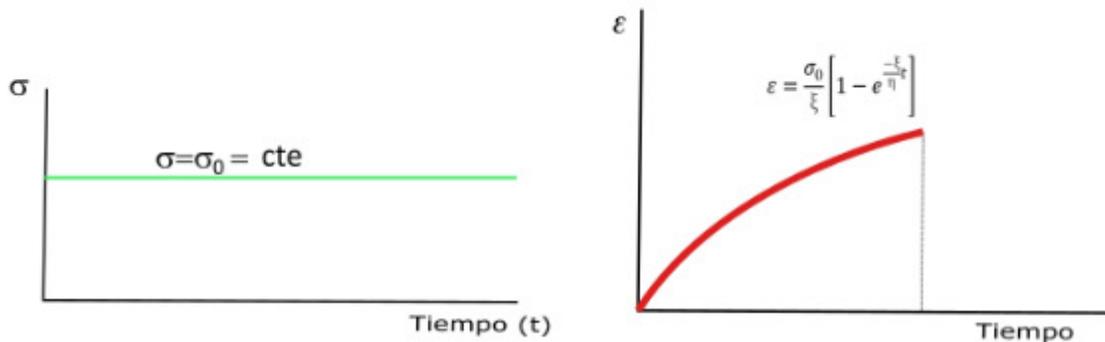


Figura IX- 6. Representación de la deformación con respecto al tiempo según el modelo de Maxwell bajo la acción de una tensión constante.

9.3.3 Modelo combinado (Burgers)

En términos generales, la ecuación del modelo Kelvin-Voight, explica de forma satisfactoria un comportamiento real como es la fluencia, lo que no considera el modelo de Maxwell. Por otro lado, el modelo de Kelvin-Voight no explica la deformación instantánea (Figura IX- 7), la cual el modelo de Maxwell si lo hace y con una buena aproximación.

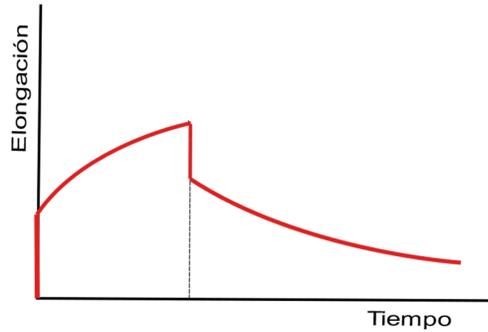


Figura IX- 7. Representación esquemática de la deformación real que sufre un polímero, en el cual se observa la deformación instantánea, la deformación y la recuperación viscosas del material.

Una buena aproximación más correcta que se ha obtenido para simular el comportamiento viscoelástico de los polímeros es usar un modelo combinado que tome en cuenta los modelos de Kelvin Voigt y Maxwell y se ajusten más al comportamiento real, lo que tiene aplicación desde el punto de vista de la ingeniería [546]. En este modelo se acoplan en serie los dos modelos mencionados, de acuerdo con la Figura IX- 8, donde el primer componente corresponde al modelo de Maxwell y el segundo componente corresponde al modelo de Kelvin Voigt.

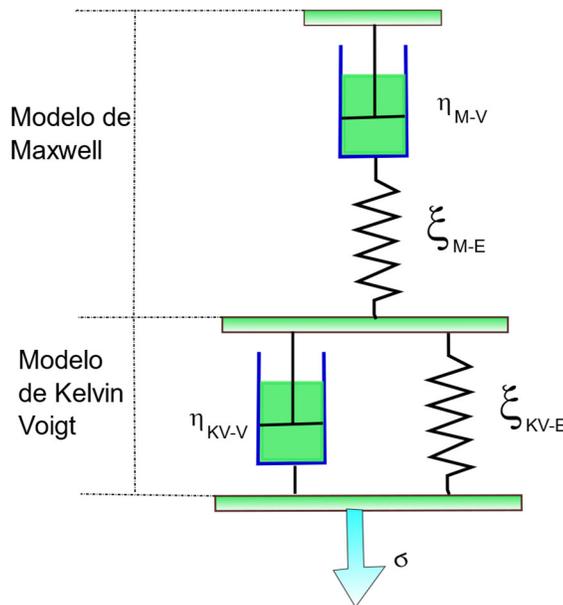


Figura IX- 8. Esquema del modelo viscoelástico combinado (Burgers).

Identificando con subíndices *M* al modelo de Maxwell, *KV* al modelo de Kelvin Voigt, *E* al componente elástico del resorte y *V* al componente viscoso del émbolo las ecuaciones anteriores se transforman en:

Ecuación de Maxwell:

$$\varepsilon_M = \frac{\sigma_0}{\eta_{M-V}} t + \frac{\sigma_0}{\xi_{M-E}} \quad (9. 20)$$

Ecuación de Kelvin Voigt:

$$\epsilon_{KV} = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV-E}} \left[1 - e^{-\frac{\xi_{KV-E}}{\eta_{KV-V}} t} \right] \quad (9. 21)$$

Si se toma en cuenta los dos modelos en serie, la elongación total del sistema es igual a la suma de cada uno de los sistemas de Maxwell y Kelvin Voigt individualmente. Por lo que se tiene que la expresión que define la fluencia en el modelo combinado es:

$$\epsilon_{TOTAL} = \epsilon_M + \epsilon_{KV} \quad (9. 22)$$

$$\epsilon_{TOTAL} = \frac{\sigma_0}{\eta_{M-V}} t + \frac{\sigma_0}{\xi_{M-E}} + \frac{\sigma_0}{\xi_{KV-E}} \left[1 - e^{-\frac{\xi_{KV-E}}{\eta_{KV-V}} t} \right] \quad (9. 23)$$

Cada uno de los términos se definen como:

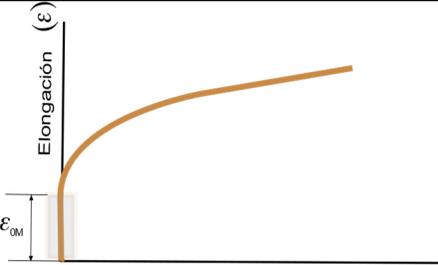
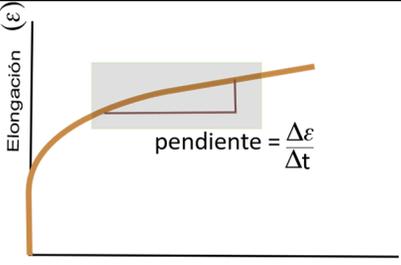
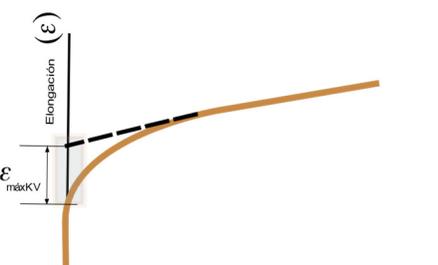
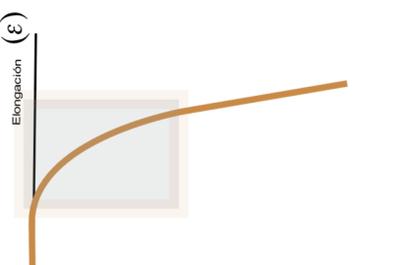
ξ_{M-E} : Constante elástica del resorte en el elemento de Maxwell

η_{M-V} : Constante viscosa del émbolo en el elemento de Maxwell

ξ_{KV-E} : Constante elástica del resorte en el elemento de Kelvin-Voigt

η_{KV-V} : Constante viscosa del émbolo en el elemento de Kelvin-Voigt

Tabla IX- 1 Tabla Interpretación de los parámetros del modelo de Kelvin Voigt en la curva de fluencia del material.

 <p>ξ_{M-E}: Constante elástica del resorte en el elemento de Maxwell. Interpretación: Define la deformación inicial en la respuesta del modelo combinado</p>	 <p>η_{M-V}: Constante viscosa del émbolo en el elemento de Maxwell Interpretación: Define la pendiente de la zona lineal de fluencia luego de la estabilización</p>
 <p>ξ_{KV-E}: Constante elástica del resorte en el elemento de Kelvin-Voigt Interpretación:</p>	 <p>ξ_{KV-E}: Constante elástica del resorte en el elemento de Kelvin-Voigt Interpretación:</p>

Define la pendiente de la zona lineal de fluencia después de la estabilización	Define la velocidad de crecimiento de la exponencial
--	--

La combinación de moldeos simples como el Maxwell y Kelvin Voight permite obtener modelos que se ajustan más al comportamiento viscoelástico real de materiales poliméricos

$$\epsilon_M = \frac{\sigma_0}{\xi_{M-E}} + \frac{\sigma_0 \cdot t}{\eta_{M-V}} \quad (9.24)$$

$$\epsilon_{KV} = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV-E}} \left[1 - e^{\frac{-\xi_{KV-E}}{\eta_{KV-V} \cdot t}} \right] \quad (9.25)$$

9.4 REOLOGÍA DE POLÍMEROS

9.4.1 Introducción

Para realizar el modelado y simulación correcta del proceso de extrusión a través de una boquilla para impresión por MEX, se requiere conocer de forma precisa la viscosidad del material, la cual depende de los parámetros físicos a los que éste se ve sometido [547].

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica, la viscosidad cinemática y la viscosidad aparente. La viscosidad dinámica o absoluta (μ) representa la resistencia interna entre las moléculas de un fluido en movimiento y determinan las fuerzas que lo mueven y lo deforman. La viscosidad cinemática (ν) relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado y representa la resistencia de un fluido al deslizamiento. En cambio, la viscosidad aparente " η " se define como el cociente entre el esfuerzo cortante (τ) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) para fluidos de comportamiento no lineal (No Newtonianos). Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva, ver Figura IX- 9.

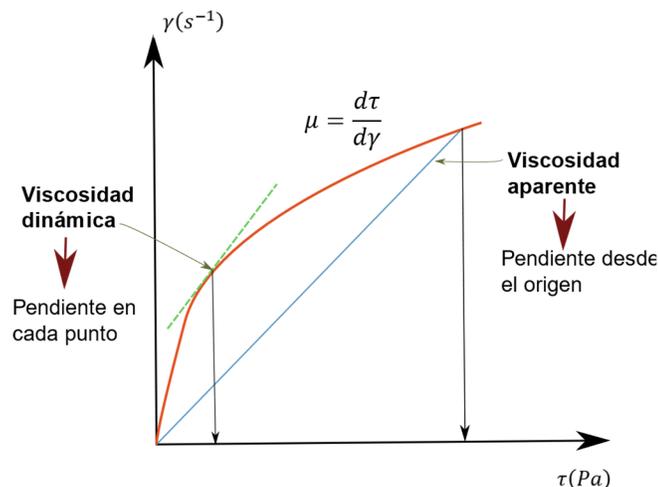


Figura IX- 9. Esquema de la relación entre la viscosidad dinámica y viscosidad cinemática.

En la Figura IX- 10, se representa el esfuerzo de cizallamiento requerido en función de la velocidad cortante a alcanzar para diferentes líquidos. En un fluido newtoniano la pendiente de la curva (n) es 1, mientras que en un fluido dilatante ($n > 1$) la viscosidad aumenta con la velocidad de deformación de cizallamiento. En el caso de algunos fluidos como los polímeros fundidos, algunas pinturas y flujos con partículas suspendidas, la viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de cizallamiento ($n < 1$), a estos fluidos se los llama pseudoplásticos o adelgazantes al corte.

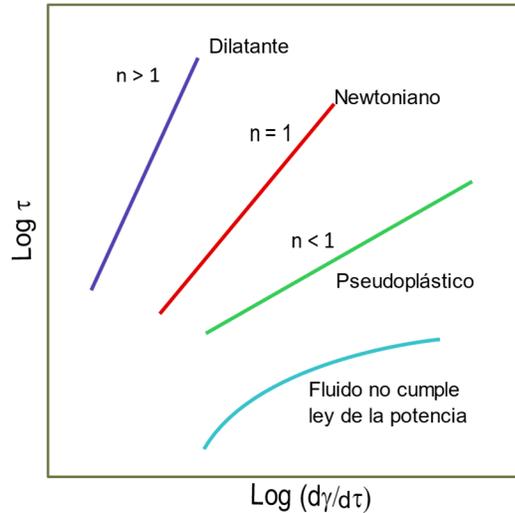


Figura IX- 10. Esquema de la ley de la potencia que muestra $\log \tau$ versus $\log (d\gamma/d\tau)$ para diferentes tipos de fluidos.

Los polímeros termoplásticos en condiciones de cizalla baja o nula se comportan como un fluido newtoniano, mientras que en condiciones de cizalla elevada se comportan como un pseudoplástico, disminuyendo rápidamente con el aumento de la velocidad de cizalla [548], como se puede ver el ejemplo del polipropileno mostrado en la Figura IX- 11.

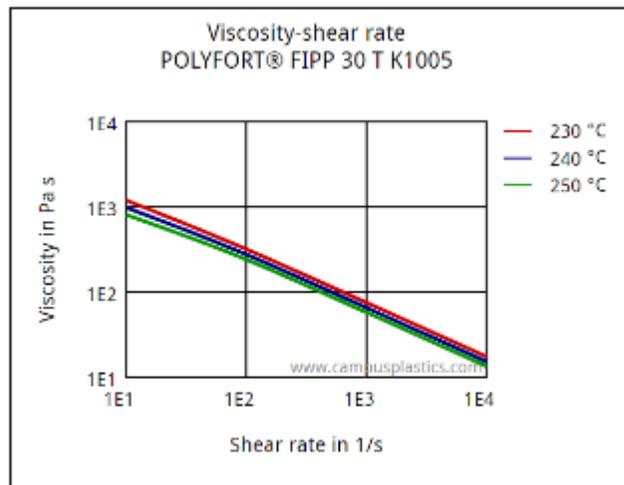


Figura IX- 11. Gráfica de viscosidad del PP, POLYFORT® FIPP 30 T K1005 a 3 temperaturas [8].

9.4.2 Reología para impresión 3D

Es necesario conocer si el plástico diseñado será extruible por el método de MEX, para evitar la realización de muchas pruebas empíricas y costosas que requieren mucho tiempo, así como también evitar el

taponamiento de la boquilla, configurar los parámetros de la máquina de impresión 3D, así como también evitar fenómenos como la contracción y adhesión a la mesa de impresión.

Para simular la extrusión de plástico por la boquilla, se puede usar los datos de reología y compararlos con un plástico que se extruya correctamente y comparar las curvas reológicas, en la cuales se mostrará por ejemplo la tasa de cizallamiento y el esfuerzo de corte [550] .

La tasa de corte se la puede determinar mediante:

- (i) realizar una medición de la tasa de cizallamiento inicial de la viscosidad de la fusión para obtener el índice de la ley de potencia;
- (ii) conocer la velocidad de impresión y diámetro de la boquilla; y
- (iii) aplicar las ecuaciones reológicas (1 a 4)

9.4.3 Medición de la viscosidad

Una de las características más importantes para predecir el comportamiento de un proceso de extrusión o inyección es la viscosidad del material fundido. Existen varios métodos para obtener la viscosidad como función de la tasa de cizallamiento [551]. Los instrumentos que se usan para medir las tasas de cizallamiento deben cizallar el fluido a tasas medibles, y la tensión desarrollada debe ser conocida, para lo cual se puede usar un viscosímetro rotacional o un reómetro capilar. Para los ensayos de este trabajo se utilizó un reómetro capilar. La presión de extrusión o el caudal volumétrico se pueden controlar como la variable independiente y la otra es la variable dependiente medida.

9.4.3.1 Reómetro Rotacional

En este reómetro el fluido es cizallado a una temperatura dada entre en un espacio anular debido a la rotación de un cilindro interno coaxial dentro de otro cilindro o por la rotación de un plato cónico sobre un plato estacionario o viceversa [552]. Los viscosímetros rotacionales que usan dos cilindros coaxiales miden viscosidades bajas de líquidos, ver Figura IX- 12a. En un viscosímetro de cono y plato, el polímero está contenido entre el plato inferior y el cono, el cual rota a una velocidad constante (Ω), ver Figura IX- 12b. Estos viscosímetros se usan para viscosidades menores a 10 s^{-1} . Este viscosímetro es un equipamiento caro, da información a nivel molecular y solo sirve para dar la información del fluido en régimen Newtoniano.

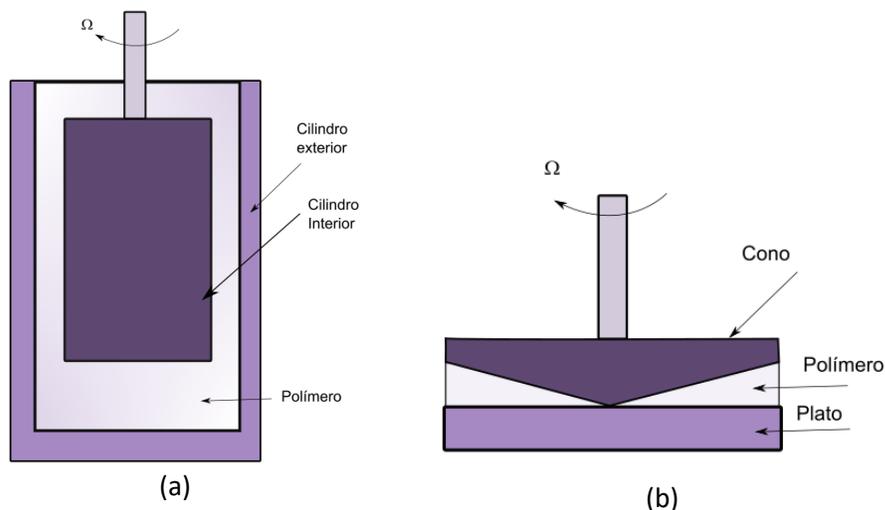


Figura IX- 12. a) Esquema de un viscosímetro de cilindro coaxial b) Esquema de viscosímetro de placa y cono.

9.4.3.2 Reómetro de tubo capilar

Hay tres razones principales por las que el reómetro capilar es ampliamente utilizado en la industria del plástico [553]:

- la velocidad de cizalladura y la geometría de flujo en el reómetro capilar son muy similares a las condiciones realmente encontradas en el modelado de extrusión e inyección;
- un reómetro capilar cubre típicamente los rangos de velocidad de cizalladura más amplios (10^{-6} s^{-1} a 10^6 s^{-1});
- un reómetro capilar proporciona buenos datos prácticos e información sobre el hinchamiento de la matriz, la inestabilidad de fusión y los defectos del extruido.

En este equipo el fluido es forzado a pasar desde un recipiente a través de un agujero de diámetro pequeño o capilar en una boquilla, por actuadores o pistones mecánicos o neumáticos. El fluido se mantiene a temperatura constante debido al uso de resistencias eléctricas de calentamiento (Figura IX-13).

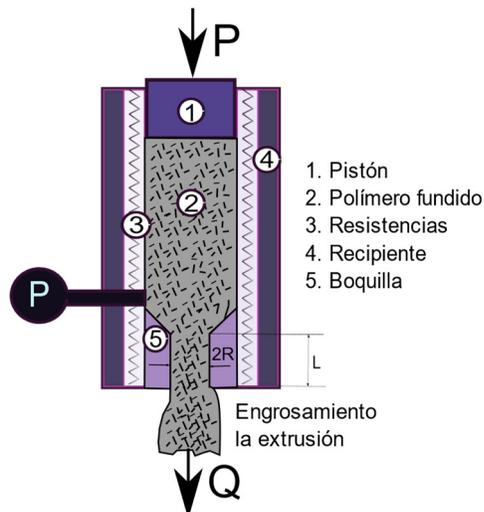


Figura IX- 13. Esquema de un reómetro capilar.

Bajo flujo constante y condiciones isotérmicas para un fluido incompresible, la fuerza viscosa que resiste el movimiento de una columna de fluido en el capilar es igual a la fuerza aplicada que tiende a mover la columna en la dirección del flujo, entonces:

$$\tau = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (9. 26)$$

donde,

R es el radio de la columna

L es la longitud de la columna

ΔP es la caída de la presión a lo largo del capilar

τ es el esfuerzo de corte.

De acuerdo con la anterior es esfuerzo de corte τ es máximo en las paredes del cilindro y es nulo en el centro. Para los cálculos se usará el esfuerzo de corte máximo.

En la reometría capilar normal, el material fundido sale a la atmósfera, y la presión estática impulsora en el depósito se toma como ΔP . En tales casos, los efectos finales que implican deformaciones viscosas y elásticas en la entrada y salida del capilar deben tenerse en cuenta al calcular el esfuerzo de cizallamiento real en la pared capilar, particularmente si la relación entre la longitud del capilar y el radio (L/R) es pequeña.

Para un fluido que muestra un comportamiento Newtoniano la tasa de cizallamiento $\dot{\gamma}$ en la pared está dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (9. 27)$$

donde, Q es la tasa de flujo volumétrico a través del capilar debido a la presión ΔP , entonces la viscosidad del material fundido se puede expresar como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8LQ} \quad (9. 28)$$

Los valores medidos por los reómetros capilares a menudo se presentan como gráficas de esfuerzo de cizalladura versus tasa de cizalladura a ciertas temperaturas. Estos valores se denominan tensión de cizalladura aparente y velocidad de cizalladura aparente en la pared del tubo.

9.4.3.3 Corrección de Bagley

Esta corrección se aplica debido a la sobrepresión que se produce al pasar de un cilindro grande (recipiente o cilindro de carga) a uno pequeño (boquilla). Se considera el método de Bagley en el que se evalúa la sobrepresión relacionándola con un aparente aumento de la longitud de la boquilla [275]. La caída de presión total (ΔP_{tot}) está dada por la suma de la caída de presión en el reservorio, en la entrada (ΔP_e), en el capilar (ΔP) y a la salida, por el hinchamiento del polímero a la salida. La caída de presión en el capilar es la que se requiere para hacer los cálculos y se pueden desprestigiar la caída de presión el reservorio y la caída de presión en la salida por el hinchamiento[554].

$$\Delta P_{tot} = \Delta P_e + \Delta P \quad (9. 29)$$

Para dos o tres capilares se hacen mediciones de la caída de presión total en función del flujo volumétrico, para lo cual se mueve el pistón a diferentes velocidades, para que varíe el flujo, con la correspondiente variación de presión, ver Figura IX- 14. Al aumentar el flujo, aumenta la velocidad de corte. Con mayor longitud del capilar, se tiene mayor caída de presión.

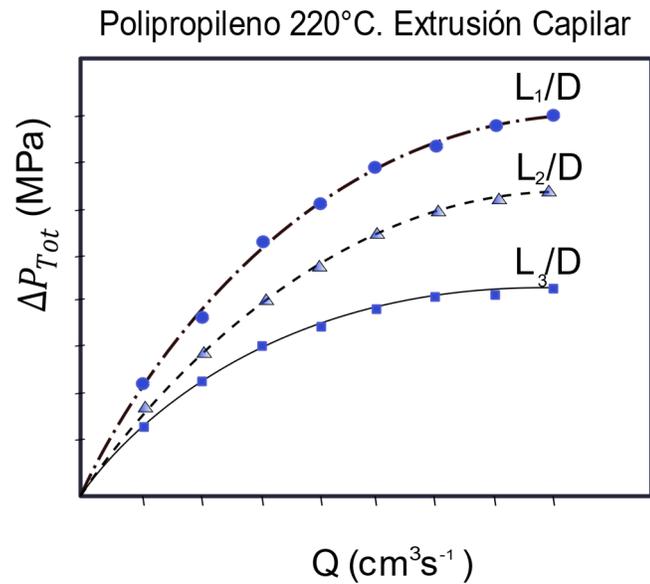


Figura IX- 14. Ilustración Curva de caída de presión (ΔP_{Tot}) versus flujo volumétrico (Q) para 3 boquillas (3 relaciones L/D).

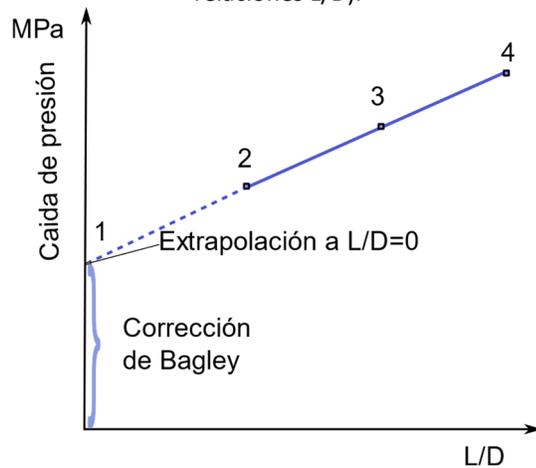


Figura IX- 15. Ilustración de la determinación del valor de la corrección de Bagley

Para un mismo caudal se toma la caída de presión para los tres capilares. Para cada valor de caudal se obtienen mínimo 2 puntos de L/D y se hacen rectas para cada caudal. En nuestro caso se tienen 3 capilares (Figura IX- 15). En total se tomaron 7 datos de caudal en función de la velocidad del pistón (Figura IX-15).

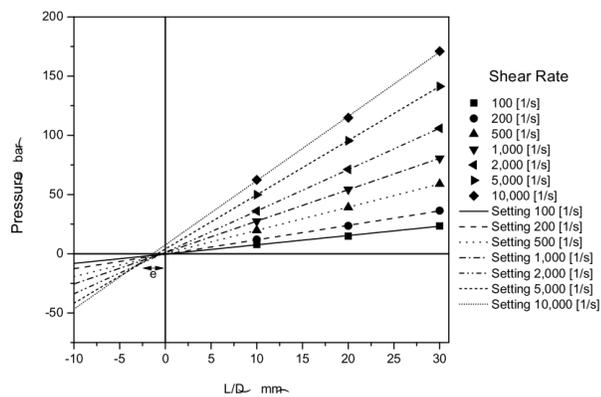


Figura IX- 16. Representación de Bagley: Caída de presión frente L/D para diferentes velocidades de cizalla.[555]

La determinación del valor de la corrección se realiza con un ensayo en el cual se utilizan por lo menos 3 boquillas con diferentes valores de la relación L/D.

$$\tau_{corr} = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (9.30)$$

donde,

τ_{corr} es la tensión de cizalla corregida en [Pa]

e es la longitud aparente adicional de capilar medida a una determinada velocidad de cizalla medida en [mm].

Para determinar e , que es una constante empírica que intenta corregir los efectos de salida y entrada de material en estado fundido en el capilar, se extrapola a $\Delta P = 0$, de la representación de ΔP frente a L/D a velocidad de cizalla constante y para capilares de distinta longitud.

Extrapolar significa que la relación L/D es 0, es decir no hay cambio de diámetro. Cuando intercepta en ΔP , se obtienen el valor de caída de presión en la entrada (ΔP_e), entonces de la ecuación 9. 24 se tiene:

$$\Delta P = \Delta P_{Tot} - \Delta P_e \quad (9.31)$$

Para cada una de las rectas y para los 3 puntos se calcula el esfuerzo de corte corregido τ_{corr}

El esfuerzo cortante aparente se lo evalúa con:

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \cdot D}{4 * L} \quad (9.32)$$

Esfuerzo cortante corregido queda como:

$$\tau_{corr} = \left(\frac{-\Delta P}{L + e \cdot D} \right) \cdot \frac{D}{4} \quad (9.33)$$

9.4.3.4 Corrección de Weissenberg–Rabinowitsch

Esta corrección se aplica a la velocidad de cizalla, debido a que un plástico fundido no se comporta como un fluido Newtoniano que presenta una distribución de velocidad parabólica, sino de manera pseudoplástica presentando una distribución de velocidad no parabólica [556], esto se muestra en la ecuación (9. 34)

$$\gamma_{corr} = \frac{\left(3 + \frac{1}{n} \right) \gamma_{app}}{4} \quad (9.34)$$

donde,

γ_{corr} es la velocidad de cizalla corregida en [s^{-1}]

n es la pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante;

γ_{app} representa el valor aparente de la tasa de cizalladura en la pared del tubo;

$$n = \frac{d \log \tau_{app}}{d \dot{\gamma}_{app}} \quad (9.35)$$

n es 1 para un fluido Newtoniano.

9.4.4 Modelos Reológico de Polímero para Impresión 3D.

9.4.4.1 Modelización reológica mediante los parámetros de Cross-WLF

El modelo de Cross-WLF [557] usa los resultados de los datos experimentales obtenidos en un reómetro capilar para describir el comportamiento reológico de materiales poliméricos, lo que permite la determinación de su viscosidad, para poder evaluar su procesabilidad a diferentes condiciones. Dentro de los procesos de fabricación el polímero está sometido a varias condiciones de cizalla, las cuales requieren evaluarse y predecirse [558]. En condiciones de cizalla baja o prácticamente nula, la viscosidad del material se mantiene usualmente constante, presentando un comportamiento Newtoniano. Al contrario, en condiciones de cizalla elevada la viscosidad disminuye rápidamente con la velocidad de cizalla, mostrando un comportamiento pseudoplástico.

Se ha escogido este modelo debido a que puede predecir con muy buena aproximación el comportamiento pseudoplástico del material fundido a altas velocidades de cizalla y el comportamiento Newtoniano a condiciones de cizalla baja [559], ver Figura IX- 17. Este modelo de viscosidad se usa en programas de CAE como Moldflow™ de Autodesk para simulación del proceso de inyección de plásticos, debido a que ofrece el mejor ajuste a los datos de viscosidad. Este modelo también simplifica los cálculos de la región pseudoplástico con un favorecimiento de la interpretación de resultados al considerar lineal su pendiente en una escala logarítmica.

En este modelo de viscosidad se describe la dependencia de la viscosidad en función de la temperatura T_m (K), la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) y la presión p (Pa), que son los parámetros dependientes del modelo.

La viscosidad según este modelo se expresa como:

$$\eta (\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \dot{\gamma} \right)^{(1-n)}} \quad (9.36)$$

donde,

η es la viscosidad del material fundido en [Pa.s]

η_0 es la viscosidad de cizalladura cero o el 'límite newtoniano' en el que la viscosidad se acerca a una constante a tasas de cizalladura muy bajas [Pa.s];

τ^* es la constante del modelo que indica la tensión de cizalla a partir de la cual comienza el comportamiento pseudoplástico del material, determinado por ajuste de la curva [Pa] con $K = \frac{\eta_0}{\tau^*}$

n es el índice de la ley de potencia en el régimen de alta velocidad de cizalladura, determinado por el ajuste de curva que simboliza la pendiente del comportamiento pseudoplástico en la forma de $(n - 1)$, ver Figura IX- 17.

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla aparente en [s⁻¹]

A este modelo se le complementa con el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) [560] que ayuda a determinar el comportamiento del material con respecto a los fenómenos cizalla nula y ofrece resultados confiables. Su expresión es:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (9.37)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

donde:

\tilde{T} es la temperatura de transición vítrea del material en [K], que depende de la presión.

D_1 es la constante del modelo que indica la viscosidad en condiciones de cizalla nula a la temperatura de transición vítrea del material y presión atmosférica, en [Pa.s].

D_2 es una constante del modelo que indica la temperatura de transición vítrea del material a presión atmosférica, en [K].

D_3 , constante del modelo que indica la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión, en [K/Pa].

A_1, \tilde{A}_2 , son constantes del modelo, en [-], [K], respectivamente.

p es la presión en [Pa].

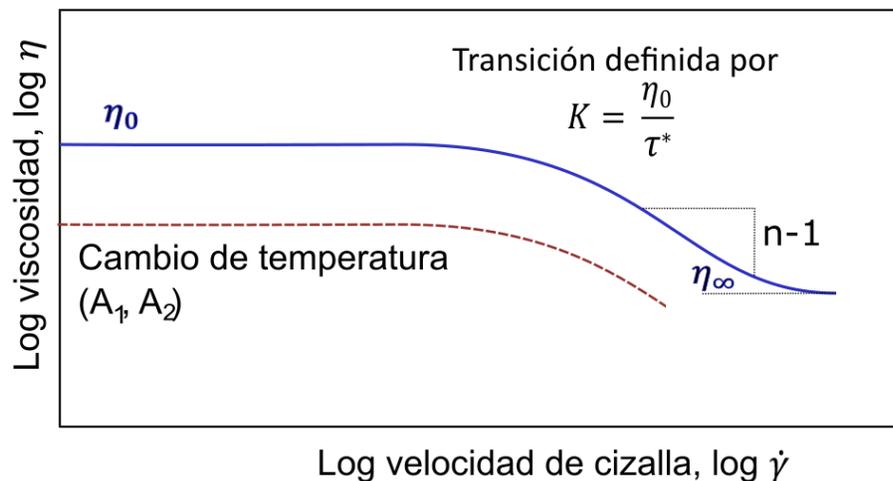


Figura IX- 17- Aproximación de la viscosidad con el modelo de Cross-WLF en ecuaciones (9.36) y (9.37)[561].

Para usar este modelo. se pueden determinar sus 7 parámetros en base a estimaciones dadas por varios autores [562] o por análisis de las características de los materiales [563].

9.4.5 Resultados de Modelo Reológico

Luego de realizar la caracterización reológica del material en el reómetro capilar se obtuvieron los datos de presión y viscosidad a dos temperaturas (240°C y 220°C) que es el rango de temperaturas con las cuales se imprimirá el material, y tres boquillas con relaciones de L/D de 10, 20, 30. Se aplicó una velocidad de cizalla hasta que el valor de la presión se estabiliza, en ese momento se tomó el valor de lectura de presión y se pasa al siguiente valor de velocidad de cizalla programado. Con las mediciones de presión se determinó el esfuerzo cortante al que fue sometido el polipropileno de acuerdo con la Tabla IX- 2. Se hizo el ensayo con 7 velocidades de cizalla entre 100 s^{-1} y 10^5 s^{-1}

Tabla IX- 2 Presiones y velocidades de cizalla en reómetro para Polipropileno a 220°C y 240°C.

$\dot{\gamma} [s^{-1}]$	100	200	500	1000	2000	5000	10000
P[bar] 220°C	41,73	52,25	70,62	85,78	103,8	133,9	167,6
L/D 10							
P[bar] 220°C	41,18	51,88	71,31	86,29	103,6	133,9	164,7
L/D 10							
P[bar] 220°C	41,46	52,07	70,97	86,04	103,70	133,90	166,2
L/D 10							
P[bar] 220°C	78,83	98,80	130,9	154,8	181,7	224,4	269,3
L/D 20							
P[bar] 220°C	78,50	97,94	130,8	154,1	181,1	223,4	263,5
L/D 20							
P[bar] 220°C	78,67	98,37	130,9	154,5	181,4	223,9	266,4
L/D 20							
P[bar] 220°C	124,4	155,1	200,8	233,1	270,6	328,5	369,0
L/D 30							
P[bar] 220°C	105,6	149,6	197,0	230,6	268,2	326,9	384,6
L/D 30							
P[bar] 220°C	122,3	153,3	200,0	232,1	270,5	329,5	374,9
L/D 30							
P[bar] 240°C	34,79	43,89	59,76	74,04	89,74	114,4	136,1
L/D 10							
P[bar] 240°C	36,20	45,48	61,53	76,51	92,56	116,5	136,6
L/D 10							
P[bar] 240°C	35,50	44,69	60,65	75,28	91,15	115,5	136,4
L/D 10							
P[bar] 240°C	69,71	87,54	116,8	141,0	166,3	199,9	229,5
L/D 20							
P[bar] 240°C	68,84	87,21	115,6	140,4	165,7	196,4	224,9
L/D 20							
P[bar] 240°C	69,28	87,38	116,2	140,7	166,0	198,2	227,2
L/D 20							
P[bar] 240°C	106,2	131,3	174,6	211,8	247,1	292,8	329,4
L/D 30							
P[bar] 240°C	106,0	131,0	174,4	213,1	248,5	294,4	328,3
L/D 30							

9.4.5.1 Resultados de la corrección de Bagley

La medición se realizó tres veces para aplicar la corrección de Bagley [275] para poder calcular la sobrepresión que se ocasiona al pasar el material del cilindro del recipiente a la boquilla, esta sobrepresión debe eliminarse para poder evaluar el esfuerzo cortante real. En la Tabla IX- 3 y la Tabla IX- 4 se muestran los valores experimentales y los valores ajustados a una línea recta.

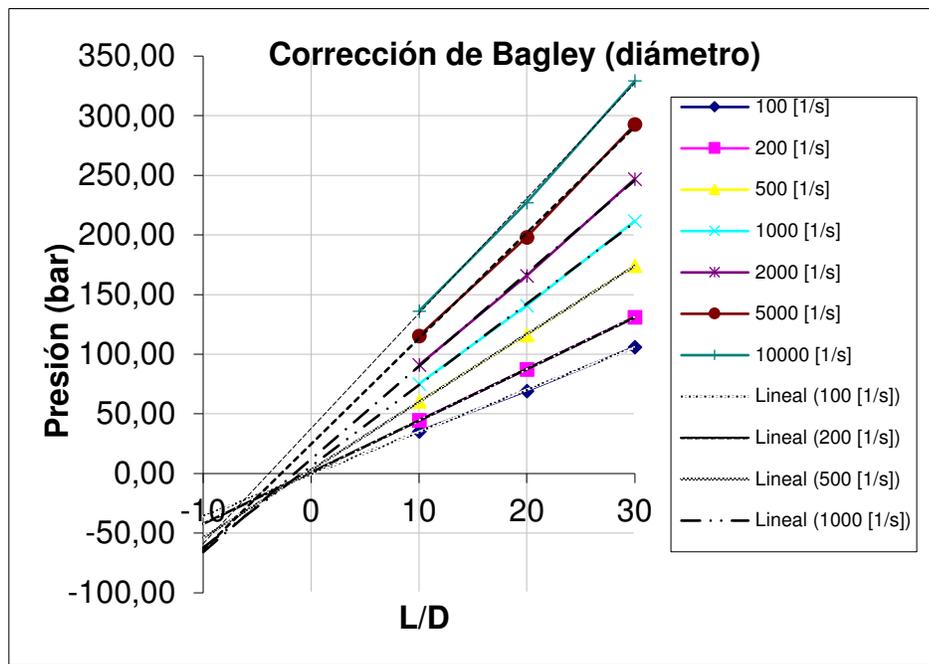


Figura IX- 18. Representación de Bagley caída de presión frente a L/D para varias velocidades de cizalla y ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas para polipropileno.

Tabla IX- 3 Valores de la Corrección de Bagley para PP a 220°C

γ_{app} [1/s]	100	200	500	1000	2000	5000	10000
L/D	Presiones [bar]						
10	35,50	44,69	60,65	75,28	91,15	115,45	136,35
20	69,28	87,38	116,20	140,70	166,00	198,15	227,20
30	106,15	131,25	174,55	211,80	247,10	292,80	329,35
Ajuste presiones a una recta ($P = a \cdot L/D + b$)							
a	3,53	4,33	5,70	6,83	7,80	8,87	9,65
b	-0,35	1,21	3,23	6,07	12,13	24,78	37,97
e	0,00	-0,28	-0,57	-0,89	-1,56	-2,79	-3,93
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	88738	111713	151613	188188	227875	288625	340875
20	86594	109219	145250	175875	207500	247688	284000
30	88458	109375	145458	176500	205917	244000	274458
L/D	Esfuerzo cortante corregido τ_{corr} [Pa]						
10	88737,50	108686	143483	172827	197191	225579	244629
20	86593,75	107719	141249	168392	192521	217319	237316
30	88458,33	108369	142762	171422	195762	223206	242637
Esfuerzo cortante corregido tomando valores de p ajustados a recta							
L/D	τ_{corr} [Pa]						
10	87448	108206	142381	170656	194938	221688	241250
20	87883	108206	142381	170656	194938	221688	241250
30	88028	108206	142381	170656	194938	221688	241250

Tabla IX- 4 Corrección de Bagley para PP a 240°

$\dot{\gamma}_{app}$ [1/s]	100	200	500	1000	2000	5000	10000
L/D	Presiones [bar]						
10	41,46	52,07	70,97	86,04	103,7	133,9	166,2
20	78,67	98,37	130,9	154,5	181,4	223,9	266,4
30	117,4	152,7	199,3	231,9	269,8	328,3	376,2
Ajuste presiones a una recta (P = a · L/D + b)							
a	3,800	5,030	6,420	7,290	8,300	9,720	10,50
b	3,210	0,430	5,390	11,57	18,89	34,30	59,56
e (diam.)	-0,840	-0,090	-0,840	-1,590	-2,270	-3,530	-5,670
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	103638	130163	177413	215088	259250	334750	415375
20	98331	122963	163563	193063	226750	279875	333000
30	97861	127222	166056	193278	224806	273583	313472
L/D	Esfuerzo cortante corregido τ_{corr} [Pa]						
10	95571,69	129054	163656	185634	211204	247435	265051
20	94349,90	122436	156966	178872	203593	237900	259432
30	95183,43	126859	161530	183569,	208960	244790	263632
Esfuerzo cortante corregido tomando valores de p ajustados a recta							
L/D	τ_{corr} [Pa]						
10	94973	125752	160377	182373	207583	243000	262521
20	94973	125752	160377	182373	207583	243000	262521
30	94973	125752	160377	182373	207583	243000	262521

9.4.5.2 Corrección de Weissenberg-Rabinowitch

Una vez establecido el esfuerzo cortante corregido, se debe corregir el valor de la velocidad de cizalla, ya que el propileno tiene un comportamiento en estado fundido de pseudoplástico, lo que hace que su perfil de velocidades no sea parabólico. Tal como se observa en la Figura IX- 19, la velocidad de cizalla del fluido no newtoniano es más pequeña que para un fluido newtoniano.

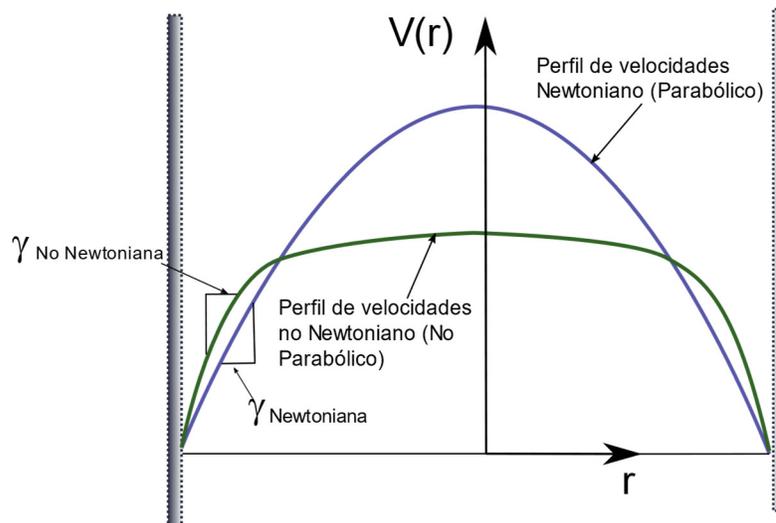


Figura IX- 19. Corrección de Rabinowitch, perfil de velocidad para un fluido Newtoniano y para uno no Newtoniano.

Es posible graficar el esfuerzo cortante corregido (τ_{corr}) como función de la velocidad de corte aparente (γ_{app}), ver Figura IX- 20, lo que permite calcular la tasa de cizallamiento usando la corrección de Rabinowitch, según la ecuación (9. 34).

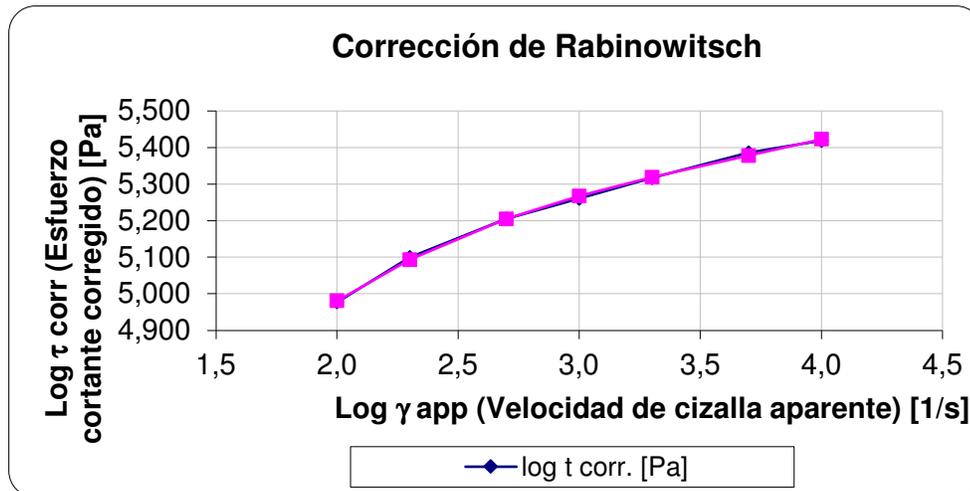


Figura IX- 20. Velocidad de cizalla aparente γ_{app} vs Esfuerzo cortante corregido τ_{corr} para calcular la corrección de Rabinowitsch.

La pendiente n del esfuerzo cortante corregido/velocidad de corte aparente está determinado por (9. 35):

$$n = \frac{d \log \tau_{corr}}{d \log \gamma_{app}}$$

La pendiente de la curva se la puede calcular ajustándola aun polinomio de tercer grado, el cual se puede ver que es óptimo, tal como se muestran en la Tabla IX- 5 (log τ ajustado), también se han graficado los puntos obtenidos experimentalmente y las curvas ajustadas con el polinomio (Figura IX- 21, Figura IX- 22 y Figura IX- 23) para todas las relaciones L/D del experimento, en los cuales se observa que la diferencia es mínima. Se observa un comportamiento pseudoplástico y que polipropileno es sensible a la

temperatura. Se muestra el valor de la pendiente en los 7 puntos en los cuales se conoce la velocidad de cizalla, considerando que es una curva y su pendiente no es constante.

Tabla IX- 5. Ajuste de la velocidad de cizalla para PP a 220°C (Corrección de Rabinowitch), para L/D=10.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\log \gamma_{app}$ [1/s]	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	4,980	5,111	5,214	5,269	5,325	5,393	5,423
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	4,985	5,102	5,214	5,277	5,326	5,383	5,428
n (pendiente)	0,441	0,338	0,235	0,182	0,151	0,142	0,160
γ_{corr} [1/s]	131,7	297,9	906,1	2120	4816,	12570	23159

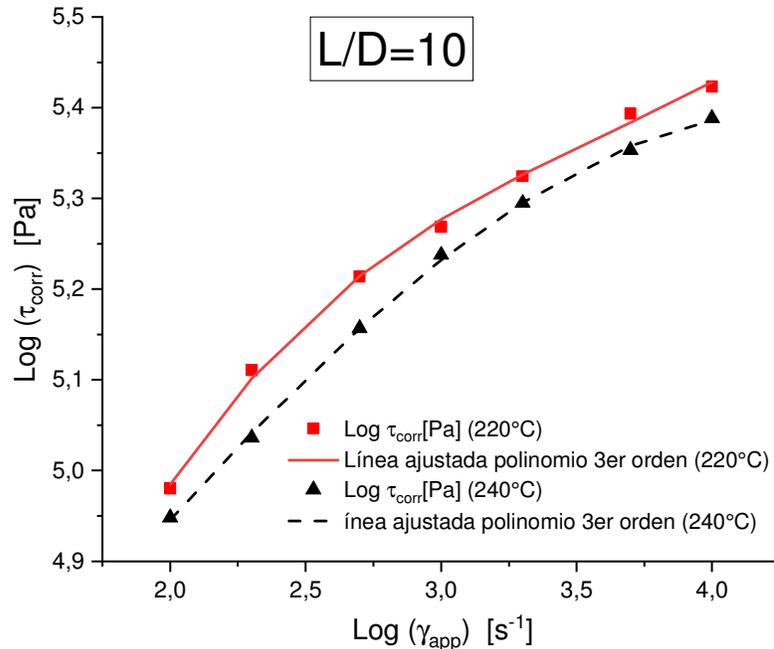


Figura IX- 21. Ajuste de curva polinómica para el cálculo de pendientes (PP 220°C y 240 °C, L/D=10).

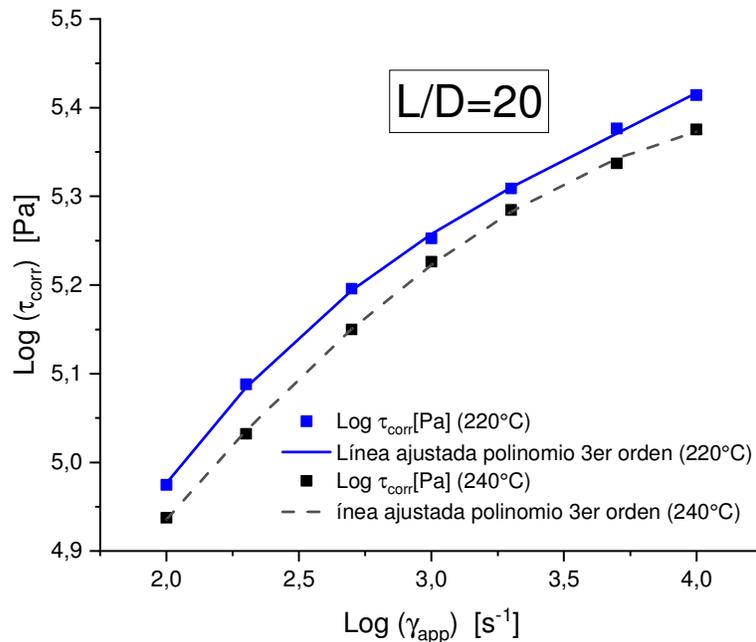


Figura IX- 22. Ajuste de curva polinómica para el cálculo de pendientes (PP 220°C y 240 °C, L/D=20).

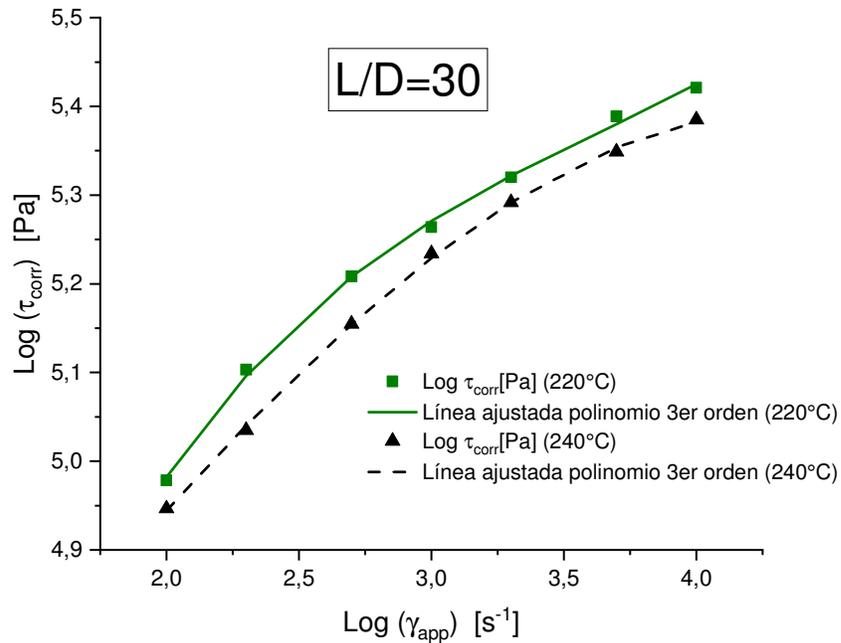


Figura IX- 23. Ajuste de curva polinómica para el cálculo de pendientes (PP 220°C y 240 °C, L/D=30).

9.4.5.3 Viscosidad Real

La viscosidad real se determina en base a la velocidad de cizalla y esfuerzo cortante corregido. En la Figura IX- 24 se muestra la viscosidad real para las dos temperaturas.

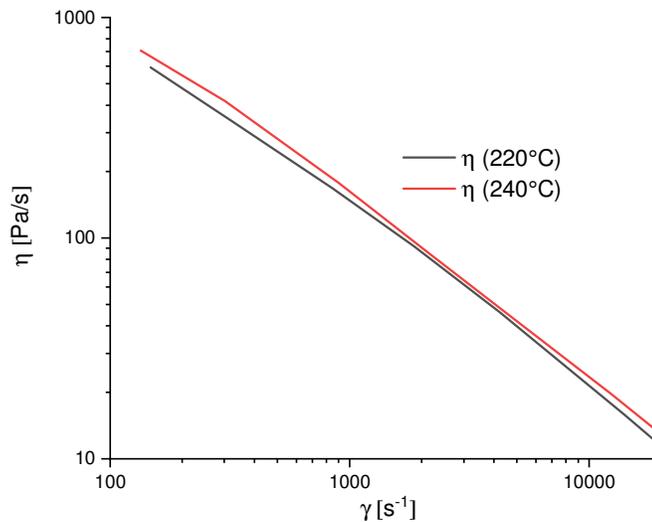


Figura IX- 24. Viscosidad real del PP a 220°C y 240°C.

Las tablas Tabla IX- 6 y Tabla IX- 7 muestran los valores de viscosidad real para el polipropileno a 220°C y 240°C, estos valores se usaron para definir el modelo de Cross-WLF.

Tabla IX- 6. Valores de viscosidad real del PP a 220°C.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$9,497 \cdot 10^4$	$1,258 \cdot 10^5$	$1,604 \cdot 10^5$	$1,824 \cdot 10^5$	$2,076 \cdot 10^5$	$2,430 \cdot 10^5$	$2,625 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	134,3	302,0	905,7	$2,089 \cdot 10^3$	$4696 \cdot 10^3$	$1,236 \cdot 10^4$	$2,328 \cdot 10^4$
η [Pa/s]	706,9	416,4	177,1	87,28	44,20	19,66	11,28

Tabla IX- 7. Valores de viscosidad real del PP a 240°C

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$8,745 \cdot 10^4$	$1,082 \cdot 10^5$	$1,424 \cdot 10^5$	$1,707 \cdot 10^5$	$1,949 \cdot 10^5$	$2,217 \cdot 10^5$	$2,413 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	147,6	310,1	846,2	$1,856 \cdot 10^3$	$4,223 \cdot 10^3$	$1,393 \cdot 10^4$	$4,163 \cdot 10^4$
η [Pa/s]	592,5	349,0	168,3	91,94	46,16	15,92	5,795

9.4.5.4 Modelo de Cross WLF

Parámetros independientes del modelo de Cross-WLF

La temperatura de transición vítrea se determinó a partir de las hojas técnicas del PP de varios fabricantes, las cuales muestran un rango de variación de la T_g entre -14 y -6°C (Low Flow). Para el presente estudio se toma el valor de -10°C.

Los parámetros D_2 , D_3 reflejan el comportamiento del material con respecto al fenómeno de transición, por lo que pueden ser asociados directamente a los valores de temperatura de transición vítrea y de variación de la temperatura de transición con la presión. La variación de la temperatura de transición en relación con la presión del material permanece constante e independiente del valor de la temperatura de transición a presión atmosférica:

$$D_3 = \frac{\partial T_g}{\partial p} \cong 0.20K/MPa \text{ [564]}$$

Se ha deducido que el parámetro \widetilde{A}_2 , en el caso de los polímeros, presenta un valor constante, por lo que puede considerarse como una constante del modelo. Por lo cual:

$$\widetilde{A}_2 = 51.6 \text{ K}$$

Los parámetros independientes, D_2 , D_3 , \widetilde{A}_2 , que están relacionados con el comportamiento intrínseco del material, son básicamente dependientes del PP como material genérico. Por lo tanto, se adoptan los siguientes valores del PP:

$$D_2 = T_g = 263.15K$$

9.4.5.5 Parámetros Dependientes del modelo de Cross-WLF

En la Tabla IX- 8 se muestran los valores obtenidos de los 4 parámetros dependientes (D_1 , A_1 , τ^* , n) luego de aplicar el ajuste de datos experimentales al modelo de Cross WLF, aplicando un ajuste iterativo por Chi cuadrado [565] [566] y algoritmo de Gauss-Newton [567] en el programa Minitab® (Figura IX- 26).

Tabla IX- 8. Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para PP con Minitab

Programa	D1 [Pa. s]	A1 [-]	τ^* [Pa]	n [-]
Minitab	$1.84 \cdot 10^{15}$	32.68	65700	0.1398

<p>Método</p> <p>Algoritmo Gauss-Newton Iteraciones máx. 1000 Tolerancia 0,00001</p> <p>Valores iniciales de los parámetros</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parámetro</th> <th>Valor</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>D1</td><td>1,840000E+15</td></tr> <tr><td>A1</td><td>32,68</td></tr> <tr><td>D2</td><td>263,15*</td></tr> <tr><td>D3</td><td>0,0000002*</td></tr> <tr><td>A2p</td><td>51,6*</td></tr> <tr><td>Tau</td><td>65700</td></tr> <tr><td>n</td><td>0,1398</td></tr> </tbody> </table> <p>* Bloqueado.</p> <p>Ecuación</p> <p>Viscosidad = $1,38197e+025 \cdot \exp(-60,9847 \cdot (\text{Temps} - 263,15 + 2e-007 \cdot \text{Presion})) / (51,6 + 2e-007 \cdot \text{Presion} + \text{Temps} - 263,15 + 2e-007 \cdot \text{Presion}) / ((1 + (1,38197e+025 \cdot \exp(-60,9847 \cdot (\text{Temps} - 263,15 + 2e-007 \cdot \text{Presion})) / (51,6 + 2e-007 \cdot \text{Presion} + \text{Temps} - 263,15 + 2e-007 \cdot \text{Presion})) / 86627,4) \cdot \text{Gama}) \wedge (1 - 0,0256558))$</p>	Parámetro	Valor	D1	1,840000E+15	A1	32,68	D2	263,15*	D3	0,0000002*	A2p	51,6*	Tau	65700	n	0,1398	<p>Cálculos del parámetro</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parámetro</th> <th>Estimar</th> <th>EE de estimación</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>D1</td><td>1,38197E+25</td><td>*</td></tr> <tr><td>A1</td><td>6,09847E+01</td><td>*</td></tr> <tr><td>D2</td><td>2,63150E+02</td><td>*</td></tr> <tr><td>D3</td><td>2,00000E-07</td><td>*</td></tr> <tr><td>A2p</td><td>5,16000E+01</td><td>*</td></tr> <tr><td>Tau</td><td>8,66274E+04</td><td>*</td></tr> <tr><td>n</td><td>2,56558E-02</td><td>*</td></tr> </tbody> </table> <p><small>Viscosidad = $D1 \cdot \exp(-A1 \cdot (\text{Temps} - D2 + D3 \cdot \text{Presion})) / (A2p + D3 \cdot \text{Presion} + \text{Temps} - D2 + D3 \cdot \text{Presion}) / ((1 + (D1 \cdot \exp(-A1 \cdot (\text{Temps} - D2 + D3 \cdot \text{Presion})) / (A2p + D3 \cdot \text{Presion} + \text{Temps} - D2 + D3 \cdot \text{Presion})) / \text{Tau}) \cdot \text{Gama}) \wedge (1 - n)$</small></p> <p>Falta de ajuste</p> <p>No hay réplicas. Minitab no puede realizar la prueba de falta de ajuste basándose en el error puro.</p> <p>Resumen</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>Iteraciones</td><td>700</td></tr> <tr><td>SSE final</td><td>414,605</td></tr> <tr><td>DFE</td><td>10</td></tr> <tr><td>MSE</td><td>41,4605</td></tr> <tr><td>S</td><td>6,43898</td></tr> </tbody> </table>	Parámetro	Estimar	EE de estimación	D1	1,38197E+25	*	A1	6,09847E+01	*	D2	2,63150E+02	*	D3	2,00000E-07	*	A2p	5,16000E+01	*	Tau	8,66274E+04	*	n	2,56558E-02	*	Iteraciones	700	SSE final	414,605	DFE	10	MSE	41,4605	S	6,43898
Parámetro	Valor																																																		
D1	1,840000E+15																																																		
A1	32,68																																																		
D2	263,15*																																																		
D3	0,0000002*																																																		
A2p	51,6*																																																		
Tau	65700																																																		
n	0,1398																																																		
Parámetro	Estimar	EE de estimación																																																	
D1	1,38197E+25	*																																																	
A1	6,09847E+01	*																																																	
D2	2,63150E+02	*																																																	
D3	2,00000E-07	*																																																	
A2p	5,16000E+01	*																																																	
Tau	8,66274E+04	*																																																	
n	2,56558E-02	*																																																	
Iteraciones	700																																																		
SSE final	414,605																																																		
DFE	10																																																		
MSE	41,4605																																																		
S	6,43898																																																		

Figura IX- 25 Parámetros incluidos en MINITAB para la predicción de viscosidad con el modelo de Cross-WLF.

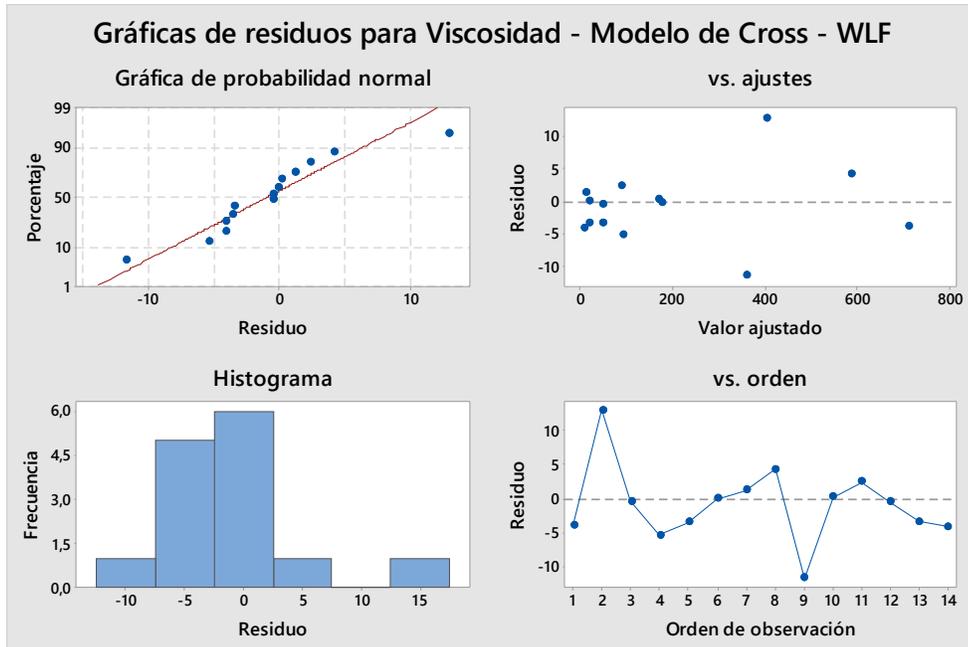


Figura IX- 26. Grafica de residuos de la predicción del modelo de Cross-WLF obtenidos a partir del Programa Minitab.

Los parámetros del modelo WLF del PP quedan como:

$$A_2 = 51,6 + 0,2 \cdot 10^{-6} \cdot p$$

$$\tilde{T} = 263,15 + 0,2 \cdot 10^{-6} \cdot p$$

Reemplazando los parámetros obtenidos en (9. 36) y (9. 37)se obtiene:

$$\eta (\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{65700} \dot{\gamma}\right)^{(1-0,1398)}} \quad (9. 38)$$

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} 1,84 \cdot 10^{15} \cdot e^{\left(\frac{-32,68 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (9. 39)$$

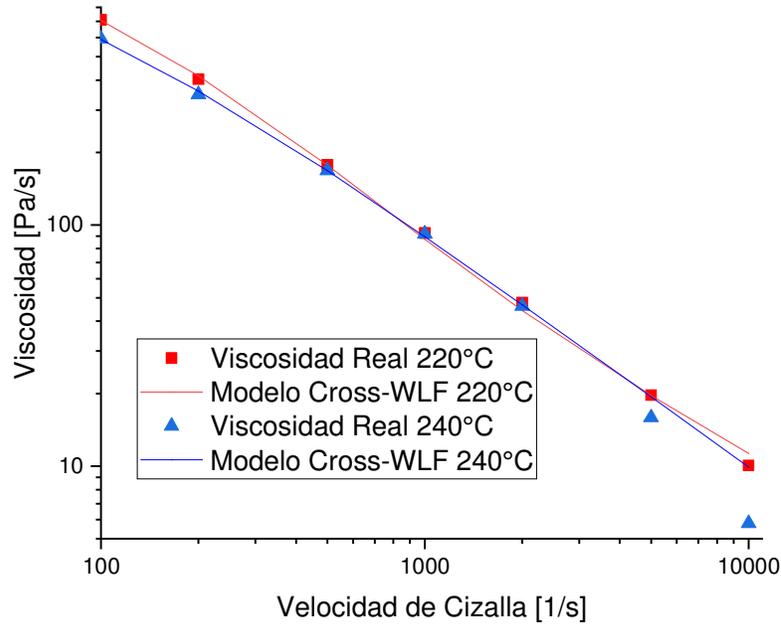


Figura IX- 27 Curva del PP con valores reales vs predicción del modelo de Cross-WLF.

Tabla IX- 9 Comparación de la viscosidad del PP por el modelo de Cross WLF vs los datos experimentales.

Velocidad de Cizalla [1/s]	Temperatura 220°C			Temperatura 240°C		
	Viscosidad Real [Pa/s]	Modelo Cross-WLF [Pa/s]	Error [%]	Viscosidad Real [Pa/s]	Modelo Cross-WLF [Pa/s]	Error [%]
100	710,944	706,9	0,6	592,5	588,266	-0,7
200	403,505	416,4	-3,1	349	360,661	3,3
500	177,52	177,1	0,2	168,3	168,071	-0,1
1000	92,649	87,28	6,2	91,94	89,583	-2,6
2000	47,763	44,2	8,1	46,16	46,673	1,1
5000	19,712	19,66	0,3	15,92	19,386	21,8
10000	10,059	11,28	-10,8	5,795	9,916	71,1

Las curvas de comportamiento reológico del PP a diferentes temperaturas muestran que la viscosidad (resistencia al flujo) disminuye a medida que aumenta la temperatura del material.

Se observa que los valores que genera el modelo son muy cercanos a los valores experimentales en velocidades de cizalla de hasta 5000 s^{-1} , según se indica en la gráfica de residuos (Figura IX- 26), con lo cual se puede predecir el comportamiento del polímero a diferentes condiciones de procesado, que se podrían tener durante el proceso de impresión 3D, las cuales son menores a 1000 s^{-1} [568],[569], los parámetros del modelo también son mostrados en la Tabla IX- 8. A altas velocidades de cizalla y a 240°C la predicción del modelo de Cross-WLF no se ajusta a los valores reales de viscosidad.

9.5 CONCLUSIONES

El estudio realizado ha permitido estudiar el comportamiento reológico del polipropileno para impresión 3D. Las curvas de comportamiento reológico del PP a diferentes temperaturas muestran que la viscosidad (resistencia al flujo) disminuye a medida que aumenta la temperatura del material, lo cual es un comportamiento esperado y se ajusta a la realidad, encontrándose la influencia que tiene la temperatura sobre la viscosidad.

Con los resultados obtenidos aplicando el modelo de Cross-WLF del presente estudio, se pueden predecir con exactitud la viscosidad del polipropileno para impresión por MEX a diferentes condiciones para velocidades de cizalla de hasta 5000 s^{-1} , lo cual puede usarse para ingresar los parámetros, diferentes a los ensayados, en programas de simulación como Ansys Fluent, Ansys Polyflow o Moldflow, lo que sería el siguiente paso en investigaciones futuras.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Capítulo 10

10. Conclusiones.

10.1 CONCLUSIONS

According to the proposed objectives, the main conclusions obtained from this Doctoral Thesis are summarized as follows:

10.1.1 Regarding the effects of the sterilization processes on PLA and PLA reinforced materials.

- Specimens were initially printed in 3D parts with PLA without any load, with two types of printing infills, linear and honeycomb, and with two percentages of infill density, 40 and 80%, and they were then subjected to the moist heat sterilization process. No significant changes in Young's modulus were observed in most samples. However, the tensile strength, elongation at break, flexural strength, flexural modulus, and hardness were reduced due to the water absorption, which acts as a plasticizer.
- The material increased its crystallinity, due to the slow cooling and because the polymer chain has undergone cleavage. Morphologically, no changes were observed in the structure and integrity of the printing layers and printed threads. These findings would indicate that the decrease in some of their mechanical properties is due to the internal change in the structure of the material. PLA increases its yellow index, indicating that the material has degraded.
- Unloaded PLA, after the dry heat sterilization process, keeps its tensile and flexural strength, slightly increased its Young modulus and flexural modulus, decreased its elongation at break as well as the impact resistance, which indicates embrittlement of the material, which is due to increased crystallinity. With this process, there was a contraction of the material which would cause dimensional inaccuracy. Chemically the material did not undergo significant changes.
- Although PLA Smartfill[®], with 80% filling density and linear printing is more fragile and the steam heat sterilization process generally reduced its overall mechanical properties, had greater dimensional stability with heat than PLA without loads.
- The dry heat sterilization process increased PLA Smartfill[®] tensile strength and Young modulus, due to the increase in crystallinity and decreased mobility of polymeric chains. However, the material becomes brittle. No significant changes in the FTIR spectrum were found with the wet heat and dry heat sterilization processes.
- The addition of 5 wt.% of hydroxyapatite to PLA decreased its coefficient of thermal expansion. However, the moisture heat sterilization process increased the Young modulus and storage modulus due to the increase in the crystallinity of the material and it decreased its elongation at break making the material more fragile. Chemical changes were also noted in the material and there were signs of degradation. However, its use with this process is not recommended because separation of the layers and printing threads were observed, which could remove structural integrity to the component to be manufactured.
- With the dry heat sterilization process, the tensile strength, Young modulus, hardness, storage as well as the elongation at break increased, decreasing its ductility,. The PLA- hydroxyapatite underwent chemical reactions and molecular changes due to heat. In fact, signs of degradation were noted. This sterilization process is not recommended for medical applications where

structural integrity is required, due to the layer separation that was observed, although its dimensional stability is an advantage over unloaded PLA.

10.1.2 Regarding the effects of the sterilization processes on loaded PETG-CF and CPE 3D-printed samples.

- The use of PETG-CF for moist heat sterilization is not recommended since all its mechanical properties decreased, mainly due to the formation of foamy structure. In addition, water absorption produced a swelling effect. The surface color changed to a white milky appearance and did not maintain its dimensional accuracy.
- With dry heat sterilization processes, the mechanical properties of stiffness and resistance of PETG-CF were not altered, but it decreased its ductility and was also dimensionally affected, mainly because the material melts and, thus, filled the spaces between printing layers. The material underwent an annealing process that makes it more rigid at temperatures above the T_g and underwent somewhat chemical alterations due to the heat.
- CPE, a type of PETG, became brittle after the dry heat sterilization process, and generally increased its Young modulus, flexural modulus as well as storage modulus, decreasing its elongation at break due to a cross-linking process. It does not maintain dimensional accuracy. No chemical changes were observed. This material could be used in medical applications where the material does not require dimensional accuracy and high mechanical specifications, the material lost its translucency and its yellowness index increased.
- In moist heat sterilized CPE its mechanical properties decreased, although the material could increase its ductility. In certain printed samples the presence of bubbles was observed, but to a lesser extent than in the case of PETG-CF. There is a degradation of the material since there were several chemical changes and loss of translucency. Fusion of printing threads or rasters was observed, which structurally affected the strength and rigidity of the materials.

10.1.3 Regarding the effects of the sterilization processes on 3D printed nylon samples.

- When a single wet heat sterilization cycle is performed, no significant changes were observed in the mechanical and optical properties of nylon. Nor water absorption was observed, indicating that there is no hydrolytic degradation or oxidation. However, there was an increase in the glass transition temperature, impact resistance and a slight decrease in the overall crystallinity. This material is recommended for moist heat sterilization process.
- The dry heat sterilization process affects the flexural strength of nylon-based 3D printed samples, but the rest of the mechanical, thermal and optical properties were maintained. Likewise, its glass transition temperature is maintained, which would indicate that a degradation process did not take place. Additionally, there were no morphological changes in the structure of the printed part. Therefore, nylon could be used with this sterilization process.

10.1.4 Regarding the effects of sterilization processes on 3D-printed polycarbonate samples.

- No significant changes were observed in the mechanical properties of the MEX printed polycarbonate-based samples when a single moist heat sterilization cycle was performed. An

increase in the glass transition temperature was observed, which would indicate that hydrolytic degradation did not take place in an applied sterilization cycle. The 3D printed materials did not undergo dimensional changes.

- The polycarbonate dry heat sterilization process reduced the ductility of the material, although the rest of the mechanical properties were maintained. No morphological changes were observed in the structure of the 3D-printed parts. Changes in the vibration frequency of the carbonyl groups were evidenced in the FTIR analysis due to oxidation caused by subjecting the material to 140 °C during 4 hours.

10.1.5 Regarding the effects of the sterilization processes on 3D-printed polypropylene samples

- With dry heat, no significant changes were observed in its chemical structure, nor in the macrostructure of the printed parts. However, an increase in the flexural modulus, storage modulus, shore hardness and Charpy impact energy was observed, while the elongation at break and tensile modulus were reduced. Meanwhile, melting temperature and tensile strength were preserved. The use of this material is recommended for sterilization by dry heat sterilization process since the changes found in its properties will not compromise the functionality of the 3D-printed parts and further sterilized.
- In general, with the moist heat sterilization process, the mechanical properties were maintained with a somewhat increase in Shore hardness, as well as a decrease in elongation at break, and storage modulus. There was a combined effect of increasing crystallinity, the presence of water that causes a plasticizing effect justifies its slight reduction in the storage modulus and increase in the melting temperature. This material can be used for the sterilization of MEX printed parts, since no structural damage was seen in the morphology of the printed parts.
- The polypropylene 3D printing process is complicated since the material, having a simple and isotactic chain, tends to crystallize easily during cooling after the printing layers are deposited, causing the contraction of the material, followed by the deformation of the pieces and thus the material does not adhere to the print bed. Although the process was improved due to the use of a cellophane-based adhesive, a cabin as well as a hot bed, the 3D-printed materials were deformed. Therefore, it results necessary to apply the rheological study to perform simulations of the extrusion process of the FDM printing.

10.1.6 Regarding the rheological model of the material

- Viscoelastic properties of a commercial filament of polypropylene tests were conducted. To balance out the changes in diameter in the capillary, Bagley and Rabinowitch corrections were applied to the obtained results. Finally, the Cross WLF model was applied, which gives a good approximation of the rheological properties of the material. It was observed that the values generated by the model were very close to the experimental values at shear speeds up to 5000 s^{-1} , as it was indicated in the residual graph (Figure IX-26). Therefore, the behavior of the polymer at different 3D printing processing conditions can be predicted., which are less than 1000 s^{-1} .

10.1.7 Overall conclusions

- 3D-printing parts based on PLA, PC, PETG-CF, CPE, nylon and PP were successfully obtained and further submitted to moist heat and dry heat sterilization processes. The mechanical and thermal properties that the MEX printing materials must have to guarantee their use in non-implantable medical applications have been established, within which there are mainly heat resistance and dimensional accuracy.
- As an overall conclusion of this research work, it can be indicated that low processing temperature materials (such as PLA, PLA reinforced with hydroxyapatite, PETG loaded with carbon fibers and CPE) do not withstand moist heat sterilization processes. Nevertheless, depending on the application they could resist dry heat sterilization processes. Meanwhile, high-temperature processing materials such as nylon, polypropylene and polycarbonate resist the sterilization processes studied. Since PC, nylon and PP withstand the sterilization processes could even be used for the development of prostheses, but biocompatibility studies should be carried out. PLA Smartfill®, which presents less dimensional loss than PLA and PLA-HA, could be used for applications that require less mechanical resistance, such as the case of surgical guides.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Capítulo 11

11. Líneas de trabajo futuras.

11.1 LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados de este trabajo son satisfactorias. Sin embargo, a partir de estos resultados se dependen líneas de trabajo futuro interesantes, las cuales no se trataron en esta investigación, pero que pueden ayudar a entender y mejorar los materiales para impresión por MEX y mejorar sus resistencias los procesos de esterilización en general. Los aspectos interesantes de indican a continuación

- **Estudiar y crear el modelo reológico de materiales para impresión por MEX compuesto diseñado**

En este trabajo se estudió y se generó un modelo reológico mediante e Cross-WLF para polipropileno, sin embargo, no se generó el modelo para otros materiales para impresión por MEX, por ejemplo, con otros relleno, cargas o aditivos, lo que permitiría tomar esos datos para generar simulaciones en programas informáticos como Ansys Polyflow.

- **Realizar pruebas y estudios sobre modelos protésico impreso en 3D con el filamento extruido varios materiales.**

Se observó que durante el proceso de esterilización las probetas cambiaban sus propiedades mecánicas, térmicas y en algunos casos, los materiales sufrían contracción o deformaciones debidas al calor, por lo cual sería interesante estudiar los efectos de los procesos de esterilización en las propiedades mecánicas, térmicas, físicas y químicas de partes impresas a usarse en procedimientos quirúrgicos. Una parte impresa en 3D, como una guía quirúrgica, a diferencia de una probeta de ensayos, tiene diferentes espesores y dimensiones, por lo que en el proceso de esterilización y durante el enfriamiento las partes se van a calentar y enfriar a diferentes velocidades, teniendo variabilidad de las propiedades en su estructura, por lo que se podrían estudiar parámetros del procesos de impresión, cargas y materiales para minimizar los efectos de la variación de las propiedades a lo largo de la estructura del modelo protésico.

- **Evaluación de los efectos de esterilización de óxido de etileno, radiación y peróxido de hidrogeno sobre los mismos materiales y otros materiales diseñados y comerciales para impresión 3D.**

Se estudió en detalle los efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre varios materiales, sin embargo, en la literatura no hay muchos estudios de los efectos de los procesos de esterilización de procesos de esterilización como radiación por haz de electrones, radiación gama, plasma de peróxido de hidrogeno y óxido de etileno en varios materiales para impresión por MEX. Por lo cual se podría cuantificar los efectos de estos otros procesos de esterilización sobre materiales compuestos para impresión por MEX y materiales de alta resistencia al calor como PEEK, PSU, PPO.

- **Estudiar el proceso de recocido en materiales para impresión por MEX.**

Se demostró que el proceso de calor seco mejora algunas propiedades mecánicas de parte impresas por MEX, por lo cual se podría estudiar más profundamente este proceso para

mejorar piezas impresas por este proceso, con el objeto de definir tiempos y temperaturas adecuadas.

- **Estudiar y simular los parámetros de impresión para evitar la contracción del material durante el proceso**

Durante el proceso de impresión de polipropileno, policarbonato y nylon se observó la dificultad y cuidados que se deben tener para la impresión, debido a la contracción y falta de adhesión a la mesa de impresión. Al imprimirse partes para aplicaciones médicas, se tendría el problemas en su proceso de impresión, por lo cual se podrían determinar parámetros de viscosidad, transferencia de calor y coeficientes de dilatación térmica lineal, para mejorar los parámetros de impresión, evitar la contracción del y obtener piezas más exactas, sobre todos con otros materiales compuestos, estos datos podrían alimentar una base de datos para hacer simulaciones de mecánica de fluidos computacional (CFD), para simular el proceso de deposición de las capas de impresión.

- **Estudiar los efectos de procesos cíclicos sobre materiales para impresión por MEX**

Este estudio se realizó sobre materiales que fueron sometidos a un solo ciclo de esterilización. Sin embargo, en algunos procesos médicos, algunos instrumentales se someten a procesos cíclicos de esterilización, por lo cual es importante verificar los cambios mecánicos, térmicos y morfológicos sobre materiales para impresión 3D usados en aplicaciones médicas.

- **Estudiar los efectos de otros procesos de esterilización sobre materiales para impresión 3D**

En este estudio solamente se consideraron los procesos de esterilización por calor húmedo y calor seco, sin embargo, no se consideraron otros procesos de esterilización como óxido de etileno, plasma peróxido de hidrogeno y diferentes tipos de radiación, por lo que es adecuado continuar la investigación sobre los efectos de estos procesos sobre materiales para impresión 3D por MEX u otros métodos.

Referencias

REFERENCIAS

- [1] J. Brunso, C. Prol, M. Franco, F. de Carlos, J. C. Martin, and J. A. Santamaria, "Guías y miniplacas personalizadas: un protocolo guiado para cirugía ortognática," *Revista Española de Cirugía Oral y Maxilofacial*, vol. 39, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MAXILO.2016.05.001.
- [2] SME, "Medical Additive Manufacturing/ 3D Printing," pp. 1–54, 2018, [Online]. Available: <https://www.sme.org/globalassets/sme.org/media/white-papers-and-reports/2018-sme-medical-am3dp-annual-report.pdf>
- [3] B. Redwood, F. Schöffner, B. G. Foreword, and T. Fadell, *The 3D Printing Handbook Technologies, design and applications*.
- [4] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, and C. Charitidis, "Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities," *Materials Today*, vol. 21, no. 1. 2018. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [5] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, vol. 44. 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [6] A. A. Zadpoor and J. Malda, "Additive Manufacturing of Biomaterials, Tissues, and Organs," *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 45, no. 1, 2017, doi: 10.1007/s10439-016-1719-y.
- [7] J. An, J. E. M. Teoh, R. Suntornnond, and C. K. Chua, "Design and 3D Printing of Scaffolds and Tissues," *Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 261–268, 2015, doi: 10.15302/J-ENG-2015061.
- [8] S. Bose, S. Vahabzadeh, and A. Bandyopadhyay, "Bone tissue engineering using 3D printing," *Materials Today*, vol. 16, no. 12, pp. 496–504, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.11.017.
- [9] P. Chocholata, V. Kulda, and V. Babuska, "Fabrication of scaffolds for bone-tissue regeneration," *Materials*, vol. 12, no. 4, 2019, doi: 10.3390/ma12040568.
- [10] B. Methachan and S. Tanodekaew, "Photocurable poly(lactic acid) for use as tissue engineering scaffold," 2013. doi: 10.1109/BMEiCon.2013.6687712.
- [11] N. Ranjan *et al.*, "On 3D printed scaffolds for orthopedic tissue engineering applications," *SN Applied Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1936-8.
- [12] S. Meghezi, B. Drouin, and D. Mantovani, *Collagen hydrogel-based scaffolds for vascular tissue regeneration: Mechanical and viscoelastic characterization*. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/b978-0-08-100737-2.00016-9.
- [13] A. Gregor *et al.*, "Designing of PLA scaffolds for bone tissue replacement fabricated by ordinary commercial 3D printer.," *Journal of biological engineering*, vol. 11, p. 31, 2017, doi: 10.1186/s13036-017-0074-3.

- [14] D. Popescu, A. Zapciu, C. Amza, F. Baciú, and R. Marinescu, "FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review," *Polymer Testing*, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.020.
- [15] M. Fernandez-Vicente, W. Calle, S. Ferrandiz, and A. Conejero, "Effect of Infill Parameters on Tensile Mechanical Behavior in Desktop 3D Printing," *3D Printing and Additive Manufacturing*, vol. 3, no. 3, pp. 183–192, 2016, doi: 10.1089/3dp.2015.0036.
- [16] G. Ćwikła, C. Grabowik, K. Kalinowski, I. Paprocka, and P. Ociepka, "The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts," 2017. doi: 10.1088/1757-899X/227/1/012033.
- [17] L. Santana, J. Lino Alves, and A. da Costa Sabino Netto, "A study of parametric calibration for low cost 3D printing: Seeking improvement in dimensional quality," *Materials and Design*, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.020.
- [18] C. Balletti, M. Ballarin, and F. Guerra, "3D printing: State of the art and future perspectives," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 26, 2017, doi: 10.1016/j.culher.2017.02.010.
- [19] J. Horvath and R. Cameron, *Mastering 3D Printing*. 2020. doi: 10.1007/978-1-4842-5842-2.
- [20] W. Wu, W. Ye, Z. Wu, P. Geng, Y. Wang, and J. Zhao, "Influence of layer thickness, raster angle, deformation temperature and recovery temperature on the shape-memory effect of 3D-printed polylactic acid samples," *Materials*, vol. 10, no. 8, 2017, doi: 10.3390/ma10080970.
- [21] M. Samykano, S. K. Selvamani, K. Kadirgama, W. K. Ngui, G. Kanagaraj, and K. Sudhakar, "Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 102, no. 9–12, pp. 2779–2796, Jun. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03313-0.
- [22] N. Vol, "Medical Implants".
- [23] A. Youssef, S. J. Hollister, and P. D. Dalton, "Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds," *Biofabrication*, vol. 9, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1758-5090/aa5766.
- [24] L. W. McKeen, *Plastics Used in Medical Devices*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7.
- [25] K. Tappa and U. Jammalamadaka, "Novel Biomaterials Used in Medical 3D Printing Techniques," *Journal of Functional Biomaterials*, 2018, doi: 10.3390/jfb9010017.
- [26] C. L. Ventola, "Medical Applications for 3D Printing: Current and Projected Uses," *P & T : a peer-reviewed journal for formulary management*, vol. 39, no. 10, 2014, doi: 10.1016/j.infsof.2008.09.005.
- [27] M. di Prima, J. Coburn, D. Hwang, J. Kelly, A. Khairuzzaman, and L. Ricles, "Additively manufactured medical products – the FDA perspective," *3D Printing in Medicine*, vol. 2, no. 1, pp. 4–9, 2016, doi: 10.1186/s41205-016-0005-9.

- [28] medical manufacturing, "Medical Additive Manufacturing/ 3D Printing," 2018, [Online]. Available: http://www.sme.org/uploadedFiles/Medical_Additive_Manufacturing/2018-SME-Medical-AM3DP-Annual-Report.pdf
- [29] S. P. James and J. E. Moalli, "Failure Analysis of Polymeric Medical Devices," *Medical Plastics*, pp. 13–20, 1998, doi: 10.1016/b978-188420760-0.50004-1.
- [30] L. Altomare and S. Farè, "'Traditional' polymer medical devices: Ex vivo analysis," *Characterization of Polymeric Biomaterials*, pp. 367–396, 2017, doi: 10.1016/b978-0-08-100737-2.00015-7.
- [31] W. J. Rogers, "Steam and dry heat sterilization of biomaterials and medical devices," in *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, 2012, pp. 20–55. doi: 10.1016/B978-1-84569-932-1.50002-7.
- [32] AENOR-ISO, "Evaluación biológica de productos sanitarios. Parte 1: Evaluación y ensayos mediante un proceso de gestión del riesgo. ISO 10993-1-2009," 2010, vol. 1. 2010. [Online]. Available: www.aenor.es
- [33] J. Black and G. W. Hastings, *Handbook of biomaterial properties*. Chapman & Hall, 1998.
- [34] L. W. McKeen, *Plastics Used in Medical Devices*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7.
- [35] L. Czuba, *Application of Plastics in Medical Devices and Equipment*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00002-5.
- [36] C. Y. Liaw and M. Guvendiren, "Current and emerging applications of 3D printing in medicine," *Biofabrication*, vol. 9, no. 2, 2017, doi: 10.1088/1758-5090/aa7279.
- [37] M. P. Chae, W. M. Rozen, P. G. McMenamin, M. W. Findlay, R. T. Spychal, and D. J. Hunter-Smith, "Emerging Applications of Bedside 3D Printing in Plastic Surgery," *Frontiers in Surgery*, vol. 2, no. June, pp. 1–14, 2015, doi: 10.3389/fsurg.2015.00025.
- [38] R. J. Furlong and tJ F. Osborn, "FIXATION OF HIP PROSTHESES BY HYDROXYAPATITE CERAMIC COATINGS," 1991.
- [39] J. Barrios-Muriel, F. Romero-Sánchez, F. J. Alonso-Sánchez, and D. R. Salgado, "Advances in orthotic and prosthetic manufacturing: A technology review," *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020295.
- [40] K. Kirkpatrick, "3D-printing human body parts," *Communications of the ACM*, vol. 60, no. 10, pp. 15–17, 2017, doi: 10.1145/3131068.
- [41] M. Meskinfam, *Polymer scaffolds for bone regeneration*. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/b978-0-08-100737-2.00017-0.
- [42] C. E. Corcione *et al.*, "3D printing of hydroxyapatite polymer-based composites for bone tissue engineering," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 37, no. 8, pp. 741–746, 2017, doi: 10.1515/polyeng-2016-0194.

- [43] A. Bhargav, V. Sanjairaj, V. Rosa, L. W. Feng, and J. Fuh YH, "Applications of additive manufacturing in dentistry: A review," *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, vol. 106, no. 5. John Wiley and Sons Inc., pp. 2058–2064, Jul. 01, 2018. doi: 10.1002/jbm.b.33961.
- [44] A. R. C. Santos, H. A. Almeida, and P. J. Bártolo, "Additive manufacturing techniques for scaffold-based cartilage tissue engineering: A review on various additive manufacturing technologies in generating scaffolds for cartilage tissue engineering," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 8, no. 3, pp. 175–186, Sep. 2013, doi: 10.1080/17452759.2013.838825.
- [45] S. Bose, D. Ke, H. Sahasrabudhe, and A. Bandyopadhyay, "Additive manufacturing of biomaterials," *Progress in Materials Science*, vol. 93, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.08.003.
- [46] E. Rezvani Ghomi, F. Khosravi, R. E. Neisiany, S. Singh, and S. Ramakrishna, "Future of additive manufacturing in healthcare," *Current Opinion in Biomedical Engineering*, vol. 17. Elsevier B.V., Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cobme.2020.100255.
- [47] A. Louvrier *et al.*, "How useful is 3D printing in maxillofacial surgery?," *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 118, no. 4, pp. 206–212, 2017, doi: 10.1016/j.jormas.2017.07.002.
- [48] Y. A. Jin, J. Plott, R. Chen, J. Wensman, and A. Shih, "Additive manufacturing of custom orthoses and prostheses - A review," *Procedia CIRP*, vol. 36, pp. 199–204, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.02.125.
- [49] N. Nagarajan, A. Dupret-Bories, E. Karabulut, P. Zorlutuna, and N. E. Vrana, "Enabling personalized implant and controllable biosystem development through 3D printing," *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 2, pp. 521–533, 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.02.004.
- [50] R. F. Zhang *et al.*, "Application of 3D Printing Technology in Orthopedic Medical Implant -Spinal surgery as an example," *International Journal of Bioprinting*, vol. 5, no. 2, p. 3, Jun. 2019, doi: 10.18063/ijb.v5i2.168.
- [51] D. Hoang, D. Perrault, M. Stevanovic, and A. Ghiassi, "Today surgical applications of three-dimensional printing: A review of the current literature & how to get started," *Annals of Translational Medicine*, vol. 4, no. 23, 2016, doi: 10.21037/atm.2016.12.18.
- [52] D. Shilo, O. Emodi, O. Blanc, D. Noy, and A. Rachmiel, "Printing the Future— Updates in 3D Printing for Surgical Applications," *Rambam Maimonides Medical Journal*, vol. 9, no. 3, pp. e0020–e0020, Jul. 2018, doi: 10.5041/rmmj.10343.
- [53] S. Kondor *et al.*, "On demand additive manufacturing of a basic surgical kit," *Journal of Medical Devices, Transactions of the ASME*, vol. 7, no. 3, pp. 1–2, 2013, doi: 10.1115/1.4024490.

- [54] M. George, K. R. Aroom, H. G. Hawes, B. S. Gill, and J. Love, "3D Printed Surgical Instruments: The Design and Fabrication Process," *World Journal of Surgery*, vol. 41, no. 1, pp. 314–319, 2017, doi: 10.1007/s00268-016-3814-5.
- [55] A. Guide, "3D Printing Surgical Guides," no. December, 2019.
- [56] T. M. Rankin, N. A. Giovinco, D. J. Cucher, G. Watts, B. Hurwitz, and D. G. Armstrong, "Three-dimensional printing surgical instruments: Are we there yet?," *Journal of Surgical Research*, vol. 189, no. 2, pp. 193–197, 2014, doi: 10.1016/j.jss.2014.02.020.
- [57] J. Y. Wong and A. C. Pfahnl, "3D printing of surgical instruments for long-duration space missions," *Aviation Space and Environmental Medicine*, vol. 85, no. 7, pp. 758–763, 2014, doi: 10.3357/ASEM.3898.2014.
- [58] S. Kondor *et al.*, "Personalized surgical instruments," *Journal of Medical Devices, Transactions of the ASME*, vol. 7, no. 3, pp. 2–3, 2013, doi: 10.1115/1.4024487.
- [59] J. I. Rodríguez García, J. M. Sierra Velasco, M. Villazón Suárez, A. Cabrera Pereira, V. Sosa, and J. L. Cortizo Rodríguez, "Design Engineering in Surgery. How to Design, Test and Market Surgical Devices Made With 3 D Printing?," *Cirugia Espanola*, vol. 96, no. 4, pp. 198–204, 2018, doi: 10.1016/j.ciresp.2017.12.007.
- [60] J. M. Walker, D. A. Elliott, C. D. Kubicky, C. R. Thomas, and A. M. Naik, "Manufacture and evaluation of 3-dimensional printed sizing tools for use during intraoperative breast brachytherapy," *Advances in Radiation Oncology*, vol. 1, no. 2, pp. 132–135, 2016, doi: 10.1016/j.adro.2016.04.001.
- [61] S. M. Fuller, D. R. Butz, C. B. Vevang, and M. v Makhlof, "Application of 3-dimensional printing in hand surgery for production of a novel bone reduction clamp," *Journal of Hand Surgery*, vol. 39, no. 9, pp. 1840–1845, 2014, doi: 10.1016/j.jhsa.2014.06.009.
- [62] D. Espalin, M. Perez, T. Hoppe, A. Engineering, and R. Winker, "STERILIZATION OF FDM-MANUFACTURED PARTS".
- [63] M. P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, and M. A. Peltzer, "Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 4, pp. 760–768, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2013.03.016.
- [64] "Ultimate Materials Guide - Tips for 3D Printing with PLA." <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/pla/> (accessed May 20, 2021).
- [65] D. Devsingh, "Characterization of Additive Manufactured PETG and Carbon Fiber – PETG," no. May, 2018, doi: 10.18231/2454-9150.2018.0139.
- [66] "Ultimate Materials Guide - Tips for 3D Printing with PETG." <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/petg/> (accessed May 20, 2021).

- [67] “Ultimate Materials Guide - 3D Printing with Polycarbonate.”
<https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/polycarbonate/> (accessed May 20, 2021).
- [68] “Ultimate Materials Guide - 3D Printing with Nylon.”
<https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/nylon/> (accessed May 20, 2021).
- [69] “Ultimate Materials Guide - 3D Printing with Polypropylene.”
<https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/polypropylene/> (accessed May 20, 2021).
- [70] C. Zweben, “Composite Materials and Mechanical Design,” in *Mechanical Engineer’s Handbook*, 2nd ed., vol. 21, E. Myer Kutz, Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [71] “Filamentos de grafeno para impresión 3D - Filament2Print.”
<https://filament2print.com/es/199-grafeno> (accessed May 21, 2021).
- [72] J. C. Camargo, Á. R. Machado, E. C. Almeida, and E. F. M. S. Silva, “Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing,” *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 103, no. 5–8, pp. 2423–2443, Aug. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03532-5.
- [73] S. Marconi, G. Alaimo, V. Mauri, M. Torre, and F. Auricchio, “Impact of graphene reinforcement on mechanical properties of PLA 3D printed materials,” in *2017 IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications, IMWS-AMP 2017*, Jan. 2018, vol. 2018-Janua, pp. 1–3. doi: 10.1109/IMWS-AMP.2017.8247414.
- [74] M. Ajay Kumar, M. S. Khan, and S. B. Mishra, “Effect of machine parameters on strength and hardness of FDM printed carbon fiber reinforced PETG thermoplastics,” *Materials Today: Proceedings*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.291.
- [75] “PEI con Fibra de Carbono (Ultem CF) | Filament2Print.”
<https://filament2print.com/es/avanzados/893-pei-fibra-carbono.html> (accessed May 21, 2021).
- [76] “Ultimate Materials Guide - 3D Printing with Carbon Fiber.”
<https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/carbon-fiber-filled/> (accessed May 21, 2021).
- [77] B. Liu, Y. Wang, Z. Lin, and T. Zhang, “Creating metal parts by Fused Deposition Modeling and Sintering,” *Materials Letters*, vol. 263, p. 127252, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127252.
- [78] “Filamentos metálicos para impresión 3D FDM - Filament2Print.”
<https://filament2print.com/es/237-metalicos> (accessed May 21, 2021).
- [79] “3D Printer Metal Filament: The Basics & Best Brands | All3DP.”
<https://all3dp.com/2/3d-printer-metal-filament-basics-best-brands/> (accessed May 21, 2021).

- [80] “Filamentos LAY y castables para impresión 3D - Filament2Print.” <https://filament2print.com/es/232-lay> (accessed May 21, 2021).
- [81] L. Y Vega and L. M Mesa, “INTEGRACIÓN DE LA IMPRESIÓN 3D EN EL PROCESO DE CERA PERDIDA PARA LA PRODUCCIÓN DE JOYAS, CON FINES DE ESTANDARIZACIÓN,” *Informador Técnico*, vol. 83, no. 1, pp. 65–79, Jan. 2019, doi: 10.23850/22565035.1933.
- [82] M. Meskinfam, *Polymer scaffolds for bone regeneration*. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/b978-0-08-100737-2.00017-0.
- [83] M. Milazzo *et al.*, “Additive Manufacturing Approaches for Hydroxyapatite-Reinforced Composites,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 35, p. 2019, 2019, doi: 10.1002/adfm.201903055.
- [84] N. A. S. Mohd Pu’ad, R. H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee, “Review on the fabrication of fused deposition modelling (FDM) composite filament for biomedical applications,” in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 29, pp. 228–232. doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.535.
- [85] “Mezclador Turbula de WAB | Manich-Ylla, S.A.” <http://www.manich-ylla.com/Noticia.aspx?id=50> (accessed May 22, 2021).
- [86] Bravender, “Equipos originales de Brabender® para la investigación de materiales y el control de calidad,” 2016.
- [87] D. Deb and J. M. Jafferson, “Natural fibers reinforced FDM 3D printing filaments,” *Materials Today: Proceedings*, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.397.
- [88] “Filastruders & Accessories.” <https://www.filastruder.com/collections/filastruders-accessories> (accessed May 21, 2021).
- [89] “Filament production line for 3D printers - Zamak Mercator.” <http://www.zamakmercator.com/en/oferta-2/maszyny-do-przetworstwa-tworzyw-sztucznych/linia-do-produkcji-filamentu-do-drukarek-3d-2.html> (accessed May 21, 2021).
- [90] K. S. Boparai, R. Singh, and H. Singh, “Modeling and optimization of extrusion process parameters for the development of Nylon6–Al–Al₂O₃ alternative FDM filament,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 1, no. 1–2, pp. 115–128, Jun. 2016, doi: 10.1007/s40964-016-0011-x.
- [91] M. Lay, N. L. N. Thajudin, Z. A. A. Hamid, A. Rusli, M. K. Abdullah, and R. K. Shuib, “Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107341.
- [92] J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, and R. C. Advincula, “Mechanical characterization of 3D-printed polymers,” *Additive Manufacturing*, vol. 20. Elsevier B.V., pp. 44–67, Mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.addma.2017.12.002.

- [93] A. R. Prajapati, H. K. Dave, and H. K. Raval, "Effect of fiber volume fraction on the impact strength of fiber reinforced polymer composites made by FDM process," *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.262.
- [94] Y. Nakagawa, K. ichiro Mori, and T. Maeno, "3D printing of carbon fibre-reinforced plastic parts," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 91, no. 5–8, pp. 2811–2817, Jul. 2017, doi: 10.1007/s00170-016-9891-7.
- [95] N. Li, Y. Li, and S. Liu, "Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 238, pp. 218–225, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025.
- [96] A. N. Dickson, J. N. Barry, K. A. McDonnell, and D. P. Dowling, "Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 16, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.06.004.
- [97] B. Akhoundi, A. H. Behraves, and A. Bagheri Saed, "Improving mechanical properties of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites produced by FDM 3D printer," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 38, no. 3, pp. 99–116, Feb. 2019, doi: 10.1177/0731684418807300.
- [98] G. D. Goh, Y. L. Yap, S. Agarwala, and W. Y. Yeong, "Recent Progress in Additive Manufacturing of Fiber Reinforced Polymer Composite," *Advanced Materials Technologies*, vol. 4, no. 1. Wiley-Blackwell, Jan. 01, 2019. doi: 10.1002/admt.201800271.
- [99] P. K. Penumakala, J. Santo, and A. Thomas, "A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 201. Elsevier Ltd, Nov. 15, 2020. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108336.
- [100] C. Bellehumeur, L. Li, Q. Sun, and P. Gu, "Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 6, no. 2, pp. 170–178, 2004, doi: 10.1016/S1526-6125(04)70071-7.
- [101] J. E. Seppala and K. D. Migler, "Infrared thermography of welding zones produced by polymer extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 12, pp. 71–76, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.06.007.
- [102] P. K. Gurralla and S. P. Regalla, "Part strength evolution with bonding between filaments in fused deposition modelling: This paper studies how coalescence of filaments contributes to the strength of final FDM part," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 9, no. 3, pp. 141–149, 2014, doi: 10.1080/17452759.2014.913400.
- [103] F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei, and S. Wang, "Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling," *Composites Part B: Engineering*, vol. 80, pp. 369–378, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.06.013.

- [104] W. Kiński and P. Pietkiewicz, "Influence of the Printing Nozzle Diameter on Tensile Strength of Produced 3D Models in FDM Technology," *Agricultural Engineering*, vol. 24, no. 3, pp. 31–38, Sep. 2020, doi: 10.1515/agriceng-2020-0024.
- [105] J. M. Chacón, M. Á. Caminero, P. J. Núñez, E. García-Plaza, and J. P. Bécar, "Effect of nozzle diameter on mechanical and geometric performance of 3D printed carbon fibre-reinforced composites manufactured by fused filament fabrication," *Rapid Prototyping Journal*, vol. ahead-of-print, no. ahead-of-print, May 2021, doi: 10.1108/RPJ-10-2020-0250.
- [106] M. L. Shofner, K. Lozano, F. J. Rodríguez-Macías, and E. v. Barrera, "Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 11, pp. 3081–3090, Jun. 2003, doi: 10.1002/app.12496.
- [107] M. S. Alsoufi *et al.*, "Experimental Characterization of the Influence of Nozzle Temperature in FDM 3D Printed Pure PLA and Advanced PLA+," *American Journal of Mechanical Engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 45–60, Apr. 2019, doi: 10.12691/ajme-7-2-1.
- [108] I. Buj-Corral, A. Bagheri, A. Domínguez-Fernández, and R. Casado-López, "Influence of infill and nozzle diameter on porosity of FDM printed parts with rectilinear grid pattern," in *Procedia Manufacturing*, 2019, vol. 41, pp. 288–295. doi: 10.1016/j.promfg.2019.09.011.
- [109] S. Ding, B. Zou, P. Wang, and H. Ding, "Effects of nozzle temperature and building orientation on mechanical properties and microstructure of PEEK and PEI printed by 3D-FDM," *Polymer Testing*, vol. 78, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105948.
- [110] B. Akhoundi, M. Nabipour, F. Hajami, and D. Shakoory, "An Experimental Study of Nozzle Temperature and Heat Treatment (Annealing) Effects on Mechanical Properties of High-Temperature Polylactic Acid in Fused Deposition Modeling," 2020, doi: 10.1002/pen.25353.
- [111] N. Aliheidari, R. Tripuraneni, C. Hohimer, J. Christ, A. Ameli, and S. Nadimpalli, "The impact of nozzle and bed temperatures on the fracture resistance of FDM printed materials," in *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2017*, Apr. 2017, vol. 10165, p. 1016512. doi: 10.1117/12.2260105.
- [112] Y.-H. Choi, C.-M. Kim, H.-S. Jeong, and J.-H. Youn, "Influence of Bed Temperature on Heat Shrinkage Shape Error in FDM Additive Manufacturing of the ABS-Engineering Plastic," *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 04, no. 03, pp. 186–192, 2016, doi: 10.4236/wjet.2016.43d022.
- [113] A. A. Rosli, R. K. Shuib, K. M. K. Ishak, Z. A. A. Hamid, M. K. Abdullah, and A. Rusli, "Influence of bed temperature on warpage, shrinkage and density of various acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts from fused deposition modelling (FDM)," in *AIP Conference Proceedings*, Sep. 2020, vol. 2267. doi: 10.1063/5.0015799.

- [114] W. M. H. Verbeeten, R. J. Arnold-Bik, and M. Lorenzo-Bañuelos, "Print Velocity Effects on Strain-Rate Sensitivity of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Using Material Extrusion Additive Manufacturing," 2021, doi: 10.3390/polym13010149.
- [115] M. Sharma, V. Sharma, and P. Kala, "Optimization of process variables to improve the mechanical properties of FDM structures," in *Journal of Physics: Conference Series*, Aug. 2019, vol. 1240, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/1240/1/012061.
- [116] M. H. Cagua, C. Peña, and P. B. Ramon, "EFFECT OF THE DEPOSITION SPEED IN 3D PRINTING, ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE LACTIC POLYACID".
- [117] R. Kumrai-Woodruff and Q. Wang, "Temperature control to increase inter-layer bonding strength in fused deposition modelling," in *Proceedings of the ASME Design Engineering Technical Conference*, Nov. 2020, vol. 6. doi: 10.1115/DETC2020-22342.
- [118] A. Nogales *et al.*, "Structure Development in Polymers during Fused Filament Fabrication (FFF): An in Situ Small-and Wide-Angle X-ray Scattering Study Using Synchrotron Radiation," 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01620.
- [119] Y.-H. Choi, C.-M. Kim, H.-S. Jeong, and J.-H. Youn, "Influence of Bed Temperature on Heat Shrinkage Shape Error in FDM Additive Manufacturing of the ABS-Engineering Plastic," *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 04, no. 03, pp. 186–192, Oct. 2016, doi: 10.4236/wjet.2016.43d022.
- [120] K. B. Zimmerman, "Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series Series Editor." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8922>
- [121] "FDM 3D Printers Systems and Materials Overview | StratasyS." <https://www.stratasyS.com/es/fdm-systems> (accessed May 25, 2021).
- [122] "UNAL FDM - RepRap." https://www.reprap.org/wiki/UNAL_FDM (accessed May 25, 2021).
- [123] V. E. Kuznetsov, A. N. Solonin, A. G. Tavitov, O. D. Urzhumtsev, and A. H. Vakulik, "Increasing of strength of FDM (FFF) 3D printed parts by influencing on temperature-related parameters of the process," *Rapid Prototyping Journal*, 2019, doi: 10.20944/preprints201803.0102.v2.
- [124] P. Vosynek, T. Navrat, A. Krejbychova, and D. Palousek, "Influence of Process Parameters of Printing on Mechanical Properties of Plastic Parts Produced by FDM 3D Printing Technology," in *MATEC Web of Conferences*, Nov. 2018, vol. 237. doi: 10.1051/mateconf/201823702014.
- [125] C. Yang, X. Tian, D. Li, Y. Cao, F. Zhao, and C. Shi, "Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 248, pp. 1–7, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027.
- [126] Y. Liao *et al.*, "Effect of porosity and crystallinity on 3D printed PLA properties," *Polymers*, vol. 11, no. 9, Sep. 2019, doi: 10.3390/polym11091487.

- [127] A. Antony Samy, A. Golbang, E. Harkin-Jones, E. Archer, and A. McIlhagger, "Prediction of part distortion in Fused Deposition Modelling (FDM) of semi-crystalline polymers via COMSOL: Effect of printing conditions," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 33, pp. 443–453, May 2021, doi: 10.1016/j.cirpj.2021.04.012.
- [128] R. A. Wach, P. Wolszczak, and A. Adamus-Wlodarczyk, "Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing," *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, doi: 10.1002/mame.201800169.
- [129] G. C. Onwubolu and F. Rayegani, "Characterization and Optimization of Mechanical Properties of ABS Parts Manufactured by the Fused Deposition Modelling Process," *International Journal of Manufacturing Engineering*, vol. 2014, pp. 1–13, Nov. 2014, doi: 10.1155/2014/598531.
- [130] O. Luzanin, M. Plancak, O. Lužanin, D. Movrin, and M. Plančak, "Effect of layer thickness, deposition angle, and infill on maximum flexural force in FDM-built specimens," 2014. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/313512331>
- [131] M. D. Zandi, R. Jerez-Mesa, J. Lluma-Fuentes, J. J. Roa, and J. A. Travieso-Rodríguez, "Experimental analysis of manufacturing parameters' effect on the flexural properties of wood-PLA composite parts built through FFF," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 106, no. 9–10, pp. 3985–3998, Feb. 2020, doi: 10.1007/s00170-019-04907-4.
- [132] S. H. Masood, "Advances in Fused Deposition Modeling," in *Comprehensive Materials Processing*, vol. 10, Elsevier Ltd, 2014, pp. 69–91. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.01002-5.
- [133] G. Ćwikła, C. Grabowik, K. Kalinowski, I. Paprocka, and P. Ociepka, "The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Aug. 2017, vol. 227, no. 1. doi: 10.1088/1757-899X/227/1/012033.
- [134] J. H. Yoo, "Review of disinfection and sterilization - Back to the basics," *Infection and Chemotherapy*, vol. 50, no. 2, pp. 101–109, 2018, doi: 10.3947/ic.2018.50.2.101.
- [135] AAMI., *Compatibility of materials subject to sterilization Objectives and uses of AAMI standards and recommended practices*. 2008.
- [136] A. Asencio Toribio and M. D. Chauca Rios, "Eficacia de la esterilización con peróxido de hidrógeno en dispositivos médicos con lúmenes," *Universidad Privada Norbert Wiener - WIENER*, Apr. 2020, Accessed: Jul. 30, 2021. [Online]. Available: <http://repositorio.uwiener.edu.pe/handle/123456789/3908>
- [137] A. Das and B. K. Banik, "Microwave-assisted sterilization," in *Microwaves in Chemistry Applications*, Elsevier, 2021, pp. 285–328. doi: 10.1016/b978-0-12-822895-1.00011-4.

- [138] L. Lin, X. Wang, C. Li, and H. Cui, "Inactivation mechanism of E. coli O157:H7 under ultrasonic sterilization," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 59, p. 104751, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104751.
- [139] P. Enterprises, "The Role of Cleaning and Sterilization in Infection Control : The Role of Cleaning and Sterilization," 2013.
- [140] "EFECTIVIDAD DE LOS DESINFECTANTES ALTERNATIVOS: ÁCIDO PERACÉTICO Y ORTOFTALALDEHÍDO EN COMPARACIÓN CON EL GLUTARALDEHÍDO PARA LOGRAR UNA DESINFECCIÓN ÓPTIMA Y SIN DAÑOS, EN LOS ENDOSCOPIOS FLEXIBLES." <http://repositorio.uwiener.edu.pe/handle/123456789/2371> (accessed May 29, 2021).
- [141] A. Sharma, N. Anup, and R. K. Tekade, "Achieving sterility in biomedical and pharmaceutical products (part-I): thermal, chemical, and filtration sterilization," in *The Future of Pharmaceutical Product Development and Research*, Elsevier, 2020, pp. 695–788. doi: 10.1016/b978-0-12-814455-8.00020-7.
- [142] "Autoclave 8 litros clase B con USB y doble cierre seguridad." <https://www.quirumed.com/es/autoclave-8-litros-clase-b-con-usb-y-doble-cierre-seguridad.html> (accessed May 29, 2021).
- [143] G. W. Gould, "Sterilization," in *Russell, Hugo & Ayliffe's Principles and Practice of Disinfection, Preservation & Sterilization*, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, pp. 361–383. doi: 10.1002/9780470755884.ch12a.
- [144] S. Govindaraj and M. S. Muthuraman, "Systematic review on sterilization methods of implants and medical devices," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 8, no. 2, pp. 897–911, 2015.
- [145] ISO and AENOR, "Esterilización de productos sanitarios. Esterilización por calor húmedo ISO 17665-1:2006. Calor Húmedo. Parte 1: Requisitos para el desarrollo, validación y control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios," *Asociación Española de Normalización y certificación*, vol. Parte 1: R, 2007.
- [146] Q.-Q. Qiu, W.-Q. Sun, and J. Connor, "4.12 Sterilization of Biomaterials of Synthetic and Biological Origin," in *Comprehensive Biomaterials II*, 2017, pp. 180–199. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10186-9.
- [147] "Moist Heat Sterilization: Principle, Advantages, Disadvantages • Microbe Online." <https://microbeonline.com/moist-heat-sterilization-definition-principle-advantages-disadvantages/> (accessed May 31, 2021).
- [148] "Autoclave-Pressure Cooker Type Manufacturer & Supplier | India." <https://www.gpcmedical.com/253/AU401-486/autoclave-pressure-cooker-type.html> (accessed May 31, 2021).
- [149] "2840EL-D | Tuttnauer." <https://es.tuttnauer.com/autoclaves-para-laboratorio/laboratorio-e-investigacion/esterilizadores-de-sobremesa/2840el-d> (accessed May 31, 2021).

- [150] “Autoclaves de laboratorio 44 y 55 | Tuttnauer.”
<https://es.tuttnauer.com/productos/autoclaves-para-laboratorio/esterilizadores-grandes-para-laboratorio/esterilizadores-grandes-para-laboratorio-serie-co>
 (accessed May 31, 2021).
- [151] “Autoclave Vertical Manual EV-24 - Equipo Novatech.”
<https://equiponovatech.com/producto/autoclave-vertical-manual-ev-24/>
 (accessed May 31, 2021).
- [152] “Autoclaves | Horizontal Laboratory Autoclave LHA-B10.”
<https://www.labtron.com/lab-equipment/autoclaves/horizontal-autoclave/lha-b10> (accessed May 31, 2021).
- [153] “Large medical autoclave steam sterilizers for hospital waste disposal.”
<https://celitron.com/en/autoclave-sterilizer-hospital-waste-disposal> (accessed May 31, 2021).
- [154] “Autoclave: Principle, Procedure, Types, Uses • Microbe Online.”
<https://microbeonline.com/autoclave-principle-procedure-types-and-uses/>
 (accessed May 31, 2021).
- [155] C. E. D. N. CEN), “Esterilización de productos para asistencia sanitaria Calor seco Requisitos para el desarrollo, la validación y el control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios (ISO 20857:2010),” 2011. [Online]. Available: www.aenor.es
- [156] “SMT - Delama Dry heat ovens for sterilization and depyrogenation DLST/L.”
http://www.smt-bv.nl/W_Farmaceutische_producten/sterilisator_DLST_L.html
 (accessed May 30, 2021).
- [157] “Infrared Drying Ovens.” <https://www.flsmidth.com/en-gb/products/sampling-preparation-and-analysis/infrared-drying-ovens> (accessed May 30, 2021).
- [158] “Calefacción periférica de superficie amplia - Memmert GmbH + Co. KG.”
<https://www.memmert.com/es/por-que-memmert/lideres-en-innovacion/calefaccion-periferica-de-superficie-amplia/> (accessed May 30, 2021).
- [159] “Esterilizador de proceso - Macofar Tunnel Series - Romaco Pharmatechnik - de aire caliente / de túnel.” <https://www.directindustry.es/prod/romaco-pharmatechnik/product-60446-403130.html> (accessed May 30, 2021).
- [160] “Horno de secado - Digitheat-TFT series - J.P Selecta - de esterilización / de cámara / eléctrico.” <https://www.directindustry.es/prod/jp-selecta/product-69528-592687.html> (accessed May 30, 2021).
- [161] K. Krishnamurthy, H. K. Khurana, S. Jun, J. Irudayaraj, and A. Demirci, “Infrared Heating in Food Processing: An Overview,” 2008.
- [162] B. P. Fairand, D. Razem, and K. Hemmerich, “Radiation Sterilization,” in *Parenteral Medications*, CRC Press, 2019, pp. 733–754. doi: 10.1201/9780429201400-40.
- [163] AENOR, *Esterilización de productos para asistencia sanitaria ISO 11137-1*. España, 2015. [Online]. Available: www.aenor.es

- [164] U. Iso, “Esterilización de productos sanitarios. Óxido de etileno. Requisitos para el desarrollo, la validación y el control de rutina de un proceso de esterilización para productos sanitarios.,” 2017.
- [165] “Óxido de etileno - Instituto Nacional del Cáncer.” [Online]. Available: <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/oxido-de-etileno>
- [166] P. López, “Óxido de etileno, utilización como agente esterilizante y riesgos para la salud del personal sanitario,” *CES Salud Pública*, vol. 5, no. 2, pp. 154–162, 2014.
- [167] S. Dufresne*, A. Hewitt, and S. Robitaille, “Ozone Sterilization: Another Option for Healthcare in the 21st Century,” *American Journal of Infection Control*, vol. 32, no. 3, pp. E26–E27, May 2004, doi: 10.1016/j.ajic.2004.04.038.
- [168] C. F. Rediguieri *et al.*, “The effect of ozone gas sterilization on the properties and cell compatibility of electrospun polycaprolactone scaffolds,” *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 28, no. 16, pp. 1918–1934, Nov. 2017, doi: 10.1080/09205063.2017.1358549.
- [169] T. de Souza Botelho-Almeida, F. R. Lourenço, I. S. Kikuchi, R. Awasthi, K. Dua, and T. de J. Andreoli Pinto, “Evaluating the Potential, Applicability, and Effectiveness of Ozone Sterilization Process for Medical Devices,” *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 2018, doi: 10.1007/s12247-017-9308-7.
- [170] H. C. BEACHELL and S. P. NEMPHOS, “Oxidative Degradation of Polymers in Presence of Ozone,” 1959, pp. 168–175. doi: 10.1021/ba-1959-0021.ch026.
- [171] R. R. Ernst, “Ethylene Oxide Gaseous Sterilization for Industrial Applications.”
- [172] H. Shintani, “Ethylene Oxide Gas Sterilization of Medical Devices,” Shintani, Tokyo, 2017. [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [173] T. Cerdá Mota and G. Prieto de Lamo M^a Teresa Rey Liste Documentalista Teresa Mejuto Martí, “Efectividad y seguridad del orto-ftalaldehído en la desinfección de alto nivel de material sanitario.” [Online]. Available: <http://avalia-t.sergas.es>
- [174] A. Rocío, L. Torres, J. Viteri Moya, A. Elizabeth, and I. Buchelli, “Effectiveness of Lysol and Glutaraldehyde 2 % in high-speed handpieces after being subjected to mechanical cleaning,” vol. 21, no. 1, 2019, doi: 10.29166/odontologia.vol21.n1.2019-34-43.
- [175] R. Hidalgo Rodríguez, S. Chiroles Despaigne, and O. Villavicencio Betancourt, “Evaluación cuantitativa de eficacia de un esterilizador químico que emplea formaldehído 2 % en fase de vapor a bajas temperaturas,” *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, vol. 25, no. 1, pp. 0–0, 2006, Accessed: May 28, 2021. [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0864-03002006000100009&lng=es&nrm=iso&tlng=en
- [176] “Other Sterilization Methods | Disinfection & Sterilization Guidelines | Guidelines Library | Infection Control | CDC.” https://www.cdc.gov/infectioncontrol/guidelines/disinfection/sterilization/other-methods.html#anchor_1554397501 (accessed May 29, 2021).

- [177] “Eficacia del Glutaraldehído al 2% frente al proceso de desinfección de alto nivel.” <http://repositorio.uwiener.edu.pe/handle/123456789/2373> (accessed May 29, 2021).
- [178] C. P. Chauret, “Sanitization,” in *Encyclopedia of Food Microbiology: Second Edition*, Elsevier Inc., 2014, pp. 360–364. doi: 10.1016/B978-0-12-384730-0.00407-9.
- [179] P. Sun, T. Zhang, B. Mejia-Tickner, R. Zhang, M. Cai, and C.-H. Huang, “Rapid Disinfection by Peracetic Acid Combined with UV Irradiation,” 2018, doi: 10.1021/acs.estlett.8b00249.
- [180] A. R. J. Mbbs *et al.*, “Scalable in-hospital decontamination of N95 filtering face-piece respirator with a peracetic acid room disinfection system”, doi: 10.1017/ice.2020.1257.
- [181] “Peracetic Acid Sterilization | Disinfection & Sterilization Guidelines | Guidelines Library | Guidelines Library | Infection Control | CDC.” <https://www.cdc.gov/infectioncontrol/guidelines/disinfection/sterilization/peracetic-acid.html> (accessed May 29, 2021).
- [182] P. S. Malchesky, “Peracetic Acid and Its Application to Medical Instrument Sterilization,” *Artificial Organs*, vol. 17, no. 3, pp. 147–152, 1993, doi: 10.1111/j.1525-1594.1993.tb00423.x.
- [183] “Peracetic Acid As A Biocide.” <https://www.meddeviceonline.com/doc/peracetic-acid-as-a-biocide-0001> (accessed May 29, 2021).
- [184] J. H. Yoo, “Review of disinfection and sterilization - Back to the basics,” *Infection and Chemotherapy*, vol. 50, no. 2. Korean Society of Infectious Diseases, Korean Society for Chemotherapy, pp. 101–109, Jun. 01, 2018. doi: 10.3947/ic.2018.50.2.101.
- [185] W. A. Rutala, B.-W. Bldg, M. F. Gergen, and D. J. Weber, “Comparative evaluation of the sporicidal activity of new low-temperature sterilization technologies: Ethylene oxide, 2 plasma sterilization systems, and liquid peracetic acid Chapel Hill, North Carolina,” 1998.
- [186] A. Guide, “3D Printing Surgical Guides,” no. December, 2019.
- [187] H. K. Dave and J. P. Davim, “Use of FDM Technology in Healthcare Applications: Recent Advances,” in *Fused Deposition Modeling Based 3D Printing*, 2nd ed., vol. 1, Springer, Ed. 2021, pp. 277–297. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/11181>
- [188] M. Šljivić, D. Mirjanić, N. Šljivić, C. Fragassa, and A. Pavlović, “3D PRINTING AND 3D BIOPRINTING TO USE FOR MEDICAL APPLICATIONS”, doi: 10.7251/COMEN1901082S.
- [189] S. P. James and J. E. Moalli, “Failure Analysis of Polymeric Medical Devices.”
- [190] L. Cesteros Iturbe, “Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero,” *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 5, no. 3, p. 1, 2004.

- [191] ASTM E793–01, “Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC) 1,” *Current*, vol. 14, no. December 1995, pp. 11–14, 1999, doi: 10.1520/E0793-06.2.
- [192] D. Juárez Varón, S. Ferrándiz Bou, M. Á. Peydró Rasero, and A. Mengual Recuerda, “Tga analysis for thermal characterization of polymer blends for injection,” *3C Tecnología*, vol. 3, pp. 152–161, 2014.
- [193] M. Dma, “11) INTRODUCCIÓN al ANÁLISIS DINÁMICO- Primera Parte : ENSAYOS ESCALÓN,” pp. 1–18.
- [194] B. Drumm *et al.*, *Degradación de Plásticos*.
- [195] J. Jansen, “Molecular Degradation of Plastics,” no. JanUarY, pp. 34–39, 2015.
- [196] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Oxidation of Materials*, 4th ed., vol. 368. Elsevier Ltd., 2012. doi: 10.1016/b978-0-08-096665-6.00024-6.
- [197] C. C. Song, F. S. Du, and Z. C. Li, “Oxidation-responsive polymers for biomedical applications,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, no. 22, pp. 3413–3426, Jun. 2014, doi: 10.1039/C3TB21725F.
- [198] B. Posada, “La degradación de los plásticos,” *Revista Universidad EAFIT*, no. 94, pp. 67–86, 2012, Accessed: Jul. 31, 2021. [Online]. Available: <https://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidad-eafit/article/view/1408/1280>
- [199] J. Jansen, “Plastic Failure Through Molecular Degradation Multiple mechanisms can attack polymer chains-here’s what can go wrong”, Accessed: Jul. 31, 2021. [Online]. Available: www.4spe.org
- [200] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, “Sterilization and Degradation,” in *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 289–328. doi: 10.1016/b978-0-08-101034-1.00005-0.
- [201] AAMI, *Technical Information Report AAMI TIR17* : 2018.
- [202] K. Melski, H. Kubera, W. Głuszewski, and Z. Zimek, “Effect of ionizing radiation on the properties of PLA packaging materials,” *Nukleonika*, vol. 56, no. 1, 2011.
- [203] B. Croonenborghs, M. A. Smith, and P. Strain, “X-ray versus gamma irradiation effects on polymers,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, no. 11–12, pp. 1676–1678, 2007, doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.01.014.
- [204] L. Massey, “Introduction to Sterilization Methods,” 2nd ed., Norwitch, NY: William Andrew, INc, 2005, pp. 1–15.
- [205] E. Sadman, “Infrared spectroscopic sag of polymers exposed to ethylene oxide.”
- [206] M. Savaris, V. dos Santos, and R. N. Brandalise, “Influence of different sterilization processes on the properties of commercial poly(lactic acid),” *Materials Science and Engineering C*, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.07.031.

- [207] R. N. B. dos Santos et Michele Savaris, “Biomaterials Sterilization Methods,” *Engineering of Biomaterials*, doi: 10.1007/978-3-319-58607-6_7.
- [208] O. Oth, C. Dauchot, M. Orellana, and R. Glineur, “How to Sterilize 3D Printed Objects for Surgical Use? An Evaluation of the Volumetric Deformation of 3D-Printed Genioplasty Guide in PLA and PETG after Sterilization by Low-Temperature Hydrogen Peroxide Gas Plasma,” *The Open Dentistry Journal*, vol. 13, no. 1, pp. 410–417, 2019, doi: 10.2174/1874210601913010410.
- [209] W. J. Rogers, “The effects of sterilization on medical materials and welded devices,” in *Joining and Assembly of Medical Materials and Devices*, Elsevier Ltd., 2013, pp. 79–130. doi: 10.1533/9780857096425.1.79.
- [210] “PolyMax PC | Filament2Print.” https://filament2print.com/es/polycarbonato/830-polymax-pc.html#/237-color-negro/217-diametro-175_mm/223-formato-bobina_750_g (accessed Aug. 02, 2021).
- [211] “Firewire® Flame Retardant ABS 3D Printing Filament Jet Black 3D Printing with UL approved V-0 rated flame retardant ABS.” [Online]. Available: <https://www.3dxtech.com/firewire-flame-retardant-abs-1kg/>
- [212] “Acetal 3D Printer Filament - Gizmo Dorks.” <https://gizmodorks.com/acetal-3d-printer-filament/>
- [213] “Delrin 3D Printing Filament: The Basics & Best Brands All3DP.” [Online]. Available: <https://all3dp.com/2/delrin-3d-printing-filament/>
- [214] Filament2Print, “3D Printer Kevlar Filament Material for Composite Parts Markforged.” [Online]. Available: <https://markforged.com/materials/kevlar/>
- [215] “Nylon AF80 Aramid Filament2Print.” [Online]. Available: https://filament2print.com/es/nylon-pa/1075-nylon-af80-aramid.html#/217-diametro-175_mm/292-formato-bobina_600_g
- [216] “ThermaX™ High-Temp Support 3D Printing Filament Made in the USA High Performance Materials for 3D Printing.” [Online]. Available: <https://www.3dxtech.com/thermax-hts-high-temp-support/>
- [217] V. Miner, “(1) PSU Polysulfone - 3D Printing Filament – Vision Miner.” <https://visionminer.com/products/psu-polysulfone>
- [218] Treed, “PPS FAMILY - Treed Filaments - 3D Filaments Manufacturer.” <https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/pps-family/>
- [219] Celanese, “Vectra LCP Design Guide,” 2013, [Online]. Available: [https://www.celanese.com/-/media/Engineered Materials/Files/Product Technical Guides/LCP-027_VectraLCPDesignGuideTG_AM_0613.pdf](https://www.celanese.com/-/media/Engineered%20Materials/Files/Product%20Technical%20Guides/LCP-027_VectraLCPDesignGuideTG_AM_0613.pdf)
- [220] “PEEK 3D Printing Filament from 3DXTech | Made in the USA | Victrex | KetaSpire | Vestakeep | 3D print with PEEK resin.” <https://www.3dxtech.com/100g-reel-of-thermax-peek-3d-printing-filament-natural/>
- [221] 3d4makers, “Material safety data sheet 3D printing filament PEEK Filament.”

- [222] 3dogg, “FEP Filament - 3dogg.com,” 2020. <https://www.3dogg.com/en/fep.html>
- [223] plastic2print, “1.75mm FEP Natural 3D printing filament.” <https://www.plastic2print.com/175mm-fep-filament-0-75kg.html>
- [224] “PFA (perfluoroalkoxy) - Polyfluor.” <https://www.polyfluor.nl/nl/materialen/pfa/>
- [225] “3D Printing with 3M™ Dyneon™ PTFE.” https://www.3m.com/3M/en_US/design-and-specialty-materials-us/3d-printing/
- [226] “Kynar PVDF 3D Printing Filament from 3DXTECH | Made in the USA | Free Shipping.” <https://www.3dxtech.com/fluorx-pvdf-1/>
- [227] N. Polymers, “Fluorinar-H™ Kynar® PVDF Filament,” no. mm, pp. 1–6, 2018.
- [228] Prima3D, “PrimaSelect™ PP PolyPropylene - 2.85mm - 500 g - Natural FILAMENTS,” 2020. <https://www.3dprima.com/filaments/primaselect-pp-polypropylene-2-85mm-450-g-natural/a-22453/>
- [229] “3D printer filament - PP - 1.75 mm - material properties dddrop.” [Online]. Available: <https://www.dddop.com/filaments/pp-filament/>
- [230] “Bases de datos Web Of Science | Recursos Científicos.” <https://www.recursoescientificos.fecyt.es/licencias/productos-contratados/wos> (accessed Sep. 09, 2021).
- [231] “SCIE - Web of Science Group.” <https://clarivate.com/webofsciencegroup/solutions/webofscience-scie/> (accessed Sep. 09, 2021).
- [232] A. Guide, “3D Printing Surgical Guides,” no. December, 2019.
- [233] I. Aguado-Maestro, M. de Frutos-Serna, A. González-Nava, A. B. Merino-De Santos, and M. García-Alonso, “Are the common sterilization methods completely effective for our in-house 3D printed biomodels and surgical guides?,” *Injury*, no. xxxx, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.injury.2020.09.014.
- [234] P. S. P. Poh *et al.*, “Polylactides in additive biomanufacturing,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 228–246, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.ADDR.2016.07.006.
- [235] D. Hoang, D. Perrault, M. Stevanovic, and A. Ghiassi, “Surgical applications of three-dimensional printing: a review of the current literature & how to get started,” *Annals of Translational Medicine*, vol. 4, no. 23, pp. 5–5, 2016, doi: 10.21037/ATM.2016.12.18.
- [236] R. Y. Neches, K. J. Flynn, L. Zaman, E. Tung, and N. Pudlo, “On the intrinsic sterility of 3D printing,” *PeerJ*, vol. 4, no. 12, p. e2661, Dec. 2016, doi: 10.7717/PEERJ.2661.
- [237] N. Fernandes, J. van den Heever, C. Hoogendijk, S. Botha, G. Booysen, and J. Els, “Reconstruction of an Extensive Midfacial Defect Using Additive Manufacturing Techniques,” *Journal of Prosthodontics*, vol. 25, no. 7, pp. 589–594, Oct. 2016, doi: 10.1111/JOPR.12487.

- [238] K. D. Tetsworth and T. Mettyas, "Overview of emerging technology in orthopedic surgery: What is the value in 3d modeling and printing?," *Techniques in Orthopaedics*, vol. 31, no. 3, pp. 143–152, Aug. 2016, doi: 10.1097/BTO.000000000000187.
- [239] X. Shi *et al.*, "Full Spectrum Visible LED Light Activated Antibacterial System Realized by Optimized Cu₂O Crystals," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8386–8392, Apr. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B00914.
- [240] D. Popescu, F. Baciú, D. Vlăsceanu, C. M. Cotruț, and R. Marinescu, "Effects of multiple sterilizations and natural aging on the mechanical behavior of 3D-printed ABS," *Mechanics of Materials*, vol. 148, p. 103423, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.MECHMAT.2020.103423.
- [241] S. Pérez Davila, L. González Rodríguez, S. Chiussi, J. Serra, and P. González, "How to sterilize polylactic acid based medical devices?," *Polymers*, vol. 13, no. 13, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13132115.
- [242] K. M. Fischer and A. P. Howell, "Reusability of autoclaved 3D printed polypropylene compared to a glass filled polypropylene composite," *3D Printing in Medicine* 2021 7:1, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, Aug. 2021, doi: 10.1186/S41205-021-00111-X.
- [243] D. Espalin, R. Associate, F. Medina, M. Perez, R. Wicker, and T. Hoppe, "STERILIZATION OF FDM-MANUFACTURED PARTS," 2014.
- [244] M. Savaris, V. dos Santos, and R. N. N. Brandalise, "Influence of different sterilization processes on the properties of commercial poly(lactic acid)," *Materials Science and Engineering C*, vol. 69, pp. 661–667, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.07.031.
- [245] AAMI., *Compatibility of materials subject to sterilization Objectives and uses of AAMI standards and recommended practices*. 2008.
- [246] W. J. Rogers, "Steam and dry heat sterilization of biomaterials and medical devices," in *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, 2012. doi: 10.1016/B978-1-84569-932-1.50002-7.
- [247] Ultimaker, "CPE Technical data sheet Technical data sheet," *Cell*, vol. 123, no. May, pp. 98–99, 2005.
- [248] Nanovia, "CARBON FIBERS / PETg COMPOSITE COMPOSITE PETg / FIBRES DE CARBONE," 2019.
- [249] Prusa Polymers, "Tchnical Data Sheet Prusament PLA," 2018. [Online]. Available: https://shop.prusa3d.com/es/index.php?controller=attachment&id_attachment=20
- [250] Smart Materials, "Technical Data Sheet PLA Smartfill," 2020. Accessed: Jun. 05, 2021. [Online]. Available: www.smartmaterials3d.com
- [251] "Original Prusa i3 MK3S+ - Prusa3D - 3D Printers from Josef Průša." <https://www.prusa3d.es/original-prusa-i3-mk3-spa/> (accessed Aug. 03, 2021).

- [252] “Ender-3 Pro 3D Printer.” <https://www.creality.com/goods-detail/ender-3-pro-3d-printer> (accessed Aug. 03, 2021).
- [253] “Large-Format 3D Printer | Raise3D Pro2 Plus | Free Shipping in the US.” <https://www.raise3d.com/products/pro2-plus-3d-printer/> (accessed Aug. 03, 2021).
- [254] “Zortrax M200 Plus - Desktop 3D Printer with Wi-Fi Capability.” <https://zortrax.com/3d-printers/m200-plus/> (accessed Aug. 03, 2021).
- [255] E. M. Darmady, K. E. Hughes, J. D. Jones, D. Prince, and W. Tuke, “Sterilization by dry heat.,” *Journal of clinical pathology*, 1961, doi: 10.1136/JCP.14.1.38.
- [256] E. D. E. L. D. Une-en, “UNE- EN ISO 527-1 Plásticos Deter minación de las propiedades en tracción Parte 1: Principios generales (ISO 527-1:2012),” *Office*, p. 46, 2013, doi: 10.1039/c0cp01060j.
- [257] E. D. E. L. Do, “UNE -EN ISO 178 Deter minación de las propiedades de flexión (ISO 178:2010),” 2011.
- [258] UNE-ISO, “UNE-EN ISO 868 Plásticos y ebonita Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore) (ISO 868:2003),” 2001.
- [259] U. Iso, “UNE-EN ISO 179-2 Determinación de las propiedades frente al impacto Charpy Parte 2: Ensayo de impacto instrumentado (ISO 179-2:1997),” 2000.
- [260] “ASTM D256 - 10(2018) Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.” <https://www.astm.org/Standards/D256> (accessed Aug. 05, 2021).
- [261] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner, “Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions,” *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1973 251:11, vol. 251, no. 11, pp. 980–990, Nov. 1973, doi: 10.1007/BF01498927.
- [262] T. Chen, W. Zhang, and J. Zhang, “Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of composition,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 232–243, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.07.008.
- [263] M. F. S. Lima, M. A. Zen Vasconcellos, and D. Samios, “Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 40, no. 9, pp. 896–903, May 2002, doi: 10.1002/POLB.10159.
- [264] D. Frihi *et al.*, “Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate,” *Composites Science and Technology*, vol. 130, pp. 70–77, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2016.05.007.
- [265] “ANALISIS TERMICO,” 2012.

- [266] L. de Nardo and S. Farè, “Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials,” *Characterization of Polymeric Biomaterials*, pp. 203–232, 2017, doi: 10.1016/b978-0-08-100737-2.00009-1.
- [267] “ISO 6721-11:2019(en), Plastics — Determination of dynamic mechanical properties — Part 11: Glass transition temperature.” <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6721:-11:ed-2:v1:en> (accessed Jul. 11, 2021).
- [268] “ASTM E831 - 19 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis.” <https://www.astm.org/Standards/E831.htm> (accessed Aug. 06, 2021).
- [269] “Q400 TMA – TA Instruments.” <https://www.tainstruments.com/q400/?lang=es> (accessed Aug. 06, 2021).
- [270] “The Affordable Desktop SEM by ASPEX.” <https://www.aspecorp.com/products/psem-express.html> (accessed Aug. 06, 2021).
- [271] “ASTM D1925 : Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics.” https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=ASTM%20D1925&item_s_key=00016165 (accessed Aug. 07, 2021).
- [272] S. Ortiz-Montosa, B. Abaroa-Pérez, and D. Vega-Moreno, “Yellowness Index Determination Using a Mobile App,” 2020, pp. 262–265. doi: 10.1007/978-3-030-45909-3_41.
- [273] H. Jung and T. Sato, “Comparison between the Color Properties of Whiteness Index and Yellowness Index on the CIELAB,” *Textile Coloration and Finishing*, vol. 25, no. 4, pp. 241–246, Dec. 2013, doi: 10.5764/tcf.2013.25.4.241.
- [274] “ISO - ISO 11443:2021 - Plastics — Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers.” <https://www.iso.org/standard/80003.html> (accessed Jun. 17, 2021).
- [275] E. B. Bagley, “End corrections in the capillary flow of polyethylene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 5, pp. 624–627, 1957, doi: 10.1063/1.1722814.
- [276] N. Montanes, L. Sánchez-Nacher, M. J. Reig, O. Fenollar, and T. Boronat, “Análisis y modelizado reológico de polímeros para su aplicación con tecnologías ‘autorizado’ y su adaptación a las prácticas de Ingeniería de Materiales Poliméricos,” *Modelling in Science Education and Learning*, vol. 10, no. 1, p. 243, Jan. 2017, doi: 10.4995/msel.2017.6598.
- [277] T. Chen, J. Zhang, and H. You, “Photodegradation behavior and mechanism of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 104, pp. 102778–102790, 2016, doi: 10.1039/c6ra21985c.
- [278] Nanovia, “CARBON FIBERS / PETg COMPOSITE COMPOSITE PETg / FIBRES DE CARBONE,” pp. 9–10, 2019.

- [279] Nanovia, "Thermoplastic Composites Impact on Mechanical Properties in 3D Printing," 2000.
- [280] "PETG – Mediapolymer." <http://www.mediapolymer.com/petg/> (accessed Aug. 15, 2021).
- [281] S. Kasmi, G. Ginoux, S. Allaoui, and S. Alix, "Investigation of 3D printing strategy on the mechanical performance of coextruded continuous carbon fiber reinforced PETG," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 37, Aug. 2021, doi: 10.1002/APP.50955.
- [282] S. Scholarworks@utep, F. Adrian, and R. Lorenzana, "Thermal Characterization Of Abs/carbon Fiber, Abs/ Glass Fiber And Petg/glass Fiber Reinforced Composites Used In Large Area Additive Manufacturing", Accessed: Aug. 11, 2021. [Online]. Available: https://digitalcommons.utep.edu/open_etd
- [283] I. Ferreira, D. Vale, M. Machado, and J. Lino, "Additive manufacturing of polyethylene terephthalate glycol /carbon fiber composites: An experimental study from filament to printed parts," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 233, no. 9, pp. 1866–1878, Sep. 2019, doi: 10.1177/1464420718795197.
- [284] D. Bücheler, A. Kaiser, and F. Henning, "Using Thermogravimetric Analysis to Determine Carbon Fiber Weight Percentage of Fiber-Reinforced Plastics," *Composites Part B: Engineering*, vol. 106, pp. 218–223, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2016.09.028.
- [285] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, "Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing," *Additive Manufacturing*, vol. 30, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100922.
- [286] J. Guo, R. Xiao, C. Tian, and M. Jiang, "Optimizing physical aging in poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG)," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 502, pp. 15–21, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.021.
- [287] "Material Properties of Thermoplastic PETG - Exceptionally Durable." <https://dielectricmfg.com/knowledge-base/petg/> (accessed Aug. 13, 2021).
- [288] I. Coatings, "Standard Test Method for Color Retention of Red , Orange , and Yellow Porcelain," vol. 83, no. Reapproved, pp. 3–4, 1998.
- [289] T. Chen, G. Jiang, G. Li, Z. Wu, and J. Zhang, "Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on thermal properties and crystallization behavior", Accessed: Aug. 15, 2021. [Online]. Available: www.rsc.org/advances
- [290] T. Chen and J. Zhang, "Surface hydrophilic modification of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer by poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate): Preparation, characterization, and properties studies," *Applied Surface Science*, vol. 388, pp. 133–140, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.242.

- [291] S. Kasmi, G. Ginoux, S. Allaoui, and S. Alix, "Investigation of 3D printing strategy on the mechanical performance of coextruded continuous carbon fiber reinforced PETG," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 37, Aug. 2021, doi: 10.1002/APP.50955.
- [292] V. Mahesh, A. S. Joseph, V. Mahesh, and D. Harursampath, "Thermal characterization of organically modified montmorillonite and short carbon fibers reinforced glycol-modified polyethylene terephthalate nanocomposite filaments," *Polymer Composites*, 2021, doi: 10.1002/PC.26163.
- [293] S. Rendeki *et al.*, "An Overview on Personal Protective Equipment (PPE) Fabricated with Additive Manufacturing Technologies in the Era of COVID-19 Pandemic," *Polymers 2020*, Vol. 12, Page 2703, vol. 12, no. 11, p. 2703, Nov. 2020, doi: 10.3390/POLYM12112703.
- [294] R. Michaels *et al.*, "3D printing in surgical simulation: emphasized importance in the COVID-19 pandemic era," <https://doi.org/10.2217/3dp-2021-0009>, vol. 5, no. 1, pp. 5–9, May 2021, doi: 10.2217/3DP-2021-0009.
- [295] E. Moreno *et al.*, "Technical Evaluation of Mechanical Recycling of PLA 3D Printing Wastes," *Proceedings 2021*, Vol. 69, Page 19, vol. 69, no. 1, p. 19, Nov. 2020, doi: 10.3390/CGPM2020-07187.
- [296] A. Ferrández-Montero, M. Lieblich, R. Benavente, J. L. González-Carrasco, and B. Ferrari, "Study of the matrix-filler interface in PLA/Mg composites manufactured by Material Extrusion using a colloidal feedstock," *Additive Manufacturing*, vol. 33, p. 101142, May 2020, doi: 10.1016/J.ADDMA.2020.101142.
- [297] J. C. Camargo, Á. R. Machado, E. C. Almeida, and E. F. M. S. Silva, "Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 103, no. 5–8, pp. 2423–2443, Aug. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03532-5.
- [298] "Ácido poliláctico (PLA) | Textos Científicos." <https://www.textoscientificos.com/polimeros/acido-polilactico> (accessed Aug. 19, 2021).
- [299] J. C. Riddick, M. A. Haile, R. von Wahlde, D. P. Cole, O. Bamiduro, and T. E. Johnson, "Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling," *Additive Manufacturing*, vol. 11, pp. 49–59, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.03.007.
- [300] R. Balart, D. Garcia, and J. Lopez, *Técnicas experimentales de análisis de polímeros*. 2004.
- [301] A. Jalali, M. A. Huneault, and S. Elkoun, "Effect of thermal history on nucleation and crystallization of poly(lactic acid)," *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 16, pp. 7768–7779, Aug. 2016, doi: 10.1007/S10853-016-0059-5.
- [302] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, and C. B. Park, "Poly(lactic acid) crystallization," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1657–1677, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.

- [303] L. Wang, W. M. Gramlich, and D. J. Gardner, "Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM)," *Polymer*, vol. 114, pp. 242–248, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.POLYMER.2017.03.011.
- [304] B. Diaz, H. Saidy, J. B. Z. Paredes, and P. Dayana, "UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO FACULTAD DE INGENIERÍA Escuela Académico Profesional de Ingeniería de Materiales 'EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA TRACCION Y LA CRISTALINIDAD DEL ACIDO POLILACTICO (PLA) PROCESADO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D TIPO FDM' PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO DE MATERIALES AUTORES".
- [305] A. M. Harris and E. C. Lee, "Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 4, pp. 2246–2255, Feb. 2008, doi: 10.1002/APP.27261.
- [306] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, "Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing," *Additive Manufacturing*, vol. 30, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100922.
- [307] L. Sansone, A. Aldi, P. Musto, E. di Maio, E. Amendola, and G. Mensitieri, "Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff," *Journal of Food Engineering*, vol. 111, no. 1, pp. 34–45, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.01.034.
- [308] F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, "Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 53, no. 3, pp. 329–342, Sep. 1996, doi: 10.1016/0141-3910(96)00102-4.
- [309] S. Ray and R. P. Cooney, "Chapter 9. Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites," *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, pp. 185–206, 2018, doi: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5.
- [310] F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, "Thermal decomposition of biodegradable polyesters - II. Poly(lactic acid)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 53, no. 3, pp. 329–342, 1996, doi: 10.1016/0141-3910(96)00102-4.
- [311] F. R. Beltrán *et al.*, "Evaluation of the Technical Viability of Distributed Mechanical Recycling of PLA 3D Printing Wastes," *Polymers 2021, Vol. 13, Page 1247*, vol. 13, no. 8, p. 1247, Apr. 2021, doi: 10.3390/POLYM13081247.
- [312] C. Esposito Corcione, F. Gervaso, F. Scalera, F. Montagna, A. Sannino, and A. Maffezzoli, "The feasibility of printing polylactic acid–nanohydroxyapatite composites using a low-cost fused deposition modeling 3D printer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 13, Apr. 2017, doi: 10.1002/app.44656.
- [313] S. Wojtyła, P. Klama, and T. Baran, "Is 3D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon," *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 14, no. 6, pp. D80–D85, Jun. 2017, doi: 10.1080/15459624.2017.1285489.

- [314] A. A. Pérez-Fonseca, J. R. Robledo-Ortíz, R. González-Núñez, and D. Rodrigue, "Effect of thermal annealing on the mechanical and thermal properties of polylactic acid–cellulosic fiber biocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 31, Aug. 2016, doi: 10.1002/APP.43750.
- [315] H. Ge, F. Yang, Y. Hao, G. Wu, H. Zhang, and L. Dong, "Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly(L-lactic acid)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 4, pp. 2832–2839, Feb. 2013, doi: 10.1002/APP.37620.
- [316] P. Veselý, "Nozzle Temperature Effect on 3D Printed Structure Properties," 2019. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/333396106>
- [317] H. Jung and T. Sato, "Comparison between the Color Properties of Whiteness Index and Yellowness Index on the CIELAB," *Textile Coloration and Finishing*, vol. 25, no. 4, pp. 241–246, Dec. 2013, doi: 10.5764/tcf.2013.25.4.241.
- [318] S. Domenek and V. Ducruet, "Characteristics and applications of PLA," *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*, pp. 171–224, Jan. 2016, doi: 10.1002/9781119117360.CH6.
- [319] S. D. Varsavas and C. Kaynak, "Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite," *Materials Today Communications*, vol. 15, pp. 344–353, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2017.11.008.
- [320] B. S. Ndazi and S. Karlsson, "Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures," *Express Polymer Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 119–131, Feb. 2011, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2011.13.
- [321] S. D. Varsavas and C. Kaynak, "Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite," *Materials Today Communications*, vol. 15, pp. 344–353, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2017.11.008.
- [322] C. J. Chamorro López, "Experimental techniques for the study of the degradation of pla and its blends," 2021, Accessed: Aug. 18, 2021. [Online]. Available: <http://repositorio.yachaytech.edu.ec/handle/123456789/366>
- [323] S. Li, H. Garreau, and M. Vert, "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α -hydroxy acids) in aqueous media," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1990 1:4, vol. 1, no. 4, pp. 198–206, Nov. 1990, doi: 10.1007/BF00701077.
- [324] N. Vasanathan and O. Ly, "Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 9, pp. 1364–1372, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2009.05.015.
- [325] Y. Zhao, B. Zhu, Y. Wang, C. Liu, and C. Shen, "Effect of different sterilization methods on the properties of commercial biodegradable polyesters for single-use, disposable medical devices," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 105, p. 110041, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MSEC.2019.110041.

- [326] W. S. Chow, · W L Tham, · B T Poh, and · Z A Mohd Ishak, "Mechanical and Thermal Oxidation Behavior of Poly(Lactic Acid)/Halloysite Nanotube Nanocomposites Containing N,N'-Ethylenebis(Stearamide) and SEBS-g-MA," vol. 26, pp. 2973–2982, 2018, doi: 10.1007/s10924-018-1186-7.
- [327] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. Maspoch, "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 116–125, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
- [328] T. Chen, W. Zhang, and J. Zhang, "Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of composition," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 232–243, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.008.
- [329] Ultimaker, "CPE Technical data sheet Technical data sheet," *Cell*, vol. 123, no. May, pp. 98–99, 2005.
- [330] "CPE HG100 (PETG avanzado) | Filament2Print." <https://filament2print.com/es/copoliesteres-pet/890-cpe-hg100.html> (accessed Aug. 18, 2021).
- [331] "PETG | C14H20O5S | ChemSpider." <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2015567.html> (accessed Aug. 21, 2021).
- [332] S. Paszkiewicz *et al.*, "Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate- Co -1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)- block - poly(tetramethylene oxide) copolymers," *RSC Advances*, vol. 7, no. 66, pp. 41745–41754, 2017, doi: 10.1039/C7RA07172H.
- [333] S. Paszkiewicz *et al.*, "Poprawa właściwości barierowych nanokompozytów polimerowych opartych na modyfikowanym poli(tereftalanie etylenu) z dodatkiem pochodnych grafenu," *Polimery/Polymers*, vol. 62, no. 11–12, pp. 868–874, 2017, doi: 10.14314/polimery.2017.868.
- [334] M. H. Hsueh *et al.*, "Effect of printing parameters on the thermal and mechanical properties of 3d-printed pla and petg, using fused deposition modeling," *Polymers*, vol. 13, no. 11, Jun. 2021, doi: 10.3390/POLYM13111758.
- [335] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, "Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing," *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100922, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.ADDMA.2019.100922.
- [336] I. Blanco, M. Rapisarda, S. Portuesi, G. Ognibene, and G. Cicala, "Thermal behavior of PEI/PETG blends for the application in fused deposition modelling (FDM)," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1981, no. 1, p. 020181, Jul. 2018, doi: 10.1063/1.5046043.
- [337] S. Kasmi, G. Ginoux, S. Allaoui, and S. Alix, "Investigation of 3D printing strategy on the mechanical performance of coextruded continuous carbon fiber reinforced

- PETG,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 37, p. 50955, Aug. 2021, doi: 10.1002/APP.50955.
- [338] Tingting Chen, Guodong Jiang, Guoyu Li, Zhipeng Wu, and Jun Zhang, “Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 74, pp. 60570–60580, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5RA09252C.
- [339] F. F. C. Tavares, A. Elzubair, E. B. Mano, and J. C. Miguez Suarez, “INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO NA MORFOLOGIA DE UM COPOLIÉSTER (PETG)”.
- [340] K. S. Kumar, R. Soundararajan, G. Shanthosh, P. Saravanakumar, and M. Ratteesh, “Augmenting effect of infill density and annealing on mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, pp. 2186–2191, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.10.078.
- [341] L. McKeen, “Introduction to the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Plastics and Elastomers,” in *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2012, pp. 57–84. doi: 10.1016/b978-1-4557-2598-4.00003-4.
- [342] Hunter L, “Application Note Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*.”
- [343] M. R. Pointer, “A comparison of the CIE 1976 colour spaces,” *Color Research & Application*, vol. 6, no. 2, pp. 108–118, 1981, doi: 10.1002/COL.5080060212.
- [344] F. Jaggy *et al.*, “ATR-FTIR Analysis and One-Week Stress Relaxation of Four Orthodontic Aligner Materials,” *Materials 2020, Vol. 13, Page 1868*, vol. 13, no. 8, p. 1868, Apr. 2020, doi: 10.3390/MA13081868.
- [345] S. Paszkiewicz *et al.*, “Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 66, pp. 41745–41754, 2017, doi: 10.1039/c7ra07172h.
- [346] T. Chen and J. Zhang, “Surface hydrophilic modification of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer by poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate): Preparation, characterization, and properties studies,” *Applied Surface Science*, vol. 388, pp. 133–140, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.242.
- [347] R.-Y. Bao, W.-R. Jiang, Z.-Y. Liu, W. Yang, B.-H. Xie, and M.-B. Yang, “Balanced strength and ductility improvement of in situ crosslinked polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends †,” 2015, doi: 10.1039/c5ra02575c.
- [348] S. Paszkiewicz, E. Piesowicz, I. Irska, D. Pawlikowska, A. Szymczyk, and Z. Rosłaniec, “POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON REACTIVE BLENDS OF PETG-BLOCK-PTMO CONTAINING HYBRID SYSTEM OF NANOFILLERS”, Accessed: Aug. 21, 2021. [Online]. Available: www.zut.edu.pl

- [349] T. Chen, G. Jiang, G. Li, Z. Wu, and J. Zhang, "Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior," 2015, doi: 10.1039/c5ra09252c.
- [350] S. Kasmi, G. Ginoux, S. Allaoui, and S. Alix, "Investigation of 3D printing strategy on the mechanical performance of coextruded continuous carbon fiber reinforced PETG," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 37, Aug. 2021, doi: 10.1002/app.50955.
- [351] V. Mahesh, A. S. Joseph, V. Mahesh, and D. Harursampath, "Thermal characterization of organically modified montmorillonite and short carbon fibers reinforced glycol-modified polyethylene terephthalate nanocomposite filaments," *Polymer Composites*, 2021, doi: 10.1002/PC.26163.
- [352] E. Andersen, R. Mikkelsen, S. Kristiansen, and M. Hinge, "Real-time ageing of polyesters with varying diols," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 261, p. 124240, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124240.
- [353] A. Ballara and J. Verdu, "Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 26, no. 4, pp. 361–374, 1989, doi: 10.1016/0141-3910(89)90114-6.
- [354] M. Chanda and S. K. Roy, "Plastics Technology Handbook," *Plastics Technology Handbook*, Dec. 2006, doi: 10.1201/9781420006360.
- [355] M. Partini and R. Pantani, "FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1491–1497, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.05.009.
- [356] "• Most used 3D printing materials worldwide 2018 Statista." [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/800454/worldwide-most-used-3d-printing-materials/>
- [357] MarketsandMarkets, "3D Printing Materials Market by Type, End-Use Industry, Form, Technology, Application, and Region COVID-19 Impact Analysis MarketsandMarkets." [Online]. Available: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/3d-printing-materials-market-1295.html>
- [358] J. Rojas *et al.*, "Desarrollo de nuevos filamentos para impresión 3D basados en cerámicas bioinspiradas.," *Materiales Compuestos*, vol. 3, no. 4, pp. 65–69, 2019.
- [359] S. Derakhshanfar, R. Mbeleck, K. Xu, X. Zhang, W. Zhong, and M. Xing, "3D bioprinting for biomedical devices and tissue engineering: A review of recent trends and advances," *Bioactive Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 144–156, 2018, doi: 10.1016/j.bioactmat.2017.11.008.
- [360] T. Rios Meneses and C. por los profesores Alexander Franco María Esperanza López, "FABRICACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE PLA REFORZADO CON CERÁMICO BIOACTIVO PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIAL DE OSTEOSÍNTESIS."

- [361] İ. KAYA *et al.*, “Three Dimensional Printing and Biomaterials in the Repairment of Bone Defects; Hydroxyapatite PLA Filaments,” *TURKISH JOURNAL OF MEDICAL SCIENCES*, vol. 49, no. 3, pp. 922–927, Jun. 2019, Accessed: Aug. 22, 2021. [Online]. Available: <http://journals.tubitak.gov.tr/medical/>
- [362] J. Ferri, J. Jordá, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, “Manufacturing and characterization of poly(lactic acid) composites with hydroxyapatite:,” <https://doi.org/10.1177/0892705717729014>, vol. 31, no. 7, pp. 865–881, Sep. 2017, doi: 10.1177/0892705717729014.
- [363] B. Stevens, Y. Yang, A. Mohandas, B. Stucker, and K. T. Nguyen, “A review of materials, fabrication methods, and strategies used to enhance bone regeneration in engineered bone tissues,” *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 85B, no. 2, pp. 573–582, May 2008, doi: 10.1002/JBM.B.30962.
- [364] M. Kikuchi *et al.*, “Preparation and Biocompatibility of β -Tricalcium-Phosphate/Copolymerized-Poly-L-Lactide Composite,” *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 45, no. 1, pp. 36–40, 1998, doi: 10.2497/JJSPM.45.36.
- [365] S. Higashi, T. Yamamuro, T. Nakamura, Y. Ikada, S. H. Hyon, and K. Jamshidi, “Polymer-hydroxyapatite composites for biodegradable bone fillers,” *Biomaterials*, vol. 7, no. 3, pp. 183–187, 1986.
- [366] V. DeStefano, S. Khan, and A. Tabada, “Applications of PLA in modern medicine,” *Engineered Regeneration*, vol. 1, pp. 76–87, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.ENGREG.2020.08.002.
- [367] L. Yang, B. Grottkau, Z. He, and C. Ye, “Three dimensional printing technology and materials for treatment of elbow fractures,” *International Orthopaedics 2017 41:11*, vol. 41, no. 11, pp. 2381–2387, Aug. 2017, doi: 10.1007/S00264-017-3627-7.
- [368] P. Khalili, X. LIU, Z. ZHAO, and B. Blinzler, “Fully Biodegradable Composites: Thermal, Flammability, Moisture Absorption and Mechanical Properties of Natural Fibre-Reinforced Composites with Nano-Hydroxyapatite,” *Materials 2019, Vol. 12, Page 1145*, vol. 12, no. 7, p. 1145, Apr. 2019, doi: 10.3390/MA12071145.
- [369] K. Modjarrad, *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*. Elsevier Inc., 2014. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00001-3.
- [370] T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, and Y. Abe, “Preparation and mechanical properties of polylactic acid composites containing hydroxyapatite fibers,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 1, pp. 19–23, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00091-0.
- [371] G. E. Dubinenko, A. L. Zinoviev, E. N. Bolbasov, V. T. Novikov, and S. I. Tverdokhlebov, “Preparation of Poly(L-lactic acid)/Hydroxyapatite composite scaffolds by fused deposit modeling 3D printing,” in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 22, pp. 228–234. doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.092.

- [372] G. C. C. Mendes, T. R. S. Brandão, and C. L. M. Silva, "Ethylene oxide sterilization of medical devices: A review," *American Journal of Infection Control*, vol. 35, no. 9, pp. 574–581, Nov. 2007, doi: 10.1016/J.AJIC.2006.10.014.
- [373] Y. Tlegenov, Y. S. Wong, and G. S. Hong, "A dynamic model for nozzle clog monitoring in fused deposition modelling," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 391–400, 2017, doi: 10.1108/RPJ-04-2016-0054.
- [374] E. V. de Toro, J. C. Sobrino, A. M. Martínez, and V. M. Eguía, "Analysis of the influence of the variables of the Fused Deposition Modeling (FDM) process on the mechanical properties of a carbon fiber-reinforced polyamide," *Procedia Manufacturing*, vol. 41, pp. 731–738, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.PROMFG.2019.09.064.
- [375] S. Dev and R. Srivastava, "Experimental investigation and optimization of FDM process parameters for material and mechanical strength," *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, pp. 1995–1999, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.02.435.
- [376] J. Jos´ *et al.*, "Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 103, pp. 2423–2443, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03532-5.
- [377] T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, and Y. Abe, "Preparation and mechanical properties of polylactic acid composites containing hydroxyapatite fibers," *Biomaterials*, vol. 22, no. 1, pp. 19–23, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00091-0.
- [378] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, H. P. Heim, and M. Feldmann, "Impact modified PLA-hydroxyapatite composites – Thermo-mechanical properties," *Composites Part A*, vol. 107, pp. 326–333, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.01.017.
- [379] G. E. Dubinenko, A. L. Zinoviev, E. N. Bolbasov, V. T. Novikov, and S. I. Tverdokhlebov, "Effect of annealing on mechanical and morphological properties of Poly(L-lactic acid)/Hydroxyapatite composite as material for 3D printing of bone tissue growth stimulating implants", doi: 10.1088/1757-899X/511/1/012008.
- [380] J. Li, X.L.Lu, and Y. F. Zheng, "Effect of surface modified hydroxyapatite on the tensile property improvement of HA/PLA composite," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 2, pp. 494–497, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.06.067.
- [381] J. M. Ferri, J. Jordá, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, "Manufacturing and characterization of poly(lactic acid) composites with hydroxyapatite," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 31, no. 7, pp. 865–881, Jul. 2018, doi: 10.1177/0892705717729014.
- [382] N. M. Pareja, D. M. Escobar, C. P. Ossa, and A. Echavarría, "67 Producción y caracterización de cuerpos porosos de hidroxiapatita sintética Rev Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product," Marzo, 2008.

- [383] “Dynamic mechanical characterization of biodegradable composites of hydroxyapatite and polylactides - Nazhat - 2001 - Journal of Biomedical Materials Research - Wiley Online Library.pdf.”
- [384] PerkinElmer, “Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 1 How DMA Works.”
- [385] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, H. P. Heim, and M. Feldmann, “Impact modified PLA-hydroxyapatite composites – Thermo-mechanical properties,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 107, pp. 326–333, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.01.017.
- [386] “Thermally-activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite | Elsevier Enhanced Reader.”
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0141391018300624?token=E8A58BC66A905F84C0124BA0DC0E33CC70C99FB75A86A8627D16DD5241843BEA22EBC625F8F6BC7FF64C351E36D6189A&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210826123410> (accessed Aug. 25, 2021).
- [387] T. A. M. Valente, D. M. Silva, P. S. Gomes, M. H. Fernandes, J. D. Santos, and V. Sencadas, “Effect of sterilization methods on electrospun poly(lactic acid) (PLA) fiber alignment for biomedical applications,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 3241–3249, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b10869.
- [388] K. M. Choi, M. C. Choi, D. H. Han, T. S. Park, and C. S. Ha, “Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending,” *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 8, pp. 2356–2364, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2013.05.027.
- [389] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, H. P. Heim, and M. Feldmann, “Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 103, pp. 96–105, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2017.09.013.
- [390] T. T. Li *et al.*, “Properties and mechanism of hydroxyapatite coating prepared by electrodeposition on a braid for biodegradable bone scaffolds,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, May 2019, doi: 10.3390/nano9050679.
- [391] M. A. Nazeer, O. C. Onder, I. Sevgili, E. Yilgor, I. H. Kavakli, and I. Yilgor, “3D printed poly(lactic acid) scaffolds modified with chitosan and hydroxyapatite for bone repair applications,” *Materials Today Communications*, vol. 25, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101515.
- [392] R. M. Taib, Z. A. Ghaleb, and Z. A. M. Ishak, “Thermal, mechanical, and morphological properties of polylactic acid toughened with an impact modifier,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, no. 5, pp. 2715–2725, Mar. 2012, doi: 10.1002/APP.34884.
- [393] “▷ Filamento PLA para impresión 3D.” <https://www.smartmaterials3d.com/pla> (accessed Jul. 11, 2021).

- [394] Y. Geng, H. He, H. Liu, and H. Jing, "Preparation of polycarbonate/poly(lactic acid) with improved printability and processability for fused deposition modeling," 2020, doi: 10.1002/pat.5013.
- [395] M. Savaris, V. dos Santos, and R. N. Brandalise, "Influence of different sterilization processes on the properties of commercial poly(lactic acid)," *Materials Science and Engineering C*, vol. 69, pp. 661–667, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.07.031.
- [396] X. Lu *et al.*, "Morphology and properties of bio-based poly (lactic acid)/high-density polyethylene blends and their glass fiber reinforced composites," *Polymer Testing*, vol. 54, pp. 90–97, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.06.025.
- [397] H. Balakrishnan, A. Hassan, and M. U. Wahit, "Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polylactic Acid/Linear Low Density Polyethylene Blends:," <http://dx.doi.org/10.1177/0095244310362403>, vol. 42, no. 3, pp. 223–239, Feb. 2010, doi: 10.1177/0095244310362403.
- [398] A. Torres, M. Sílvia, E. João, P. T. Pereira, and L. M. Oliveira, "Advanced Structured Materials Additive Manufacturing Hybrid Processes for Composites Systems." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8611>
- [399] "CAMPUSplastics | Grade Names." <https://www.campusplastics.com/campus/list/50> (accessed Aug. 27, 2021).
- [400] Rafael. Balart Gimeno, Juan. López Martínez, and David. García Sanoguera, "Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros.," p. 168, 2000.
- [401] A. Torres, M. Sílvia, E. João, P. T. Pereira, and L. M. Oliveira, *Advanced Structured Materials Additive Manufacturing Hybrid Processes for Composites Systems*, First., vol. 129. 2020. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8611>
- [402] Hunter Laboratories, "Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*," *Hunter Lab*, p. 4, 2012, doi: 10.1128/AEM.02997-13.
- [403] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets," *Polymers*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014, doi: 10.3390/polym6010093.
- [404] M. A. Cuiffo, J. Snyder, A. M. Elliott, N. Romero, S. Kannan, and G. P. Halada, "Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 6, pp. 1–14, 2017, doi: 10.3390/app7060579.
- [405] C. Y. Tham, Z. A. Abdul Hamid, Z. Ahmad, and H. Ismail, "Surface modification of poly (lactic acid) (PLA) via alkaline hydrolysis degradation," *Advanced Materials Research*, vol. 970, pp. 324–327, 2014, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.970.324.
- [406] Plastics Europe, "Plásticos-Situación en 2019," 2019.

- [407] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Composites Part B: Engineering*, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [408] S. World and W. li, "1. Introduction to Plastics and Polymers - Knovel," pp. 1–39, 2007, doi: 10.1016/B978-0-8155-1568-5.50003-7.
- [409] "Polycarbonates." <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polycarbonates.html> (accessed Jul. 17, 2021).
- [410] K. Z. Hong and C. Qin, "Controlled Ductility Loss of Polycarbonate Through Steam Sterilization," *Medical Plastics*, pp. 123–129, 1998, doi: 10.1016/b978-188420760-0.50019-3.
- [411] R. E. Weyers, P. R. Blankenhorn, L. R. Stover, and D. E. Kline, "Effects of sterilization procedures on the tensile properties of polycarbonate," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, no. 7, pp. 2019–2024, 1978, doi: 10.1002/app.1978.070220722.
- [412] "CAMPUSplastics | hoja de datos Makrolon® 1260." <https://www.campusplastics.com/campus/es/datasheet/Makrolon%C2%AE+1260/Covestro+Deutschland+AG/22/58c418f1> (accessed Aug. 31, 2021).
- [413] "TUFFAK | Plaskolite." <https://es.plaskolite.com/products-services/product-brands/tuffak> (accessed Aug. 31, 2021).
- [414] "LEXAN™." <https://www.thyssenkrupp-plastics.es/es/productos/lexan> (accessed Aug. 31, 2021).
- [415] "CALIBRE™ Technical Data Sheets." <http://www.matweb.com/search/GetMatlsByTradename.aspx?tn=CALIBRE%E2%84%A2> (accessed Aug. 31, 2021).
- [416] M. Taşdemir, "Properties of acrylonitrile–butadiene–styrene/polycarbonate blends with styrene–butadiene–styrene block copolymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, no. 6, pp. 2521–2527, Sep. 2004, doi: 10.1002/APP.20708.
- [417] K. A. Mountfort, J. Kelly, S. M. Jickells, and L. Castle, "Investigations into the potential degradation of polycarbonate baby bottles during sterilization with consequent release of bisphenol A," *Food Additives and Contaminants*, vol. 14, no. 6–7, pp. 737–740, 1997, doi: 10.1080/02652039709374584.
- [418] W. G. Paul and P. N. Bier, "New High-Heat Polycarbonates: Structure, Properties, and Applications," *Applications of High Temperature Polymers*, pp. 203–219, Jan. 2018, doi: 10.1201/9781351069779-11.
- [419] B. N. Jang and C. A. Wilkie, "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, no. 3, pp. 419–430, 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009.

- [420] D. J. A. Senden, T. A. P. Engels, S. H. M. Söntjens, and L. E. Govaert, "The effect of physical aging on the embrittlement of steam-sterilized polycarbonate," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 16, pp. 6043–6046, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6512-1.
- [421] K. B. Abbas, "Degradation of Bisphenol a Polycarbonate.," no. February, p. 283, 1982.
- [422] K. B. Abbås, "Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate," *Polymer (United Kingdom)*, vol. 21, no. 8, pp. 936–940, 1980, doi: 10.1016/0032-3861(80)90251-7.
- [423] R. E. Weyers, P. R. Blankenhorn, L. R. Stover, and D. E. Kline, "Effects of sterilization procedures on the tensile properties of polycarbonate," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, no. 7, pp. 2019–2024, 1978, doi: 10.1002/app.1978.070220722.
- [424] "MEDICAL GRADE POLYCARBONATE FOR DIRECT SKIN CONTACT APPLICATION," 2020, Accessed: Aug. 31, 2021. [Online]. Available: www.plaskolite.com
- [425] J. A. R. Linares-Alvelais, J. Obedt Figueroa-Cavazos, C. Chuck-Hernandez, H. R. Siller, C. A. Rodríguez, and J. I. Martínez-López, "Hydrostatic high-pressure post-processing of specimens fabricated by DLP, SLA, and FDM: An alternative for the sterilization of polymer-based biomedical devices," *Materials*, vol. 11, no. 12, 2018, doi: 10.3390/ma11122540.
- [426] I. Ghorbel, F. ThomINETTE, P. Spiteri, and J. Verdu, "Hydrolytic aging of polycarbonate. I. Physical aspects," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, no. 1, pp. 163–171, Jan. 1995, doi: 10.1002/APP.1995.070550118.
- [427] I. C. McNeill and A. Rincon, "Thermal degradation of polycarbonates: Reaction conditions and reaction mechanisms," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 39, no. 1, pp. 13–19, 1993, doi: 10.1016/0141-3910(93)90119-4.
- [428] D. J. A. Senden, T. A. P. Engels, S. H. M. Söntjens, and L. E. Govaert, "The effect of physical aging on the embrittlement of steam-sterilized polycarbonate," *Journal of Materials Science 2012 47:16*, vol. 47, no. 16, pp. 6043–6046, May 2012, doi: 10.1007/S10853-012-6512-1.
- [429] G. Baschek, G. Hartwig, and F. Zahradnik, "Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures," *Polymer*, vol. 40, no. 12, pp. 3433–3441, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00560-6.
- [430] K. Varadarajan and R. F. Boyer, "Effects of thermal history, crystallinity, and solvent on the transitions and relaxations in poly(bisphenol-A carbonate)," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 20, no. 1, pp. 141–154, Jan. 1982, doi: 10.1002/POL.1982.180200112.
- [431] D. Menczel Joseph and R. Prime Bruce, *Thermal Analysis of Polymers*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.

- [432] "CAMPUSplastics | datasheet Makrolon® 1248."
<https://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Makrolon%C2%AE+1248/Covestro/22/dbe584de/SI?pos=0> (accessed Sep. 02, 2021).
- [433] "CAMPUSplastics | datasheet Makrolon® 3105."
<https://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Makrolon%C2%AE+3105/Covestro/22/c757f956/SI?pos=33> (accessed Sep. 02, 2021).
- [434] A. W. Birley and X. Y. Chen, "Studies of polycarbonate — poly (butylene terephthalate) blends," *British Polymer Journal*, vol. 16, no. 2, pp. 77–82, Jun. 1984, doi: 10.1002/PI.4980160206.
- [435] M. DeSarkar, P. Senthilkumar, S. Franklin, and G. Chatterjee, "Effect of particulate fillers on thermal expansions and other critical performances of polycarbonate-based compositions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, no. 1, pp. 215–226, Apr. 2012, doi: 10.1002/APP.33667.
- [436] Y. Yilmaz and C. Guler, "Evaluation of different sterilization and disinfection methods on commercially made preformed crowns," *Journal of Indian Society of Pedodontics and Preventive Dentistry*, vol. 26, no. 4, pp. 162–167, 2008, doi: 10.4103/0970-4388.44032.
- [437] Hunter Associates Laboratory., *The science and technology of appearance measurement*. Hunter Associates Laboratory.
- [438] H. Laboratories, "Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*," *Hunter Lab*, p. 4, 2012, doi: 10.1128/AEM.02997-13.
- [439] H. E. Bair, D. R. Falcone, M. Y. Hellman, G. E. Johnson, and P. G. Kelleher, "Hydrolysis of Polycarbonate to Yield BPA."
- [440] AAMI., *Compatibility of materials subject to sterilization Objectives and uses of AAMI standards and recommended practices*. 2008.
- [441] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, and P. R. Griffiths, "Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 8, pp. 1405–1414, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2008.05.024.
- [442] B. N. Jang and C. A. Wilkie, "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, no. 3, pp. 419–430, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.05.009.
- [443] M. Haghghi-Yazdi and P. Lee-Sullivan, "FTIR analysis of a polycarbonate blend after hygrothermal aging," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 3, Jan. 2015, doi: 10.1002/APP.41316.
- [444] A. Dutta, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, vol. 2, Elsevier, 2017, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.

- [445] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. 2001. doi: 10.1002/jrs.1238.
- [446] R. Balart, J. López, D. García, and M. D. Salvador, "Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 9, pp. 2150–2160, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.04.001.
- [447] R. Kumar, Kamakshi, M. Kumar, and K. Awasthi, "Functionalized Pd-decorated and aligned MWCNTs in polycarbonate as a selective membrane for hydrogen separation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23057–23066, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.008.
- [448] A. M. Parshin, V. A. Gunyakov, V. Y. Zyryanov, and V. F. Shabanov, "Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface.," *International journal of molecular sciences*, vol. 14, no. 8, pp. 16303–16320, 2013, doi: 10.3390/ijms140816303.
- [449] K. A. Hooper, J. D. Cox, and J. Kohn, "Comparison of the Effect of Ethylene Oxide and γ -Irradiation on Selected Tyrosine-Derived Polycarbonates and Poly (L-lactic acid)," *J Appl Polym Sci*, vol. 63, pp. 1499–1510, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970314)63:11.
- [450] E. S. Arauá, H. J. Khoury, and S. v Silveira, "Efects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate."
- [451] D. Juárez Varón, R. A. Balart Gimeno, S. Ferrándiz Bou, and D. García Sanoguera, "Estudio, análisis y clasificación de elastómeros termoplásticos," *3c Tecnología*, no. 2, pp. 22–41, 2012, Accessed: Sep. 01, 2021. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es/handle/10251/34263>
- [452] P. Matthies and W. F. Seydl, "History and Development of Nylon 6," pp. 39–53, 1986, doi: 10.1007/978-94-011-7073-4_4.
- [453] M. I. Kohan, "The History and Development of Nylon-66," pp. 19–37, 1986, doi: 10.1007/978-94-011-7073-4_3.
- [454] B. L. Deopura, "Polyamide fibers," *Polyesters and Polyamides*, pp. 41–61, Jan. 2008, doi: 10.1533/9781845694609.1.41.
- [455] S. L. Reynoso, "Polímeros Plásticos. Derechos Autor © Sara L Reynoso Los Conceptos Básicos que debes conocer DURANTE Y al salir de la Universidad".
- [456] R. Humidity, "6 Polyamides (Nylons)," *Stress: The International Journal on the Biology of Stress*, pp. 243–315, doi: 10.1016/B978-0-8155-1568-5.50008-6.
- [457] J. Black and G. W. Hastings, *Handbook of biomaterial properties*. Chapman & Hall, 1998.
- [458] P. Vagholkar and C. K. Parth Vagholkar, "Nylon (Chemistry, Properties and Uses) Original Research Paper Nylon (Chemistry, Properties and Uses)." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/310951621>

- [459] M. G. Wyzgoski, G. E. Novak, and D. L. Simon, "Fatigue fracture of nylon polymers," *Journal of Materials Science* 1990 25:10, vol. 25, no. 10, pp. 4501–4510, Oct. 1990, doi: 10.1007/BF00581115.
- [460] H. Mahfuz *et al.*, "Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, p. 083119, Feb. 2006, doi: 10.1063/1.2179132.
- [461] "Engineering Materials and Their Properties."
- [462] L. Silva, S. Tognana, and W. Salgueiro, "Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 1, pp. 158–164, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2012.10.003.
- [463] L. Monson, M. Braunwarth, and C. W. Extrand, "Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 1, pp. 355–363, Jan. 2008, doi: 10.1002/APP.27057.
- [464] N. Jia, H. A. Fraenkel, and V. A. Kagan, "Effects of Moisture Conditioning Methods on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon 6:," <http://dx.doi.org/10.1177/0731684404030730>, vol. 23, no. 7, pp. 729–737, Aug. 2016, doi: 10.1177/0731684404030730.
- [465] B. Lipp-Symonowicz, S. Sztajnowski, and I. Kardas, "INFLUENCE OF UV RADIATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE AND POLYPROPYLENE FIBRES IN ASPECT OF THEIR RESTRUCTURING," *AUTEX Research Journal*, vol. 6, no. 4, 2006, Accessed: Sep. 01, 2021. [Online]. Available: <http://www.autexrj.org/No4-2006/0213.pdf>
- [466] M. Ramesh and K. Panneerselvam, "Mechanical investigation and optimization of parameter selection for Nylon material processed by FDM," *Materials Today: Proceedings*, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.02.697.
- [467] M. Lay, N. L. N. Thajudin, Z. A. A. Hamid, A. Rusli, M. K. Abdullah, and R. K. Shuib, "Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding," *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, p. 107341, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107341.
- [468] "Cómo tener éxito al imprimir en 3D con Nylon adhesivo." <https://www.3dmarket.mx/consejos-impresion/como-tener-exito-al-imprimir-en-3d-con-nylon/> (accessed Sep. 01, 2021).
- [469] "Z-NYLON." <https://zortrax.com/filaments/z-nylon/> (accessed Sep. 01, 2021).
- [470] Zortrax S.A., "Z-NYLON Technical Data Sheet," Lubelska, Nov. 2018. [Online]. Available: www.zortrax.com
- [471] "PA12 Smooth - Polvo de poliamida 12 | Filament2Print." <https://filament2print.com/es/polvos/1085-pa12-smooth-polvo.html> (accessed Sep. 01, 2021).

- [472] L. McKeen, "Polyamides (Nylons)," in *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2018, pp. 205–234. doi: 10.1016/b978-0-12-814511-1.00007-x.
- [473] J. R. Wingham, M. Omran, J. Shepherd, and C. Majewski, "Effect of steam autoclaving on laser sintered polyamide 12", doi: 10.1108/RPJ-11-2019-0288.
- [474] G. K. Sicard, "Evaluation of 5 Types of Fishing Material, 2 Sterilization Methods, and a Crimp-Clamp System for Extra-articular Stabilization of the Canine Stifle Joint," pp. 78–84, 2015, doi: 10.1053/jvet.2002.30539.
- [475] A. Asadinezhad, S. Jafari, H. Khonakdar, F. Böhme, and R. Hässler, "Phase Morphology and Thermal Characteristics of Binary Blends Based on PTT and PA12", doi: 10.1007/s00289-005-0378-1.
- [476] Y. P. Khanna and W. P. Kuhn, "Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations," *J Polym Sci B: Polym Phys*, vol. 35, pp. 2219–2231, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14.
- [477] P. Chen *et al.*, "Investigation into the processability, recyclability and crystalline structure of selective laser sintered Polyamide 6 in comparison with Polyamide 12," *Polymer Testing*, vol. 69, pp. 366–374, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.045.
- [478] X. J. Fan, S. W. R. Lee, and Q. Han, "Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric materials," *Microelectronics Reliability*, vol. 49, no. 8, pp. 861–871, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.MICROREL.2009.03.006.
- [479] J. Varlet, J. Y. Cavaille, J. Perez, E. des, and G. P. Johari, "Dynamic Mechanical Spectrometry of Nylon-12".
- [480] Q. Meng, Y. Gu, L. Luo, S. Wang, M. Li, and Z. Zhang, "Annealing effect on crystalline structure and mechanical properties in long glass fiber reinforced polyamide 66," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 23, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1002/app.44832.
- [481] B. Babatope and D. H. Isaac, "Annealing of isotropic nylon-6,6," *Polymer*, vol. 33, no. 8, pp. 1664–1668, 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)91064-9.
- [482] I. Ferreira, C. Melo, R. Neto, M. Machado, J. L. Alves, and S. Mould, "Study of the annealing influence on the mechanical performance of PA12 and PA12 fibre reinforced FFF printed specimens", doi: 10.1108/RPJ-10-2019-0278.
- [483] Y. Ma, T. Zhou, G. Su, Y. Li, and A. Zhang, "Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy \dagger ," 2016, doi: 10.1039/c6ra09611e.
- [484] P. R. Stival Bittencourt, D. Martins Fernandes, M. Fernandes Silva, M. Karoline Lima, A. A. Winkler Hechenleitner, and E. A. Gómez Pineda, "Lignin modified by formic acid on the PA6 films: Evaluation on the morphology and degradation by UV radiation," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 3, pp. 323–328, Sep. 2010, doi: 10.1007/S12649-010-9035-5.

- [485] N. Ma *et al.*, "Crystal transition and thermal behavior of Nylon 12," *e-Polymers*, vol. 20, no. 1, pp. 346–352, Jan. 2020, doi: 10.1515/EPOLY-2020-0039.
- [486] M. Chanda and S. K. Roy, "Plastics Technology Handbook," *Plastics Technology Handbook*, Dec. 2006, doi: 10.1201/9781420006360.
- [487] "Polypropylene Production Capacity, Market and Price." <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polypropylene/> (accessed Sep. 04, 2021).
- [488] C. Polylactide and C. D. Polylactide, "Polylactide (PLA) Description General properties Density Mechanical properties Polylactide (PLA) Thermal properties Processability," pp. 1–3.
- [489] W. F. (William F. Smith, Javad. Hashemi, Gabriel. Nagore Cázares, and P. Alejandro. González-Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*.
- [490] R. H. J Macromol Sci *et al.*, "Polymers for Fibers and Elastomers," *In The Structures of Cellulose*, vol. 22, no. 13, p. 1761, 1989, Accessed: Sep. 04, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [491] H. N. Cheng and G. H. Lee, "Two-dimensional NMR studies of polypropylene tacticity," *Polymer Bulletin 1985 13:6*, vol. 13, no. 6, pp. 549–556, Jun. 1985, doi: 10.1007/BF00263477.
- [492] F. W. Billmeyer and A. Guerra, "Ciencia de los polímeros," 1975.
- [493] J. Grebowicz, S.-F. Lau, and B. Wunderlich, "The thermal properties of polypropylene," *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 71, no. 1, pp. 19–37, Jan. 1984, doi: 10.1002/POLC.5070710106.
- [494] A. Calhoun, "Polypropylene," *Multilayer Flexible Packaging: Second Edition*, pp. 35–45, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X.
- [495] A. Kondyurin and M. Bilek, "Wetting," *Ion Beam Treatment of Polymers*, pp. 129–143, 2015, doi: 10.1016/B978-0-08-099445-1.00005-5.
- [496] A. Mathur, A. N. Netravali, and T. D. O'Rourke, "Chemical aging effects on the physio-mechanical properties of polyester and polypropylene geotextiles," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 13, no. 9, pp. 591–626, Jan. 1994, doi: 10.1016/0266-1144(94)90012-4.
- [497] H. He *et al.*, "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black/sisal fiber/polyamide/polypropylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 46, p. 42801, Dec. 2015, doi: 10.1002/APP.42801.
- [498] M. A. L. Manchado, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, "Rheological behavior and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2001, doi: 10.1002/APP.1407.
- [499] V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, "Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of

- polypropylene/EPDM blends. 1," *Polymer*, vol. 32, no. 14, pp. 2534–2540, Jan. 1991, doi: 10.1016/0032-3861(91)90332-D.
- [500] T. Whelan and J. Goff, "Polypropylene," *Injection Molding of Thermoplastic Materials - 2*, pp. 97–111, 1990, doi: 10.1007/978-1-4757-5502-2_7.
- [501] H. Jiang, Q. Cheng, C. Jiang, J. Zhang, and L. Yonghua, "Effect of stick-slip on the scratch performance of polypropylene," *Tribology International*, vol. 91, pp. 1–5, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2015.06.024.
- [502] M. D. Azaman, S. M. Sapuan, S. Sulaiman, E. S. Zainudin, and A. Khalina, "Shrinkages and warpage in the processability of wood-filled polypropylene composite thin-walled parts formed by injection molding," *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 52, pp. 1018–1026, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.MATDES.2013.06.047.
- [503] J. Newell, *Ciencia de Materiales Aplicaciones en Ingeniería*, Primera., vol. 1. México: Alfaomega Grupo Editor, S.A de C.V., 2011.
- [504] L. Massey, *Introduction to Sterilization Methods*, 1st ed. 2005.
- [505] Z. Nawrat, *Review of Research in Cardiovascular Devices*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00008-6.
- [506] K. Modjarrad, "Introduction," *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00001-3.
- [507] A. Youssef, S. J. Hollister, and P. D. Dalton, "Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds," 2017.
- [508] W. He and R. Benson, *Polymeric Biomaterials*, no. 2011. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00004-9.
- [509] L. Czuba, *Application of Plastics in Medical Devices and Equipment*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00002-5.
- [510] M. Ohne and Y. Yamazaki, "Effects of Autoclaving on Dimensional Qualities and Physical Properties (Flexural Rigidity and Brittleness) of Newly Developed Root Canal Filling Point Made of Polypropylene (FLEX POINT NEO®)," *The Bulletin of Tokyo Dental College*, vol. 46, no. 1+2, pp. 27–32, 2005, doi: 10.2209/TDCPUBLICATION.46.27.
- [511] N. P. Tipnis and D. J. Burgess, "Sterilization of implantable polymer-based medical devices: A review," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 544, no. 2, pp. 455–460, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.IJPHARM.2017.12.003.
- [512] S. H. Teoh, Z. G. Tang, and G. W. Hastings, "Biomedical Applications : Structures , Properties and Processing," pp. 2–3, 1988.
- [513] B. Croonenborghs, M. A. Smith, and P. Strain, "X-ray versus gamma irradiation effects on polymers," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, no. 11–12, pp. 1676–1678, 2007, doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.01.014.

- [514] "Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers Second RCM of the".
- [515] J. K. Palacios Gutiérrez, A. R. Karam, Y. Sanchez, and B. Rodriguez, "EFECTO DE LA IRRADIACIÓN GAMMA SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, REOLÓGICAS, TÉRMICAS Y MECÁNICAS DEL POLIPROPILENO Structure-properties relationship of multiphase crystalizable polymer materials View project • Study of Comercial Antioxidant Effects on Polypropylene Stability in Presence of Gamma Irradiation. View project", Accessed: Sep. 06, 2021. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/260301210>
- [516] O. James, "Electron beam compatible polymers," *ANTEC*, 2004.
- [517] L. McKeen, "Introduction to Food Irradiation and Medical Sterilization," in *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2018, pp. 1–40. doi: 10.1016/b978-0-12-814511-1.00001-9.
- [518] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, "Sterilization and Degradation," in *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 289–328. doi: 10.1016/b978-0-08-101034-1.00005-0.
- [519] A. Fraise, P. Lambert, and M. Jean-Yves, *Practice of Principles and Practice of Disinfection*, 4th ed. 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2004.
- [520] Q.-Q. Qiu, W.-Q. Sun, and J. Connor, "4.12 Sterilization of Biomaterials of Synthetic and Biological Origin," in *Comprehensive Biomaterials II*, 2017, pp. 180–199. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10186-9.
- [521] N. P. Tipnis and D. J. Burgess, "Sterilization of implantable polymer-based medical devices: A review," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 544, no. 2, pp. 455–460, 2018, doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.12.003.
- [522] W. J. Rogers, *The effects of sterilization on medical materials and welded devices*. Woodhead Publishing Limited, 2013. doi: 10.1533/9780857096425.1.79.
- [523] E. R. Fitzharris, N. Watanabe, D. W. Rosen, and M. L. Shofner, "Effects of material properties on warpage in fused deposition modeling parts," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2017 95:5, vol. 95, no. 5, pp. 2059–2070, Nov. 2017, doi: 10.1007/S00170-017-1340-8.
- [524] M. S. Alsoufi, A. El-Sayed, and A. E. Elsayed, "Warping Deformation of Desktop 3D Printed Parts Manufactured by Open Source Fused Deposition Modeling (FDM) System Environmental sustainability and energy conservation during machining processes View project Warping Deformation of Desktop 3D Printed Parts Manufactured by Open Source Fused Deposition Modeling (FDM) System," *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS*, vol. 17, p. 7, 2017, Accessed: Sep. 04, 2021. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/318654219>
- [525] N. Bachhar, A. Gudadhe, A. Kumar, P. Andrade, and G. Kumaraswamy, "3D printing of semicrystalline polypropylene: towards eliminating warpage of printed

- objects," *Bulletin of Materials Science* 2020 43:1, vol. 43, no. 1, pp. 1–8, Jul. 2020, doi: 10.1007/S12034-020-02097-4.
- [526] M. Bertolino, D. Battezzore, R. Arrigo, and A. Frache, "Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology," *Additive Manufacturing*, vol. 40, p. 101944, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.ADDMA.2021.101944.
- [527] O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, "Fused deposition modeling with polypropylene," *Materials & Design*, vol. 83, pp. 768–776, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.MATDES.2015.06.053.
- [528] K. Tappa and U. Jammalamadaka, "Novel biomaterials used in medical 3D printing techniques," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 9, no. 1. MDPI AG, Feb. 07, 2018. doi: 10.3390/jfb9010017.
- [529] D. Espalin, R. Associate, F. Medina, M. Perez, R. Wicker, and T. Hoppe, "F O R A 3 D W O R L D T M White Paper STERILIZATION OF FDM-MANUFACTURED PARTS."
- [530] A. M. E. Arefin, N. R. Khatri, N. Kulkarni, and P. F. Egan, "Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications," *Polymers*, vol. 13, no. 9, p. 1499, 2021, doi: 10.3390/polym13091499.
- [531] K. Holl and T. Seul, "Changes in the Mechanical Properties of Laser-Welded Polymer Specimens of Polypropylene and Polycarbonate through Different Sterilization Procedures", doi: 10.1002/pen.24277.
- [532] W. J. O'kane, R. J. Young, and A. J. Ryan, "The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films," <http://dx.doi.org/10.1080/00222349508219502>, vol. 34, no. 4, pp. 427–458, 2006, doi: 10.1080/00222349508219502.
- [533] "Repositorio Institucional UCA: Determinación de la cinética de cristalización isotérmica del polipropileno por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)." <http://repositorio.uca.edu.sv/jspui/handle/11674/3829> (accessed Sep. 05, 2021).
- [534] K. Serbetci, H. Kulacoglu, A. O. Devay, and N. Hasirci, "Effects of reesterilization on mechanical properties of polypropylene meshes," *The American Journal of Surgery*, vol. 194, no. 3, pp. 375–379, Sep. 2007, doi: 10.1016/J.AMJSURG.2005.11.018.
- [535] HillB., RogerTh., and VorhagenF. W., "Comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the CIELAB color-difference formula," *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, vol. 16, no. 2, pp. 109–154, Apr. 1997, doi: 10.1145/248210.248212.
- [536] A. Gopanna, R. N. Mandapati, S. P. Thomas, K. Rajan, and M. Chavali, "Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis," *Polymer Bulletin* 2018 76:8, vol. 76, no. 8, pp. 4259–4274, Nov. 2018, doi: 10.1007/S00289-018-2599-0.

- [537] K. Sakai and H. Sobue, "Study of structure and thermal properties of polypropylene and chlorinated polypropylene by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, no. 10, pp. 2657–2670, Oct. 1972, doi: 10.1002/APP.1972.070161018.
- [538] "(PDF) A flat model approach to Ziegler-Natta olefin polymerization catalysts." https://www.researchgate.net/publication/237141800_A_flat_model_approach_to_Ziegler-Natta_olefin_polymerization_catalysts/figures?lo=1 (accessed Jul. 16, 2021).
- [539] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. 2001. doi: 10.1002/jrs.1238.
- [540] Y. S. and P. Wu*, "Two-Dimensional ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Water Diffusion in Polypropylene Film: Water Bending Vibration," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 18, pp. 4224–4226, May 2003, doi: 10.1021/JP0269975.
- [541] J. Varna and L. Pupure, *Characterization of viscoelasticity, viscoplasticity, and damage in composites*, 2nd ed. Elsevier Ltd., 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102601-4.00016-3.
- [542] D. Gutierrez-Lemini, "Engineering viscoelasticity," *Engineering Viscoelasticity*, pp. 1–353, 2014, doi: 10.1007/978-1-4614-8139-3.
- [543] F. Mainardi and G. Spada, "Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology," *European Physical Journal: Special Topics*, vol. 193, no. 1, pp. 133–160, 2011, doi: 10.1140/epjst/e2011-01387-1.
- [544] V. Fombuena, T. Boronat, L. Sánchez-Nácher, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Utilidad de los modelos de viscoelasticidad en el aprendizaje de la ingeniería de materiales poliméricos," *Modelling in Science Education and Learning*, vol. 10, no. 1, p. 137, Jan. 2017, doi: 10.4995/msel.2017.6315.
- [545] P. Hajikarimi and F. Moghadas Nejad, "Mechanical models of viscoelasticity," in *Applications of Viscoelasticity*, Elsevier, 2021, pp. 27–61. doi: 10.1016/b978-0-12-821210-3.00003-6.
- [546] M. E. Mackay, "The importance of rheological behavior in the additive manufacturing technique material extrusion," *Journal of Rheology*, vol. 62, no. 6, pp. 1549–1561, Nov. 2018, doi: 10.1122/1.5037687.
- [547] F. Irgens, "Rheology and Non-Newtonian Fluids."
- [548] "CAMPUSplastics | datasheet POLYFORT® FIPP 30 T K1005." <https://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/POLYFORT%C2%AE+FIPP+30+T+K1005/LyondellBasell/103/21818245/SI?pos=2> (accessed Jun. 17, 2021).
- [549] S. Picco *et al.*, "Polymeric Additive Manufacturing: The Necessity and Utility of Rheology," *Intech*, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>

- [550] P. Engineering, "Viscosity Measurement by using Melt flow Index for Thermoplastic polymers," no. April, 2014.
- [551] ASTM D 4402, "Standard Test Method for Measuring the Viscosity of Mold Powders Above Their Melting Point Using a Rotational Viscometer," *Control*, vol. 94, no. Reapproved, pp. 5–7, 1999, doi: 10.1520/D4402.
- [552] T. Osswald and N. Rudolph, "Rheometry," in *Polymer Rheology*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014, pp. 187–220. doi: 10.3139/9781569905234.006.
- [553] J. M. Dealy and J. Wang, "Methods Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry," Montreal, 2013, pp. 149–152. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/4604>
- [554] N. Montanes *et al.*, "Modelización reológica mediante Cross-WLF de un nuevo material compuesto elaborado con bioPE y Thyme," vol. 2, pp. 22–27, [Online]. Available: <http://revista.aemac.org/>
- [555] M. Dees, M. Mangnus, N. Hermans, W. Thaens, A. S. Hanot, and P. van Puyvelde, "On the pressure correction of capillary melt rheology data," *Rheologica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 117–124, Feb. 2011, doi: 10.1007/s00397-011-0529-2.
- [556] M. M. Cross, "RHEOLOGY OF NON-NEWTONIAN FLUIDS: A NEW FLOW EQUATION FOR PSEUDOPLASTIC SYSTEMS."
- [557] T. A. Osswald and N. S. Rudolph, *Polymer rheology : fundamentals and applications*.
- [558] S. Ferrándiz, M. Arrieta, J. López, and R. Navarro, "Demostració pràctica de la validesa dels models matemàtics en elements finits. Aplicació al model de Cross," 2013.
- [559] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF RELAXATION MECHANISMS 3701 [CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF WISCONSIN] The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids1," 1955.
- [560] T. A. Osswald and N. S. Rudolph, *Polymer rheology : fundamentals and applications*.
- [561] M. J. Reig, V. J. Seguí, and J. D. Zamanillo, "Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 25, no. 5, pp. 435–457, 2005, doi: 10.1515/POLYENG.2005.25.5.435.
- [562] D. Ferri, A. Perolo, and M. Nodari, "Cross-WLF parameters to predict rheological properties of polylactic acid," *ANNUAL TRANSACTIONS OF THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY*, vol. 25, no. 1, pp. 419–426, 2017.
- [563] E. Passaglia and G. M. Martin, "Variation of Glass Temperature With Pressure in Polypropylene."
- [564] "CHI-SQUARE: TESTING FOR GOODNESS OF FIT."

- [565] S. Holmes and A. Carrel, *Chi-Squared Goodness-of-Fit Tests*. doi: 10.1016/B978-0-12-374388-6.00013-2.
- [566] S. M. Robinson, *Numerical Optimization*. 2006. doi: 10.1007/978-0-387-40065-5.
- [567] M. Nikzad, S. H. Masood, I. Sbarski, and A. Groth, "Rheological properties of a particulate-filled polymeric composite through fused deposition process," in *Materials Science Forum*, 2010, vol. 654–656, pp. 2471–2474. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2471.
- [568] R. Prabhu and A. Devaraju, "Recent review of tribology, rheology of biodegradable and FDM compatible polymers," *Materials Today: Proceedings*, vol. 39, pp. 781–788, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.09.509.

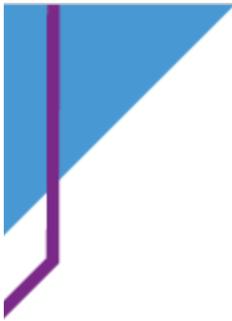


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

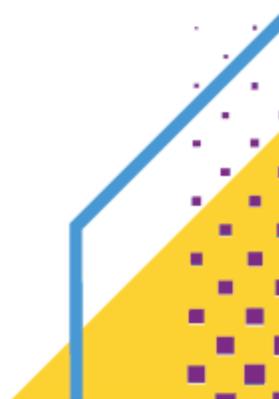


Anexos.

Anexo I. Publicaciones



 **ANTEC[®] 2021**
2021 PROCEEDINGS



EFFECTS OF STEAM HEAT AND DRY HEAT STERILIZATION PROCESSES ON POLYLACTIC ACID WITH HYDROXYAPATITE COMPOSITE PRINTED BY FFF

Jorge Mauricio Fuentes, Faculty of Engineering and Applied Sciences, Central University of Ecuador, Quito, Ecuador

Santiago Ferrandiz Bou, Associate Professor at Universitat Politècnica de València, Alcoy España.

Abstract

3D printing is used for various medical applications, such as the manufacture of guides for surgical operations, custom medical instruments, and low-cost medical applications. In few of these studies that have been performed, the effect of sterilization on these parts has not been considered yet. The fused filament fabrication process (FFF), which is the most widely used today, is used for the making of these guides and instruments. One of the most used materials in the FFF process is polylactic acid (PLA) due to its ease of printing, however, this could be degraded with the sterilization processes by steam heat and dry heat and lose its dimensional accuracy and resistance, something required for medical applications. The purpose of this study is to determine the effects of the steam heat and dry heat sterilization processes on the mixture of PLA and hydroxyapatite (HA) to check whether this mixture can be used in medical applications that are not implantable in the human body. The percentage by weight of hydroxyapatite used is 5%. To study the effect of sterilization processes already mentioned, 3D specimens were printed for flexural, tensile, Shore Hardness and impact mechanical tests. Thermogravimetric analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC) and Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) tests were also performed. It is concluded that the blend of PLA and hydroxyapatite increases its resistance to temperature but decreases its mechanical characteristics.

Introduction

PLA Properties

PLA, used in medical applications and in most general applications, is a biodegradable polyester obtained from renewable resources such as corn. It is characterized by being transparent and rigid; and having high mechanical stability and relatively good tensile strength, like polycarbonate (PC). In addition, it has brightness, clarity, and barrier properties. In its manufacturing process, fewer greenhouse gases are generated than in the commodity thermoplastics production process. Its limitations are found in its low impact resistance, hence requiring an elastomer or plasticizer for some practical applications; its low maximum service temperature and low heat deflection temperature. One of the advantages, however, is its high-water permeability and moderate gas barrier properties.

PLA is generally used as packaging material, although its price is higher than other packaging and commodity polymers. It is used as a biodegradable packaging film for plastic sleeves, food packaging, bottles, cold drink cups, etc. For its production, PLA starts from a monomer of lactic acid produced from sugar (dextrose) derived from plant starch origin, typically corn, but also sugar beets, wheat, and sugar cane. Its chemical structure is shown in Fig. 1.

PLA is the material mostly used for the FFF printing process [1], [2]. It is a material widely used in 3D printing processes, due to its low glass transition temperature (55°C-60°C), low melting point (175°C) and does not require a high temperature (45°C-60°C) in the printing bed[2]. PLA filament for 3D printing is available in a wide variety of colors, there are trademarks that use ceramic particles and reinforcing woods, additionally compatible with most 3D printers. The working temperature for printing should be set between 195°C and 220°C, with a maximum bed temperature of 60°C, depending on the type of filament.

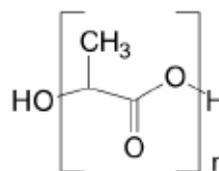


Figure 1. Chemical structural units of PLA.

Hydroxyapatite Properties

Hydroxyapatite (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a three calcium phosphate used as an implant scaffold material for bone metabolism and cartilage regeneration. Bone metabolism involves resorption of existing bone by osteoclastic. HA powder is used as filler material for subsequent formation of a new bone. Tissue engineering requires a scaffolding capable of supporting the functional properties of osteogenic cells. Calcium phosphate provides the bone with a high resistance to compression, but is relatively brittle; additionally, it is thermodynamically stable to the body's pH, very close to the chemical composition, and is part of the increased bone matrix through osteointegration. Its chemical structure is shown in the Fig. 2.

Materials Science and Technologies

Selected peer-reviewed full text papers from the
ICSMM 2020, ICNME 2020,
and ICNMS 2021

Edited by
Prof. Zong Jin Li

Effects of Steam Heat And Dry Heat Sterilization on Thermal And Mechanical Properties of Nylon and Polycarbonate in Fabrication with Fused Filament

Jorge Mauricio Fuentes^{1,2, a}, Omar Flor Unda^{2,b,*}, Santiago Ferrandiz^{3,c}, Franyelit Suarez^{2,d}

¹Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Quito-Ecuador

²Universidad de las Américas, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Ingeniería Industrial, Quito-Ecuador.

³Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Alcoy-España

^ajmfuentes@uce.edu.ec, ^bomar.flor@udla.edu.ec, ^csferrand@mcm.upv.es, ^dfranyelit.suarez@udla.edu.ec

Keywords: Polycarbonate, nylon, sterilization, steam heat, dry heat

Abstract. In this article presents evidence about performance of mechanical properties of polycarbonate and nylon materials, which are used in the additive manufacturing by deposition of molten material and that have been subjected to sterilization processes by moist heat at 121°C and dry heat at 140°C. This study provides useful information to consider the use of these materials in sanitary and sterile settings. Mechanical tests of tensile, flex, hardness, Izod impact, thermal tests in Differential Scanning Calorimetry DSC, Thermomechanical analysis TMA and Scanning Electron Microscopy SEM were performed. It is concluded that the mechanical and thermal properties have not been altered through the effect of temperature in sterilization processes.

Introduction

The current development in technology based on the deposition of molten material, offers the possibility to create elements of considerable complexity, freedom to design and that constitutes an alternative to the classic manufacturing processes of the industry [1-6]. These products are obtained with a low manufacturing cost compared to other processes that use molten or bonded powders which present better surface finishes than those obtained by 3D printing [7]. Nylon is one of the materials that presents greater resistance and versatility for creating parts using 3D printing [2].

A. Nylon and Polycarbonate for 3D printing.

Nylon (polyamide, PA), a thermoplastic developed in the 1990s and 2000s [8] and which corresponds to the chemical group "Amide" characterized by its great mechanical resistance, low weight, flexibility and durability, as well as other materials such as ABS HIPS, T-Glazed and Polycarbonate [9]. Its tensile strength (TS) for 3D printed parts depends on the filling technique and density, among other factors [3], for this reason it is used in parts with high mechanical demand and phantoms for studies in the health area [5]. This material is versatile, strong, resistant to high temperatures and various chemical agents such as light alkalis and acids, and has considerable resistance to fracture. Nylon is a material with a low friction coefficient and good wear resistance. The addition of fibers in this material improves its Young's Modulus (YM) [19].

As a disadvantage, nylon is easy moisture absorb, so the use of absorbent materials is recommended for storage, to avoid dimensional instability and change in properties susceptible to relative humidity. The absorption of water by nylon reduces its tensile strength and elastic modulus, increasing its toughness and flexibility. Changes in properties can be significant (50% or more),

Anexo II. Participaciones en congresos





**VIII CONGRESO I+D+i CAMPUS DE
ALCOI. CREANDO SINERGIAS**

Alcoi, 14 de julio de 2021



El comité Organizador del VIII Congreso I+D+i Campus de Alcoi Creando Sinergias, celebrado en Alcoi el 14 de Julio de 2021 y organizado por la Escola Politècnica Superior d'Alcoi,

CERTIFICA que la comunicación *Oral* con título

Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el PLA Smartfill

Ha sido presentada dentro del programa científico del citado congreso por:

JORGE FUENTES FUENTES

En Alcoi, a 14 de Julio de 2021,

Miguel Ángel Satorre Aznar
Presidente del Comité Organizador

Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el PLA Smartfill

Fuentes, Jorge Mauricio⁽¹⁾, Arrieta, Marina Patricia^(2,3), Ferrándiz, Santiago⁽⁴⁾

(1) *Ingeniería en Diseño Industrial, Universidad Central del Ecuador (UCE), Av.*

Universitaria, Quito 170129, Ecuador, jmfuentes@uce.edu.ec

(2) *Departamento de Ingeniería Química Industrial y Del Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM).*

Calle José Gutiérrez Abascal 2, 28006, Madrid m.arrieta@upm.es

(3) *Grupo de Investigación: Polímeros Caracterización y Aplicaciones (POLCA)*

(4) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Escuela Técnica Superior de Alcoy (EPSA-UPV), Universitat Politècnica de València. Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n 03801, Alcoy sferrand@mcm.upv.es*

RESUMEN

La manufactura aditiva permite crear modelos tridimensionales de materiales plásticos a partir de archivos CAD (Computer Aided Design). La impresión por fabricación con filamento fundido (FFF) es uno de los procesos más usados dentro de la manufactura aditiva y se puede usar en muchas aplicaciones como aeronáutica, automoción, medicina, prototipaje y manufactura, entre otras. En el campo biomédico muchas veces se requiere que las partes que interactúan con tejidos del cuerpo humano sean estériles, lo que se puede lograr con procesos de esterilización tales como el calor seco (DH) o calor húmedo (MH). Sin embargo, estos procesos de esterilización pueden degradar a los materiales poliméricos. El PLA Smartfill® es uno de los materiales biocompatibles comerciales más fáciles de imprimir en una impresora FFF, no produce deformación y contracciones y se obtiene una excelente resolución en la impresión. El principal objetivo de este trabajo es determinar si el PLA Smartfill® resiste los procesos de esterilización mencionados, para esto se realizaron pruebas mecánicas, térmicas y ópticas. Se encontró que el material con calor húmedo se fragiliza ya que aumenta su resistencia a la tracción, su módulo y disminuye su elongación a la rotura, módulo de flexión y resistencia a la flexión. Por otra parte, con calor seco disminuyen todas las propiedades mecánicas ensayadas, por lo cual no se recomienda este material para esterilizarse por calor húmedo y calor seco.

Palabras clave: PLA Smartfill®, impresión 3D, FFF, FDM, manufactura aditiva, esterilización, calor húmedo (MH), calor seco (DH), propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

La impresión 3D es un proceso de manufactura aditiva (MA) que permite crear partes complejas a partir de archivos CAD (Computer Aided Design) facilitando la manufactura, razón por la cual se la está usando en campos tan diversos como la medicina, automoción, construcción de prototipos, aeronáutica, construcción, electrónica, entre otros [1]. Dentro del campo de la medicina la MA se ha usado para la fabricación de ortesis y prótesis personalizadas, guías de operación, instrumentos quirúrgicos personalizados [2], órganos implantables, modelos médicos para entrenamiento y planificación de operaciones quirúrgicas. Cuando el producto plástico impreso en 3D tiene que estar en contacto con los tejidos vivos del cuerpo humano se requiere que las partes estén estériles para evitar cualquier tipo de infección o contaminación, lo cual se logra mediante el proceso de esterilización. El proceso de esterilización se puede llevar a