



MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS REFORZADAS CON GRAFENO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Autor: Sergio Hernández Blanco

Directores: Eva Paz Jiménez y Sara López de Armentia Hernández

Madrid

Agosto 2021

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título
“Fabricación de estructuras reforzadas con grafeno mediante impresión
3D para aplicaciones biomédicas”

en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2020/2021 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos. El Proyecto no es
plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido tomada
de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: Sergio Hernández Blanco.

Fecha: 30 de agosto de 2021



Autorizada la entrega del proyecto
LOS DIRECTORES DEL PROYECTO

Fdo.: Eva Paz Jiménez y Sara López de Armentia Hernández



Fecha: 31 de agosto de 2021



MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS REFORZADAS CON GRAFENO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Autor: Sergio Hernández Blanco

Directores: Eva Paz Jiménez y Sara López de Armentia Hernández

Madrid

Agosto 2021

FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS REFORZADAS CON GRAFENO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Autor: Hernández Blanco, Sergio

Directores: Paz Jiménez, Eva / López de Armentia Hernández, Sara

Entidad Colaboradora: ICAI-Universidad Pontificia Comillas

RESUMEN DEL PROYECTO

Introducción:

El estudio de los materiales ha sido siempre una rama imprescindible para cualquier sector de la ingeniería. Tanto los avances tecnológicos en los procesos de producción, el desarrollo de nuevos materiales o el mejor conocimiento de sus propiedades físicas han contribuido enormemente al avance de la sociedad debido a su uso en las tecnologías, los medios de transporte o la medicina. Además, con los nuevos retos a los que se enfrenta la humanidad como el cambio climático, la crisis sanitaria o la escasez energética, el estudio de los materiales tiene por delante un enorme potencial.

En el sector de la medicina, las mejoras en las técnicas de fabricación ya han multiplicado exponencialmente las combinaciones de materiales potencialmente apropiados para su uso en las intervenciones quirúrgicas, facilitar los procesos de cura o mejorar el bienestar de los pacientes. En concreto, uno de estos cambios en los métodos de fabricación sería el del gran desarrollo de la fabricación aditiva, es decir la impresión 3D.

La puesta en común de la fabricación y de los materiales sostiene el tema de este trabajo que consistiría en reforzar con grafeno, o derivados de grafeno, resinas que se usan para la fabricación de andamios óseos, conocidos como *scaffolds*, mediante la tecnología de fabricación aditiva por estereolitografía (SLA). Al tratarse de un material compuesto, la resina será la matriz del material y los derivados del grafeno formarán las partículas de refuerzo. Con el uso de estos dos materiales se pretende satisfacer simultáneamente los criterios siguientes: la viabilidad de impresión, la biocompatibilidad del material y la mejora de las propiedades de la resina.

Para fabricar este material es imprescindible tener en cuenta múltiples factores que podrán entorpecer su fabricación: la variedad de derivado de grafeno, concentración de grafeno, método de dispersión de las partículas de grafeno, características del tratamiento de postcurado. El trabajo se centrará en el estudio de las variables recién mencionadas que influyen en la fabricación del material y en su comportamiento en los ensayos mecánicos con el fin de dar con el mejor y más preciso proceso posible para conseguir las mejoras deseadas del material.

Metodología de trabajo:

La forma de proceder en la realización de este trabajo ha sido la típica organización de un proyecto de investigación, es decir con distintas etapas tanto prácticas como el laboratorio o los ensayos, como más teóricas para la valoración de resultados. El proceso global de trabajo se divide en cinco partes principales:

- La primera corresponde con el trabajo en el laboratorio tanto para la fabricación de los distintos componentes del material compuesto (derivados del grafeno) como para la fabricación del material reforzado utilizando los componentes de la etapa anterior.

- Una vez el material compuesto fabricado se procede con la impresión 3D de las probetas a ensayar que supone la etapa más larga de todo el proceso ya que las impresiones pueden tardar hasta doce horas.
- Acto seguido, se continua con el postcurado de la impresión que sirve para eliminar la resina líquida adherida sobre la superficie de las probetas impresas y fomentar la fotopolimerización de la resina en unas condiciones determinadas de temperatura y radiación UV.
- Una vez la etapa anterior terminada, se prosigue con la realización de los ensayos mecánicos: tracción, flexión y fatiga.
- La quinta y última fase del proceso consiste en la evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos anteriores mediante la comparación numérica y, en algunos casos, la inspección visual de la fractura en el microscopio. Con todo esto, se establecen las nuevas variables que hay que corregir, añadir o descartar en la investigación y se vuelve a iniciar todo el proceso descrito teniendo en cuenta estas novedades.

Por tanto, se trata de un proceso muy secuenciado en el que es importante tener en cuenta la duración y orden de procesos para la organización del trabajo.

Objetivos del proyecto:

El objetivo global del trabajo es:

Conseguir mejorar las propiedades mecánicas de la resina con el refuerzo de grafeno.

Para alcanzar este objetivo, se puede inferir que los objetivos parciales de este proyecto abarcan tanto las características de la mezcla de los componentes del material, la impresión de las geometrías deseadas y la obtención de resultados de los ensayos mecánicos. Desde un punto de vista de la técnica de mezcla del refuerzo con la matriz se espera conseguir:

- Objetivo parcial 1: Estudiar el mejor método de dispersión del grafeno en la resina en nanopartículas.
- Objetivo parcial 2: Encontrar el derivado de grafeno que mejor dispersión ofrece en la resina

Para la parte relacionada con la impresión 3D, se espera:

- Objetivo parcial 3: Usar un método de fabricación viable, preciso y sin fallos mediante tecnología de impresión 3D para este nuevo material compuesto

En relación con el tratamiento de postcurado se pretende conseguir:

- Objetivo parcial 4: Optimizar el proceso de postcurado para el nuevo material compuesto para conseguir las mejoras deseadas

Resultados:

En cuanto a la dispersión del grafeno, los resultados obtenidos son positivos. Las observaciones microscópicas de las fracturas de las probetas muestran que, por lo general, la dispersión de las nanopartículas de los distintos derivados del grafeno estaría prácticamente asegurada. Sin embargo, a raíz de las observaciones microscópicas también se ha observado que en casi la totalidad de los casos en los que la probeta ha presentado una resistencia una tensión llamativamente inferior al resto de probetas con las mismas características era debido a la iniciación de la grieta desde un punto donde el grafeno estaba presente como un aglomerado y no disperso en nanopartículas. Un problema nuevo que surge es el de cómo evitar, con toda seguridad, que aparezcan estas aglomeraciones del refuerzo.

Respecto al método de fabricación por impresión 3D, se podría decir que el objetivo también está parcialmente logrado. El objetivo no estaría del todo logrado ya que ha habido veces en las que las impresiones han resultado fallidas por que la impresora no funcionaba durante unas horas por razones de configuración del fabricante (avisos de consumo de resina, volumen de resina insuficiente, avisos de otro tipo, ...) sin que se pudiese evitar. Por otro lado, a pesar de los artículos tomados como referencia que informaban de lo contrario, se ha demostrado que el comportamiento a tracción de las probetas depende considerablemente de la orientación de impresión, es decir que existe anisotropía. Un objetivo a futuro sería el de demostrar si esta anisotropía se debe a la técnica de impresión usada, o a otros posibles factores (material de sujeción, tiempos de espera, estratificación de la resina). En cuanto a la precisión de la impresión, el objetivo sí que se ha alcanzado, siempre y cuando no se tengan en cuenta las impresiones fallidas. El error dimensional que se ha observado en estos casos es del orden de 10^{-4} m (0,1mm), es decir que cumplen con las especificaciones del fabricante.

Como cualquier material no estandarizado que se utilice para la fabricación aditiva, el material compuesto por la resina y el grafeno no tenía un proceso de tratamiento post-impresión normalizado. El proceso de optimización del material compuesto resultó ser un éxito ya que permitió conocer que los parámetros del tratamiento de postcurado del material no eran los idóneos para obtener las máximas prestaciones mecánicas a tracción. Se consiguió mejorar las propiedades a tracción de las probetas un 19,5% con respecto a las no optimizadas. En números, se consiguió pasar de una resistencia a tracción de 65 MPa a 77 MPa.

Con lo que respecta al objetivo general, se está avanzando en la buena dirección ya que se han van descartando posibles errores, se fijan progresivamente variables que antes no se tenían en cuenta ayudando así a perfeccionar los procesos de ejecución a lo largo de todo el proceso de fabricación de las piezas a ensayar. Evidentemente, al ser un trabajo preliminar, faltan muchos ensayos por hacer y entender exactamente el porqué de algunas observaciones experimentales.

Conclusiones:

Se llega a la conclusión de que el trabajo de investigación es largo y la evolución es muy lenta ya que los resultados no son inmediatos y van tomando forma a largo plazo. Este tipo de procesos está basado en aprender y sacar conclusiones a partir de los errores. A medida que la investigación avanza, se van abriendo un gran número de distintas opciones por las que la investigación podría continuar, en las que afectan para cada una de ellas distintos parámetros y son necesarias distintas formas de trabajar. Por lo tanto, en la práctica el proceso experimental no es una línea recta por la que se va avanzando

progresivamente para llegar aparecen muchos obstáculos que solventar y para los cuales hay que tomar decisiones basadas en las observaciones.

Un gran problema al que está sometida cualquier investigación, y más aún si se trata de hallar un nuevo material compuesto, es el de valorar y evaluar cómo y cuánto afectan todos los posibles parámetros para la obtención del material deseado. Por ejemplo, variables del tipo del grado dispersión del grafeno son difíciles de cuantificar y podría suponer un límite en la explicación de la posible variabilidad de algunos resultados ya que sería difícil demostrar o determinar a ciencia cierta que esta es la causa de tal observación.

A pesar de que la fabricación aditiva proporcione una enorme cantidad de ventajas y se muestre como una opción muy versátil de cara al futuro, se necesita mucho tiempo para poder configurar y optimizar los parámetros de impresión y posteriores tratamientos de materiales nuevos.

Se ha conseguido descubrir una posible causa, que sería la de la optimización de los parámetros de postcurado, que explicaría por qué los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos no estaban dando las prestaciones esperadas. Se espera que este hallazgo pueda suponer un nuevo punto de partida para lograr el resultado final del proyecto.

FABRICATION OF GRAPHENE-REINFORCED STRUCTURES BY 3D PRINTING FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Author: Hernández Blanco, Sergio

Directors: Paz Jiménez, Eva / López de Armentia Hernández, Sara

Collaborating Entity: ICAI-Universidad Pontificia Comillas

PROJECT SUMMARY

Introduction:

The study of materials has always been an essential branch for any engineering sector. Technological advances in production processes, the development of new materials or the better knowledge of their physical properties have contributed enormously to the progress of society due to their use in technologies, means of transport or medicine. Moreover, with the new challenges facing humanity such as climate change, the health crisis or energy shortages, the study of materials has enormous potential.

In the medical sector, improvements in manufacturing techniques have already exponentially multiplied the combinations of materials potentially suitable for use in surgical interventions, facilitating healing processes or improving the well-being of patients. In particular, one of these changes in manufacturing methods would be the major development of additive manufacturing, i.e. 3D printing.

The pooling of manufacturing and materials supports the theme of this work, which would consist of reinforcing with graphene, or graphene derivatives, resins used for the manufacture of bone scaffolds, known as scaffolds, using stereolithography additive manufacturing (SLA) technology. Being a composite material, the resin will be the matrix of the material and the graphene derivatives will form the reinforcement particles. The use of these two materials is intended to simultaneously satisfy the following criteria: the feasibility of printing, the biocompatibility of the material and the improvement of the properties of the resin.

To manufacture this material is essential to consider multiple factors that may hinder its manufacture: the variety of graphene derivative, graphene concentration, method of dispersion of the graphene particles, characteristics of the post-curing treatment. The work will focus on the study of the variables just mentioned that influence the fabrication of the material and its behavior in mechanical tests to come up with the best and most accurate process possible to achieve the desired improvements of the material.

Methodology of work:

The way of proceeding in the realization of this work has been the typical organization of a research project, with different stages both practical as the laboratory or the tests, as well as more theoretical for the evaluation of results. The overall work process is divided into five main parts:

- The first corresponds to the work in the laboratory both for the fabrication of the different components of the composite material (graphene derivatives) and for the fabrication of the reinforced material using the components of the previous stage.

- Once the composite material is manufactured, the 3D printing of the test specimens to be tested is the longest stage of the whole process, since the printing can take up to twelve hours.
- Then, the post-curing of the printing is continued, which is used to eliminate the liquid resin adhered on the surface of the printed specimens and to promote the photopolymerization of the resin under certain conditions of temperature and UV radiation.
- Once the previous stage has been completed, the mechanical tests are carried out: tensile, flexural and fatigue.
- The fifth and last phase of the process consists of the evaluation of the results obtained in the previous tests by numerical comparison and, in some cases, visual inspection of the fracture under the microscope. With all this, the new variables to be corrected, added or discarded in the investigation are established and the whole process described is started again taking into account these new developments.

Therefore, it is a very sequenced process in which it is important to consider the duration and order of processes for the organization of the work.

Project objectives:

The overall objective of the work is:

To achieve improved mechanical properties of the resin with graphene reinforcement.

To achieve this objective, it can be inferred that the partial objectives of this project cover both the characteristics of the mixture of the components of the material, the printing of the desired geometries and the obtaining of mechanical test results. From the point of view of the mixing technique of the reinforcement with the matrix it is expected to achieve:

- Partial objective 1: To study the best method of dispersion of graphene in the resin in nanoparticles.
- Partial objective 2: To find the graphene derivative that offers the best dispersion in the resin.

For the 3D printing related part, it is expected:

- Partial objective 3: To use a feasible, accurate and flawless fabrication method by 3D printing technology for this new composite material.

For the part related to post-curing treatment, it is intended to achieve:

- Partial objective 4: Optimize the post-curing process for the new composite material to achieve the desired improvements.

Results:

Regarding the dispersion of graphene, the results obtained are positive. The microscopic observations of the fractures of the specimens show that, in general, the dispersion in nanoparticles of the different graphene derivatives would be practically assured. However, from the microscopic observations it has also been observed that in almost all the cases in which the specimen has broken by a stress strikingly lower than the rest of the specimens with the same characteristics, it was due to the initiation of the crack from a point where the graphene was present as a conglomerate and not dispersed in nanoparticles. A new problem that arises is how to safely prevent these reinforcement clusters from appearing.

Regarding the 3D printing fabrication method, it could be said that the objective is also partially achieved. The objective would not be fully achieved because there have been times when the prints have failed because the printer stopped for a few hours for reasons of the manufacturer's configuration (ink consumption warnings, insufficient ink volume, other warnings, ...) without anyone being able to prevent it. On the other hand, in spite of the articles taken as a reference that reported the contrary, it has been demonstrated that the tensile behavior of the specimens depends considerably on the printing orientation, i.e. that anisotropy exists. A future objective would be to demonstrate whether this anisotropy is due to the printing technique used, or to other possible factors (holding material, waiting times, resin layering). As far as the accuracy of the impression is concerned, the objective has been achieved, provided that failed impressions are not taken into account. The dimensional error observed in these cases is in the order of 10-4m (0.1mm), i.e. they meet the manufacturer's specifications.

As with any non-standardized material used for additive manufacturing, the resin-graphene composite material did not have a standardized post-print treatment process. The optimization process of the composite material turned out to be a success since it allowed to know that the post-curing treatment parameters of the material were not the ideal ones to obtain the maximum tensile mechanical performance. The tensile properties of the specimens were improved by 19.5% with respect to the non-optimized specimens. In numbers, it was possible to go from a tensile strength of 65 MPa to 77 MPa.

Regarding the general objective, progress is being made in the right direction, since possible errors are being discarded, variables that were not previously taken into account are being progressively fixed, thus helping to perfect the execution processes throughout the manufacturing process of the parts to be tested. Evidently, many tests are still to be done and to understand exactly why some experimental observations were made.

Conclusions:

It is concluded that the research work is long and the evolution is very slow since the results are not immediate and take shape in the long term. This type of process is based on learning and drawing conclusions from mistakes. As the research progresses, many different options open up through which the research could continue, each of which affects different parameters and requires different ways of working. Therefore, in practice, the experimental process is not a straight line along which one progressively advances, and to arrive there are many obstacles to be overcome and for which decisions must be made based on observations.

A major problem facing any research, and even more so if it is a question of finding a new composite material, is to assess and evaluate how and how much all the possible

parameters affect the obtaining of the desired material. For example, variables such as the degree of dispersion of graphene are difficult to quantify and could represent a limit in the explanation of the possible variability of some results, since it would be difficult to demonstrate or determine with certainty that this is the cause of such an observation.

Although additive manufacturing provides a huge number of advantages and proves to be a very versatile option for the future, it takes a long time to be able to configure and optimize the printing parameters and subsequent processing of new materials. In addition, although they are getting better and failing less and less, it is also important to mention that this type of manufacturing greatly conditions the execution times of the laboratory protocols and the organization of the work time to avoid as little as possible that they fail so that the work done is not wasted.

We have managed to discover a possible cause, which would be the optimization of post-curing parameters, which would explain why the results obtained in the mechanical tests were not giving the expected performance. It is hoped that this finding may represent a new starting point to achieve the result of the project.

Índice de contenido

1. Introducción	17
1.1. Contexto.....	17
1.2. Estado de la cuestión	18
1.2.1 Materiales Compuestos.....	18
1.2.2 Ingeniería biomédica	20
1.2.3. Fabricación aditiva.....	23
1.3. Motivación	32
1.4. Objetivos del proyecto.....	33
2. Metodología de trabajo	35
3. Procedimiento experimental	39
3.2. Preparación Mezcla.....	39
3.2.3. Materiales.....	39
3.2.4. Instrumentos y equipos utilizados.....	42
3.2.5. Protocolo	44
3.3. Impresión 3D.....	51
3.3.3. Espesor de capa	51
3.3.4. Tipo de resina	53
3.3.5. Orientación de las piezas.....	53
3.3.6. Material de apoyo/sujeción:	53
3.3.7. Lanzar impresión	53
3.4. Postcurado	54
3.4.3. Baño en isopropanol.....	54
3.4.4. Cámara de radiación UV	55
3.5. Ensayos mecánicos	57
3.5.3. Ensayo de tracción.....	57
3.5.4. Ensayo de flexión.....	63
3.5.5. Ensayo de fatiga.....	66
4. Resultados	69
4.2. Propiedades mecánicas de la Resina <i>Clear</i>	69
4.2.3. Valores teóricos del fabricante.....	69
4.2.4. Valores experimentales	71
4.2.5. Comparación resultados teóricos y experimentales	72

4.3.	Variación de la concentración de grafeno con diferentes derivados de grafeno	73
4.4.	Segunda línea de investigación: optimización del proceso de postcurado.....	78
4.4.3.	Algoritmo de Yates y adaptación al proceso de postcurado.....	80
4.4.4.	Resultados del proceso de optimización del postcurado de la resina reforzada	81
4.4.5.	Resultados del proceso de optimización del postcurado de la resina Clear	83
4.4.6.	Optimización del baño en isopropanol de la resina reforzada	84
4.4.7.	Optimización del baño en isopropanol de la resina Clear.....	86
4.4.8.	Ensayos de tracción con los parámetros optimizados para resina 001GX86	
4.4.9.	Vías futuras de investigación	88
5.	Límites del proceso	91
5.2.	Laboratorio.....	91
5.3.	Impresión 3D.....	92
6.	Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) y huella ecológica ...	95
7.	Conclusiones.....	97
8.	Referencias.....	99

Índice de figuras

Figura 1: Representación gráfica del uso del grafeno para injertos óseos	17
Figura 2: Probetas de fatiga con distintas concentraciones de grafeno silanizado (0,05% derecha y 0,01% izquierda)	23
Figura 3: Comparación acabado superficial entre FDM (izquierda) y SLA (derecha) para un mismo espesor de capa	24
Figura 4: Esquema de funcionamiento de la técnica de impresión 3D por estereolitografía	25
Figura 5: Impresión de probetas de fatiga finalizada	27
Figura 6: Implantes de cráneo y pelvis	29
Figura 7: Resultado final de la bioimpresión 3D de una oreja	29
Figura 8: Posible personalización de un tratamiento cancerígeno.	30
Figura 9: Relación Biocompatibilidad-Impresión	31
Figura 10: Organigrama de la metodología de trabajo seguida	36
Figura 11: Distribución del trabajo a lo largo del proyecto	36
Figura 12: Resina Clear	40
Figura 13: Configuración grafeno	41
Figura 14: Proceso de síntesis del óxido de grafeno	41
Figura 15: Resumen métodos de obtención del grafeno	42
Figura 16: Vasos de precipitado necesarios para la parte experimental.	43
Figura 17: Sonicador. Fuente: elaboración propia	44
Figura 18: Material de protección para trabajar en el laboratorio	45
Figura 19: Punta fina del sonicador	47
Figura 20: Conjunto punta-vaso de precipitación-refrigeración montado.	47
Figura 21: Comparación de tamaño y forma entre las dos puntas del sonicador: gorda (abajo) y fina (arriba).	49
Figura 22: Configuración en modo Degas durante 15 minutos (izquierda) y vaso de precipitado lleno de mezcla con los plomos	50
Figura 23: Tanque de impresión. Fuente: elaboración propia	50
Figura 24: Observación microscópica de las capas de impresión con orientación 85° de una probeta de resina Clear	52
Figura 25: Observación microscópica de las capas de impresión con orientación 5° de una probeta 0,01GoSil.	52
Figura 26: Form Wash.....	55
Figura 27: Form Cure en funcionamiento.	56
Figura 28: Form Cure abierta. Fuente: elaboración propia	56
Figura 29: Banco de tracción	57
Figura 30: Curvas obtenidas de los ensayos de tracción	59
Figura 31: Fractura dúctil.....	59
Figura 32: Fractura frágil	59
Figura 33: Probetas de tracción normalizadas	60

Figura 34: Probetas de los ensayos de tracción llevados a cabo en el laboratorio.	
Fuente: elaboración propia	61
Figura 35: Parámetros de una probeta	62
Figura 36: Ensayo de flexión a tres puntos.....	63
Figura 37: Ensayo de flexión a cuatro puntos	64
Figura 38: Flecha de flexión durante un ensayo.	65
Figura 39: Probetas de ensayo de flexión.	66
Figura 40: Ensayo de flexión en el laboratorio.....	66
Figura 41: Probeta de ensayo de fatiga. Fuente: elaboración propia	67
Figura 42: Máquina de ensayos de fatiga.....	67
Figura 43: Observación microscópica de la fractura de la probeta 4.....	75
Figura 44: Comparación entre la resistencia a tracción obtenida con el refuerzo y la resistencia de referencia	76
Figura 45: Comparación del efecto de los silanos (0,01G izquierda y 0,01Gsil derecha..	77
Figura 46: Calorímetro de barrido diferencial	78
Figura 47: Curvas DSC de la resina (R), Resina+grafeno (R+G), Resina+óxido de grafeno (R+Go), Resina+funciones (GoxNP)	79
Figura 48: Resultados optimización tiempo en isopropanol para resina 0,01GSil.....	85
Figura 49: Probetas defectuosas debido a un paro en la impresión.....	94
Figura 50: Objetivos de Desarrollo Sostenible.	95

Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades de la Resin Clear dadas por el fabricante	70
Tabla 2: Resultados de los ensayos a tracción de la resina Clear.....	71
Tabla 3: Resultados de los ensayos a flexión de la resina Clear.....	72
Tabla 4: Comparativa entre los resultados teóricos y los obtenidos en los ensayos.....	72
Tabla 5: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01GSil.....	73
Tabla 6: Resultados de los ensayos de tracción para 0,02GSil.....	74
Tabla 7: Resultado de los ensayos de tracción para 0,05GSil	74
Tabla 8: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01G	77
Tabla 9: Resultados de los ensayos de tracción 0,05GoSil.....	77
Tabla 10: Ejemplo ilustrativo del algoritmo de Yates.....	80
Tabla 11: Resultados de los ensayos de tracción del proceso de optimización. Valores de resistencia a tracción en MPa para la resina Clear con un 0,05% de GSil).....	82
Tabla 12: Algoritmo de Yates de la optimización resina 0,05 GSil	82
Tabla 13: Coeficientes de Yates (optimización postcurado 0,05 GSil)	82
Tabla 14: Resultados de los ensayos a tracción del proceso de optimización del postcurado (Resina Clear). Valores de resistencia a tracción en MPa.	83
Tabla 15: Coeficientes de Yates (optimización postcurado Resina Clear)	84
Tabla 16: Resultados del proceso de optimización del baño en isopropanol de la resina 0,01GSil.....	85
Tabla 17: Resultados del proceso de optimización del baño en isopropanol de la resina Clear.....	86
Tabla 18: Resultado de los ensayos de tracción para 0,01G	86
Tabla 19: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01Go	86
Tabla 20: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01GSil.....	87
Tabla 21: Resultado de los ensayos de tracción para 0,01 GoSil	87
Tabla 22: Comparativa de resultados de los ensayos optimizados de tracción 0,01GX	87

Índice de ecuaciones

Ecuación 1: Cálculo de la masa de grafeno	45
Ecuación 2: Cálculo de la tensión a tracción	60
Ecuación 3: Cálculo de la deformación.....	60
Ecuación 4: Cálculo de esfuerzo a flexión	65
Ecuación 5: Calcular la media de las medidas	71
Ecuación 6: Obtención de los coeficientes de Yates	81
Ecuación 7: Mejora de la resistencia a tracción por optimización para la resina 005GSil	82
Ecuación 8: Mejora de la resina Clear mediante el proceso de optimización	84
Ecuación 9: Porcentaje de mejora de la resina reforzada	85
Ecuación 10: Porcentaje de mejora de la resina reforzada.....	87
Ecuación 11: Porcentaje de diferencia entre la resistencia de la resina reforzada y la de referencia.....	88

1. Introducción

1.1. Contexto

Actualmente, el desarrollo de nuevos materiales está en pleno auge, sobre todo en el campo de los materiales compuestos. En este sector la investigación tiene un enorme abanico de combinaciones entre distintos materiales para conseguir unos nuevos con propiedades muy específicas y que suponen prometedores avances para nuevas aplicaciones. Este importante desarrollo en este tipo de materiales se está realizando para que diversos sectores punteros como el aeroespacial, la medicina, la automoción, la construcción, la gestión de residuos o la robótica amplíen aún más su capacidad de alcance.

Por otro lado, este desarrollo no sería tan relevante si no se hubiesen producido en paralelo importantes pasos en lo que concierne a las técnicas de fabricación. En particular, la impresión 3D ha supuesto un hito en los límites de la fabricación al permitir fabricar geometrías de alta complejidad. Además, los progresos en este método de fabricación suponen que los materiales compuestos se puedan utilizar como material de impresión con lo que se obtienen geometrías, que eran complejas de fabricar con las técnicas tradicionales, hechas con materiales de propiedades inéditas.

Por tanto, este Trabajo Fin de Máster es el reflejo perfecto de cómo estas dos ramas de la ingeniería se unen para obtener nuevos espacios de investigación, desarrollo y aplicación de los materiales compuestos. El TFM se encuadra dentro de un proyecto de investigación en el ámbito de la ingeniería biomédica. En concreto, este trabajo consiste en conseguir reforzar con grafeno, o derivados de grafeno, resinas que se usan para la fabricación de andamios óseos, conocidos como *scaffolds*, mediante estereolitografía (SLA). Estos andamios estarán formados por una matriz polimérica fotocurable a la cual se añadirá grafeno y derivados de este como nanopartículas de refuerzo. En principio, el grafeno sería beneficioso porque ayudaría a frenar la propagación de las grietas en la resina cuando esta última se vea sometida a diversas exigencias mecánicas. Además, desde un punto de vista biológico, el grafeno en bajas concentraciones también debería de favorecer la regeneración celular y actuar como agente antimicrobiano.

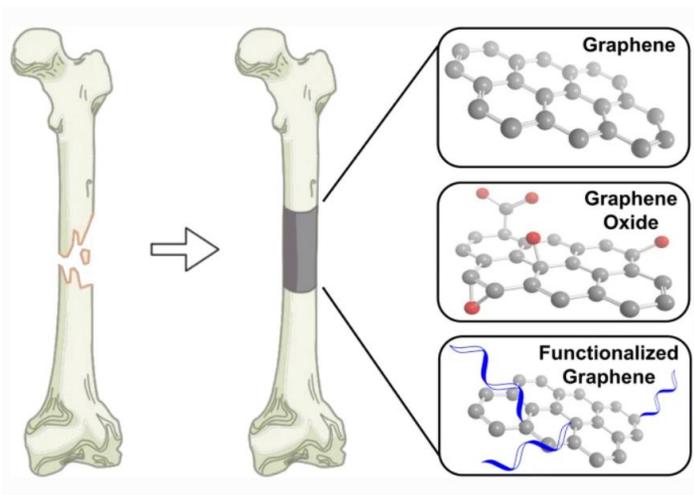


Figura 1: Representación gráfica del uso del grafeno para injertos óseos. Fuente: [1]

Sin embargo, existen un gran número de variables para la creación de este material que dificultan su fabricación. Entre estas se encuentran el tipo de grafeno escogido para reforzar la resina, la concentración óptima de nanopartículas de refuerzo, el método de dispersión de estas en la matriz, al igual que las condiciones en las que se postcura el material después de imprimir las probetas. Por lo tanto, para avanzar en la investigación, el trabajo se centrará en la identificación y explicación de las variables influyentes en la obtención del material compuesto, al igual que en la descripción de la composición, fabricación y propiedades de este en función de las distintas variables mencionadas anteriormente. Con todo esto, se pretenderá dar con el proceso óptimo para obtener un material reforzado con mejores propiedades mecánicas que el que se disponía previamente sin reforzar además de añadir otro tipo de ventajas que proporcionen una mejor solución para este tipo de aplicaciones biomecánicas.

Al estar contenido dentro de un proyecto de investigación más amplio, de varios años de duración, este trabajo no podrá abarcar la totalidad de su enorme amplitud. Por ello, se resumirán los pasos realizados y los distintos caminos de investigación que se han llevado a cabo hasta el comienzo del TFM. Por el mismo motivo, se dejarán expuestas las distintas opciones posibles para el posterior desarrollo del proyecto con el objetivo de alcanzar el resultado final.

1.2. Estado de la cuestión

Fabricar andamios óseos mediante el refuerzo de la resina con grafeno implica que en este apartado se defina lo que es un material compuesto. Además, también se describirá la evolución histórica, el contexto actual y la visión a futuro de la investigación y la utilización de los materiales compuestos con especial atención el campo de la ingeniería aplicada a la biomedicina.

1.2.1 Materiales Compuestos

a. Definición

En primer lugar, es importante conocer lo que es un material compuesto que, tal y como su nombre indica, es un material que se compone de una mezcla de proporciones variables de, al menos, dos materiales muy distintos en propiedades físicas que permanecen separados a escala macroscópica pero que su combinación en determinadas aplicaciones ofrece propiedades mucho mejores que las que proporciona cada uno de los constituyentes por separado. Existen tanto materiales compuestos naturales: la madera, el bambú o los huesos, como sintetizados por el ser humano [2].

Por lo general, son materiales que están formados por una matriz y un refuerzo. El papel de la matriz es el de mantener el material de refuerzo en su lugar y actuar de aislamiento o protección de cualquier tipo, ya sea química, mecánica o eléctrica al refuerzo. También, en función de la matriz se dividen los tres grandes grupos de materiales compuestos que son los de matriz metálica, cerámica y polimérica. En el caso de este trabajo, la resina corresponde con la matriz, ya que es el material en el que estarán dispersas las partículas de grafeno y al tratarse de un polímero se dará el caso de trabajar con un material compuesto de matriz polimérica.

Por otro lado, el refuerzo de un material compuesto se caracteriza por mejorar las propiedades de la matriz. En este caso, serán las partículas de los diversos tipos de grafeno las que ejercerán el papel de refuerzo de la resina ya que lo que se pretende es conseguir que las partículas de grafeno dispersas en la matriz mejoren las propiedades de esta. Además, estas partículas pueden añadirse en la proporción másica/volumétrica que se desea para lograr el objetivo fijado de mejora, por lo que cumplen con otra característica de los materiales de refuerzo.

b. Breve historia de los materiales compuestos [3]

Desde un primer momento el ser humano confió en los materiales compuestos como base para su desarrollo al utilizar la madera para multitud de situaciones. En efecto, este material está compuesto por una matriz de lignina reforzada con fibras de celulosa que proporciona propiedades adecuadas para la construcción de viviendas o de embarcaciones. También el adobe se usaba ya en civilizaciones ancestrales para construir casas ya que esta mezcla de arcilla con paja proporciona una combinación perfecta en cuanto a resultado, coste económico y facilidad de producción. Por todo ello, algunos de estos materiales han demostrado ser tan eficaces por el comportamiento que ofrecen y la abundancia en el entorno que aún hoy en día se usan para diversas aplicaciones.

Sin embargo, no fue hasta los siglos XVII-XIX cuando se empiezan a expandir los límites de las aplicaciones de este tipo de materiales. Por ejemplo, en 1713, aparecen las primeras referencias a la fibra de vidrio, pero no es hasta mediados del siglo siguiente cuando William Wilkinson inventa el hormigón armado o que Thomas Alva Edison utiliza filamentos de fibra de carbono para pruebas para mejorar sus bombillas. Como se muestra, son aplicaciones en diversos campos, pero también son aplicaciones puntuales tomadas sin ningún estudio o investigación fundamentado detrás que las avale.

En realidad, el verdadero auge de los materiales compuestos ocurre a lo largo del siglo XX y XXI ya que se procede a un desarrollo analítico de las propiedades físicas de estos. Un ejemplo que ilustra bien esto último es que Einstein determinó la viscosidad efectiva de un fluido con partículas esféricas en 1906. A partir de entonces el uso de estos mismos se expande, las investigaciones se multiplican y la diversificación de este tipo de materiales crece exponencialmente. El enorme avance que se produce se explica por la gran cantidad y relevancia de episodios históricos que acontecieron a lo largo del siglo pasado: las dos guerras mundiales, la carrera hacia el espacio, la revolución de los transportes o el gran desarrollo de la electrónica y medicina.

En relación con este último campo mencionado, cabe destacar los siguientes avances en la medicina que gracias al desarrollo de los materiales compuestos se han podido realizar: prótesis óseas, implantes dentales, órganos artificiales, exoesqueletos, tejidos biocompatibles. Es decir, adaptar los conocimientos y procedimientos de la ingeniería al mundo de la medicina para mejorar la detección de fallos, los tratamientos, el seguimiento del proceso de recuperación y, por último, el resultado final.

1.2.2 Ingeniería biomédica

a. Evolución de la biomedicina

La ingeniería biomédica es una subdivisión de la ingeniería que aplica diversas ramas de esta con la finalidad de solucionar problemas médicos y biológicos, incluso en el ámbito veterinario o de la robótica. La principal forma de conseguir esto es la de diseñar y fabricar productos médicos o sanitarios entre los cuales destacan las prótesis, implantes, dispositivos de diagnóstico, tejidos biocompatibles o hasta órganos artificiales.

Aunque en algunas ocasiones se baraja la posibilidad de que los egipcios usasen ya prótesis para los dedos que se han encontrado en algunas tumbas o los dibujos anatómicos de Leonardo Da Vinci, en el siglo XVI, al igual que los estudios de Luigi Galvani y Lord Kelvin sobre la conducción eléctrica sobre los organismos vivos humano, no es hasta a finales del siglo XIX o principios del XX cuando se data el verdadero inicio de la ingeniería biomédica.

En un primer momento, el desarrollo se produjo a la par que el avance en la instrumentación eléctrica y electrónica. Por ello, fue posible obtener registros de señales electroencefalográficas o electrofisiológicas que se aplicaron rápidamente en la medicina. También por entonces, Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos X que tardaron tan solo una semana en aplicarse por primera vez en la biomedicina y supuso el inicio de la imagenología.

Más adelante y desde hace unos sesenta años nacieron los biomateriales. Estos nuevos materiales se definen como cualquier elemento, ya sea natural o sintético, que interactúa con un sistema biológico con una función médica (tratamiento, reparación, reemplazo). Aunque el uso más importante de estos materiales sea la intervención médica, también ejercen otras funciones en el área de la biología como la de fomentar el crecimiento celular o la creación de biochips. Con los biomateriales surgieron conceptos como el de biocompatibilidad, que es el hecho de que el material introducido en cualquier tipo de organismo tenga una respuesta adecuada sin ser tóxico, resultar en alergias o infecciones [4].

Es muy importante mencionar que gran parte del desarrollo de los biomateriales se debe al avance paralelo en el dominio de los materiales compuestos. Cabe destacar que muchos biomateriales son naturalmente compuestos como por ejemplo los huesos o la madera, ya mencionados anteriormente. Por esto mismo se ilustra como los materiales compuestos presenten grandes ventajas naturales para su desarrollo como biomateriales. Se puede jugar con la combinación de distintos materiales para conseguir materiales compuestos porosos que favorezcan la regeneración celular, biodegradables para acabar siendo desechados por el cuerpo una vez su función haya acabado o materiales fibrosos (de fibras cortas o largas) para aumentar la resistencia. En efecto, los biocomposites pueden ser fabricados con las propiedades específicas que se necesiten para cada caso, pueden estar formados por materiales que fomenten la regeneración celular y aportan mayor resistencia con menor volumen lo que los hace idóneos para injertos, implantes, etc; por ello, ha tenido un rápido desarrollo desde sus inicios lo que, sin duda, ha ayudado a que la ingeniería biomédica se posicione actualmente como uno de los sectores punteros y con mayor potencial de cara al futuro.

b. Refuerzos óseos [5]

Los huesos son un material compuesto natural formado por una matriz orgánica mineralizada y células incorporadas. La matriz es la que se encarga de proporcionar las propiedades mecánicas del hueso ya que posee una parte orgánica y otra mineral. El compuesto orgánico está en su mayoría formado por colágeno, que ofrece la capacidad de tracción, mientras que la inorgánica contiene hidroxiapatita (fosfato cálcico), que da la resistencia frente a compresión. Gracias a las propiedades regenerativas del tejido óseo gran parte de las lesiones prescindan de cualquier aportación o ayuda externa, pero en otros muchos, que se producen por lo general en casos más graves, el hueso necesita un agente externo para corregir el defecto, como por ejemplo los refuerzos óseos.

En el caso de los refuerzos óseos, tradicionalmente se han usado autotrasplantes o autoinjertos en los casos en los que el defecto óseo era demasiado grande como para ser capaz de auto regenerarse. El tamaño crítico a partir del cual un hueso necesitaría un cuerpo externo de apoyo para regenerarse depende de varios factores como la localización del defecto en el cuerpo, la edad del paciente o la calidad del hueso cercana al defecto. Los autoinjertos consisten en retirar una parte de hueso de algún otro sitio del cuerpo del propio paciente para posicionarlo donde haga falta y arreglar la lesión. Sin embargo, estos injertos presentan ciertos problemas como la baja disponibilidad de hueso donante, la aparición de infecciones en la zona donadora o la necesidad de realizar dos cirugías. Debido a todo lo mencionado anteriormente se explica la aparición de los *scaffolds*, fabricados con todos los requisitos necesarios para satisfacer las propiedades mecánicas y biológicas requeridas. Entre estas últimas destacan la resistencia mecánica, la biodegradabilidad, la biocompatibilidad o la porosidad. Tanto el desarrollo de los materiales compuestos como la innovación en las técnicas de fabricación aditiva han permitido que se puedan satisfacer los requerimientos anteriores además adaptar y personalizar, en geometría y porosidad, el tipo de andamio necesitado en cada circunstancia.

Para fabricar estos tejidos óseos, se han usado ampliamente las matrices poliméricas ya sean naturales o sintéticas. A pesar de que el uso de las primeras ha sido ampliamente estudiado, las resinas sintéticas se han posicionado como las favoritas a la hora de su uso para este tipo de aplicaciones. Entre estas últimas destacan los poliésteres alifáticos, los policarbonatos alifáticos, los polímeros de vinilo, los poliuretanos y polímeros no biodegradables. En general todos presentan la ventaja común de poder fabricarse con las características deseadas (estructura, forma, tipo de ramificaciones en la cadena polimérica, ...) aunque su principal defecto es la baja bioactividad intrínseca que poseen o la toxicidad durante el periodo de degradación.

También es interesante mencionar que las matrices cerámicas también se están utilizando en este ámbito. Este tipo de matrices presentan algunas características como la compatibilidad mecánica, la compatibilidad superficial y la estabilidad fisicoquímica que son excelentes para su uso como implantes óseos. Sin embargo, su baja ductilidad y gran fragilidad limitan su aplicación y dificultan el proceso de fabricación. Los principales tipos de cerámica utilizados han sido el fosfato tricálcico, la hidroxiapatita (material naturalmente presente en los huesos) o cerámicas de base Ca-Si.

Actualmente, los nanomateriales se presentan como una solución para su uso en estructuras óseas al mejorar la capacidad mecánica, así como otras propiedades, como la biológica, de las matrices poliméricas. Se ha demostrado que estos nanobiomateriales incrementan el módulo de Young, la resistencia mecánica al igual que favorecen la adhesión de células o tienen un efecto antimicrobiano. Se han usado nanomateriales cerámicos, metálicos y hasta poliméricos, pero de los que se dará más información será de los nanomateriales cuya base es el carbono.

Este último tipo de nanomaterial ha demostrado ser beneficiosos para mejorar las propiedades mecánicas y biológicas de los injertos óseos. En cuanto a la parte mecánica, debido a su estructura y geometría, este tipo de materiales retrasan la difusión de las grietas de diversas formas contrarrestando las fuerzas que se producen en la matriz, desviando la propagación de la grieta o bien frenándola por la presencia de la interfaz matriz-nanopartícula. En resumen, se podría decir que las nanopartículas actúan como obstáculo requiriendo que la grieta necesite mayor energía para propagarse, es decir que la tensión ejercida en el material tendrá que ser mayor y, por tanto, la resistencia del material aumenta. Desde la perspectiva biológica, estos biomateriales promueven la regeneración celular y la osteo-conductividad, aunque su interacción con el tejido biológico depende en gran medida de su forma, composición, aglomeración y estabilidad. Por lo tanto, hay que estudiar por separado las diversas variantes de los nanomateriales base carbono para conocer las propiedades de cada uno de ellos en este campo.

En particular, este trabajo se basará en la adición de diversos tipos de grafeno a una resina acrílica para estudiar las posibles mejoras mecánicas que se deberían observar. Se usarán el grafeno el óxido de grafeno y grafeno silanizado, cuyas principales distinciones se tratarán en la descripción de los materiales del protocolo experimental, aunque, a grandes rasgos pueda decirse que la diferencia se basa en la presencia y características de los grupos de anclaje. Además, se estudiará el efecto de un tratamiento de silanización para los dos tipos de nanocargas. En este tratamiento, se anclan silanos a la superficie para favorecer la dispersión en la matriz. El objetivo de probar con todas estas variantes es el de conseguir un material compuesto en el que el grafeno esté presente en nanopartículas maximizando su dispersión, evitando la formación de aglomerados y minimizando su efecto en la polimerización de la resina para mejorar las propiedades mecánicas.



Figura 2: Probetas de fatiga con distintas concentraciones de grafeno silanizado (0,05% derecha y 0,01% izquierda).
Fuente: elaboración propia

1.2.3. Fabricación aditiva

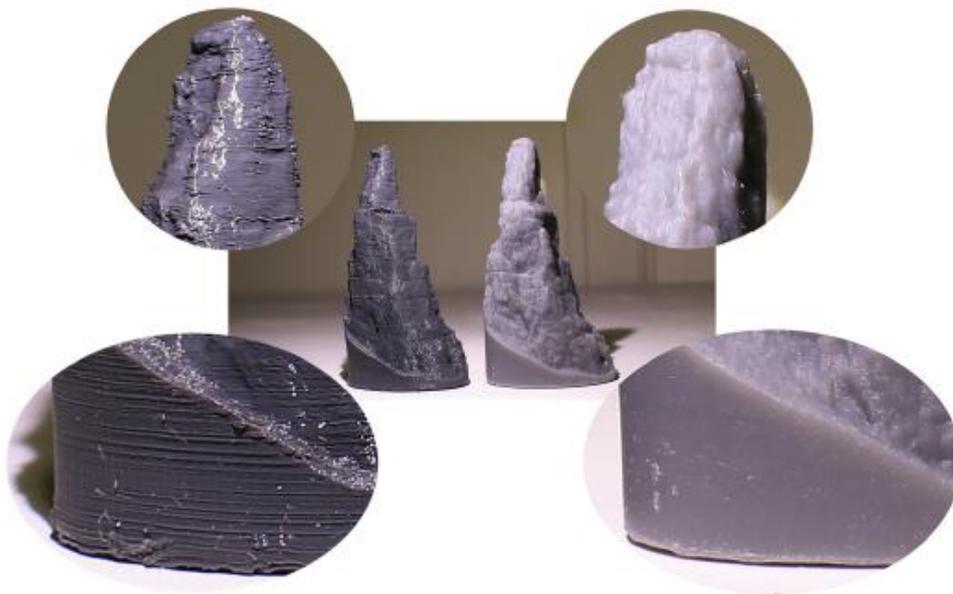
a. Evolución

La impresión tridimensional (impresión 3D) se basa en la fabricación de un objeto basado en la superposición de capas de material de impresión ya sea del mismo o diversos materiales. Este tipo de fabricación se conoce como fabricación aditiva ya que, al contrario de las técnicas de sustracción que generan el objeto a partir de eliminar el material sobrante, se añade material en los puntos deseados para conseguir el objeto final. Esta técnica de impresión utiliza unos equipos apropiados y adaptados al método de impresión 3D que se vaya a emplear e imprimen a partir de un software que se encarga de traducir las coordenadas de cada uno de los puntos del objeto a un lenguaje de programación que la impresora es capaz de leer y procesar para imprimir. Una gran ventaja de este tipo de impresión es el de obtener directamente el objeto que se ha diseñado en un CAD, es decir pasar de lo virtual a lo tangible. Sin embargo, una gran desventaja es el tiempo que requieren para imprimir por lo que el lote de objetos deseados tiene que ajustarse a esta limitación. Las grandes variables para tener en cuenta para el uso de esta versión de la fabricación aditiva son la resolución y precisión de impresión, así como la repetibilidad del proceso y la posibilidad de trabajar con diversos materiales.

La impresión 3D, término inventado por el profesor Emanuel Sachs del MIT, es muy reciente en la historia de la producción y fabricación. No fue hasta 1976 cuando se desarrollaron los primeros equipos de fabricación aditiva. Aunque hoy en día la tecnología de impresión más expandida (mundo aficionado) sea el modelado por deposición fundida, existen muchas otras tecnologías como la impresión por inyección, la impresión con hielo o la fotopolimerización. En cuanto a esta última tecnología, fue en 1981, cuando Hideo Kodama, procedente de un Instituto Municipal de

Investigaciones Industriales en Nagoya, sacó a la luz dos procesos de fabricación aditiva que consistían en foto-endurecer un polímero en el que el área de exposición se controlaba mediante un patrón de máscaras. Este evento se considera como el principio de la impresión 3D por fotopolimerización. Sin embargo, fue tres años más tarde cuando se patentó el primer proceso de estereolitografía ya que fue Chuck Hull que diseñó el formato del archivo STL (STereolItography) y marcó el inicio de su implementación comercial.

Este método de impresión 3D se está convirtiendo en una técnica de fabricación aditiva cada vez más usada en distintos campos de la ingeniería y para determinadas aplicaciones de fabricación rápidas y baratas. Las mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales usados para imprimir mediante esta técnica han aumentado su versatilidad hasta el punto de poderse usar para aplicaciones con un alto requerimiento mecánico. De hecho, anteriormente, debido al coste de la resina, su disponibilidad y baja durabilidad este método de impresión no suscitó tanto interés como su competidor más directo, el modelado por filamento fundido (FDM). Sin embargo, hoy en día, la estereolitografía ofrece mayor estabilidad dimensional y calidad que su competidor más próximo. Por ejemplo, a continuación de lo mencionado anteriormente, la sección elíptica del filamento de impresión de la FDM hace que la superficie las piezas impresas no quede homogénea, tal y como se aprecia en la figura siguiente. Actualmente, la estereolitografía ofrece adicionalmente las siguientes ventajas: acabado superficial, tiempo de impresión, facilidad y comodidad de uso. [6]



*Figura 3: Comparación acabado superficial entre FDM (izquierda) y SLA (derecha) para un mismo espesor de capa.
Fuente: [6]*

Al tratarse de una técnica de fabricación aditiva, las piezas se fabrican por capas mediante la polimerización selectiva de una resina. Este mecanismo se controla electrónicamente por un láser que incide en los puntos deseados para fotocurar la resina e ir dando, ciclo tras ciclo de impresión la forma a la pieza. Como se observa en la siguiente figura, la pieza impresa se ubica en la plataforma móvil que sube y baja por

cada ciclo, mientras que la resina, o cualquier otro material de impresión fotocurable, se almacena en el tanque. Por este motivo, lo más normal es que las piezas se impriman del revés, es decir que lo que corresponde con la parte inferior de la pieza se encuentra pegado a la plataforma móvil. Además, esta impresión del revés ofrece un mayor control sobre el proceso de polimerización y customización. Esta disposición limita también el volumen de resina necesaria para imprimir ya que solo se necesita que la pieza se sumerja un par de centímetros en el tanque de resina. Un defecto de este tipo de funcionamiento es la necesidad de subir por completo la plataforma en cada ciclo de impresión, proceso que consume gran cantidad de tiempo y alarga el proceso de fabricación. [6]

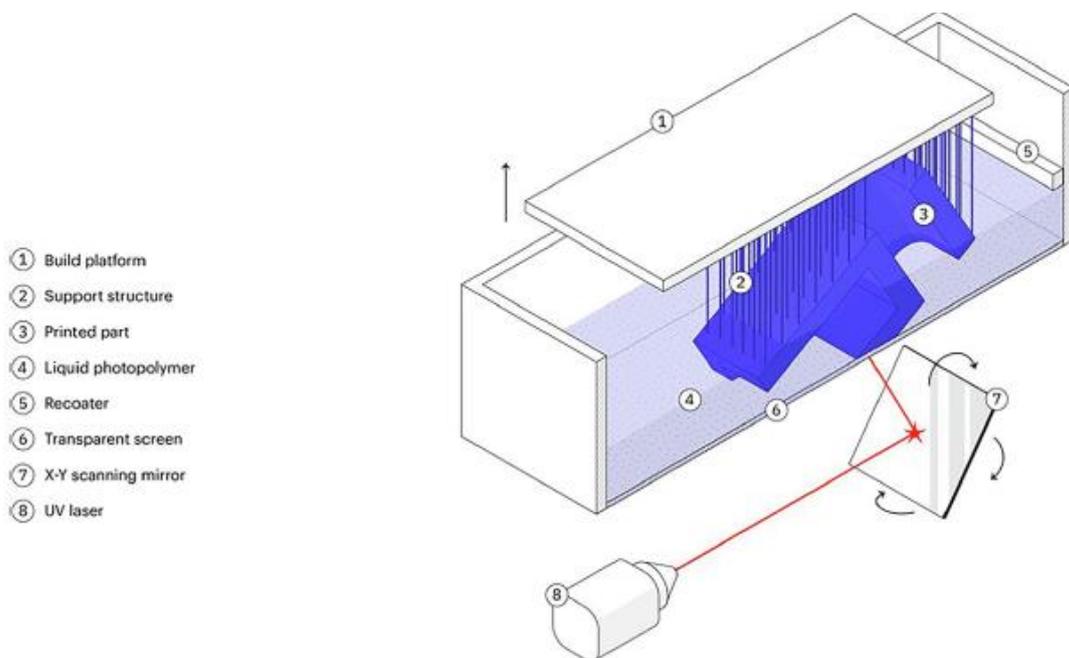


Figura 4: Esquema de funcionamiento de la técnica de impresión 3D por estereolitografía. Fuente: [6]

Al igual que la impresión por FDM, la estereolitografía consiste en una tecnología de impresión que requiere calentar el entorno de impresión. En consecuencia, aparecen problemas de compresión térmica que puede provocar que las piezas se deformen durante la impresión. En este caso, el riesgo está más limitado durante la propia impresión y está mayormente presente en el proceso de postcurado. Para evitar este fenómeno, algunos softwares de corte que tienen en cuenta estos parámetros y ajustan las variables para conseguir una retracción térmica controlada y uniforme. [6]

Un paso fundamental que hay que tener en cuenta a la hora de decantarse por este proceso de impresión 3D es el de curado. Esta tecnología precisa de sucesivos pasos de postcurado que se describen en apartados siguientes para limpiar la resina sobrante y pegada a las piezas impresas, pero también para favorecer la polimerización total de la resina ya que durante la impresión la resina solo polimeriza parcialmente. Este último paso es imprescindible para mejorar las propiedades mecánicas de las piezas, que son muy bajas después de la impresión, y hacerlas resistentes frente a exigencias mecánicas. Además, en gran número de casos, será necesario eliminar el material de sujeción lo que

requerirá, en función del uso, de un tratamiento superficial para posibles imperfecciones.[6]

Estas imperfecciones también se dan en el caso de imprimir piezas con superficies inclinadas donde aparece el denominado perfil de escalera. Para minimizar este efecto en la pieza final es muy importante escoger adecuadamente el espesor de capa (a menor espesor de capa menor escalonamiento del perfil de las superficies inclinadas) teniendo en cuenta el factor tiempo, energía y estabilidad dimensional deseada. Respecto a esta variable, esta técnica de impresión presenta una gran ventaja respecto la tecnología FDM ya que el tiempo de impresión de una capa con esta técnica es mayor que el requerido por la estereolitografía. Por ello, para una impresión equivalente, el método mediante estereolitografía es de menor duración si se imprime con el mismo espesor de capa. [6]

La cohesión entre capas se supone que es mejor ya que las capas se van añadiendo mediante el mismo proceso de curado que debería de impedir el discernimiento físico de las capas de impresión. En la realidad, esto es relativamente cierto ya que, al tacto esto sí se cumple, pero a simple vista sí que se observan las diferentes capas de impresión. Contrariamente a las tecnologías FDM o SLS, en este caso no se deberían de formar discontinuidades o huecos de aire entre capas que proporciona un mayor control sobre la geometría y otras características. Como es de esperar, y en concordancia con lo explicado en el apartado de la fractura mecánica, evitar que se generen discontinuidades en las piezas impresas proporciona una mayor resistencia frente a exigencias mecánicas en ensayos de fatiga. Por último, esta técnica de impresión era antiguamente catalogada como un método de impresión que propiedades anisotrópicas a las piezas que se fabricaban, aunque en artículos más recientes, y seguramente debido a las mejoras técnicas de los equipos de impresión y de la precisión en la configuración de los parámetros del proceso, se cataloga mayoritariamente como isotrópica. [6]



Figura 5: Impresión de probetas de fatiga finalizada. Fuente: elaboración propia

El rápido desarrollo de las técnicas de impresión tanto en precisión como en tiempo de impresión de la mano de la diversificación de estas mismas técnicas y de los materiales utilizados para imprimir en 3D, han hecho posible que su uso sea esencial en sectores donde la personalización, las formas geométricas complejas, la estabilidad dimensional o, entre otras muchas cosas, el acabado superficial del producto fabricado sean fundamentales para su aplicación y comercialización. En el futuro, el desarrollo de esta técnica de fabricación está garantizado, de hecho, se plantea incluso fabricar comida mediante técnicas de impresión 3D o crear órganos con células utilizando también este tipo de impresión.

b. Impresión 3D en la ingeniería biomédica [7]

La impresión 3D tiene un amplio uso en el ámbito de la medicina ya que ha facilitado la creación de prótesis, modelos anatómicos y hasta tejido u órganos personalizados entre otras muchas cosas. Por ejemplo, sirve para la fabricación de modelos 3D de los distintos componentes del cuerpo humano con fines educativos para estudiantes de medicina, médicos, pacientes, cirujanos, ... que pueden resultar de gran utilidad para casos en los que la necesidad de ejemplos gráficos sea imprescindible u ocasiones en los que se estudie una intervención quirúrgica delicada. En algunos casos, se ha impreso las partes del cuerpo que tenían que ser intervenidas para tener un prototipado tangible de la zona con el fin de ofrecer mejor capacidad de preparación, diagnóstico y tratamiento. Como resultado, es una realidad que se estén realizando implantes customizados de cadera o rodilla, al igual que de injertos óseos. Aunque de menor trascendencia, la impresión 3D ha agrandado los límites de la cirugía estética hasta un grado de personalización inimaginable.

El uso cada vez más extendido de las técnicas de impresión 3D en este sector ha provocado que se llegue a hablar de bioimpresión. Este término engloba el conjunto de desarrollos y usos de estrategias enfocadas a la reparación y reemplazo de órganos, tejido o células defectuosos, enfermos o deficientes mediante la ingeniería de tejido, órganos artificiales o bioartificiales, trasplantes de células, etc. Con el fin de lograr estos objetivos se ha optado, por lo general, por usar polímeros naturales o sintéticos para fabricar andamios ya que demuestran ser los más aptos para cumplir con sus funciones. Estas funciones son principalmente: mantener la estructura 3D del injerto, que sea biocompatible, que favorezca el crecimiento celular, que mantenga las propiedades mecánicas a lo largo de su ciclo de vida o que sea biodegradable en el caso dado.

Por un lado, los polímeros naturales aseguran un menor rechazo al cuerpo ajeno debido a su proximidad con la matriz extracelular humana y su bioactividad inherente. Por el otro, los materiales sintéticos pueden escogerse y diseñarse en función de las propiedades físicas requeridas, pero hay que vigilar los problemas de compatibilidad biológica, las pérdidas de propiedades mecánicas a lo largo del ciclo de vida o la toxicidad al degradarse. El uso de este tipo de materiales implica que la tecnología de impresión 3D más utilizada actualmente sea la estereolitografía para estos casos.

Hay que tener también en cuenta que todo lo anterior ha sido posible gracias a la importante ayuda del escaneo en 3D. Esta tecnología de ingeniería inversa sirve para poder obtener un modelo CAD del objeto que se desea imprimir de forma rápida. No hay que olvidar que, a pesar de la gran cantidad de aspectos positivos que ofrece la aplicación de la impresión tridimensional en este campo de la ingeniería, el tiempo de impresión sigue siendo una barrera clave que impide que esta tecnología sea aplicable en casos de urgencia. Por otro lado, el tamaño del objeto a imprimir también puede resultar un impedimento en el caso de que se necesite piezas de grandes dimensiones, ya que las impresoras 3D siguen limitadas en este aspecto. Además, si contamos con el coste de los equipos, de los materiales, del personal trabajando, del tiempo de impresión, del postratamiento y de la aplicación, el total resulta ser muy costoso.

c. Bioimpresión 3D [8]

La bioimpresión 3D, es un campo relativamente nuevo de la fabricación aditiva, de rápido desarrollo técnico y económico, que consiste en la adición de células u otro tipo de estructura biológica viva a las piezas impresas, ya sea durante o después de la impresión, para un uso medicinal o experimental. Una definición más técnica sería la del uso de programas de fabricación asistida por ordenador (CAD, CURA, Programas de corte, etc.) para modelar y ensamblar materiales vivos y no vivos con una organización 2D o 3D con el fin de producir estructuras de bioingeniería que sirvan en medicina regenerativa, farmacocinética y estudios primarios de biología celular básica. A pesar de contar con numerosas prácticas que han demostrado tener muy buenas prestaciones médicas como los implantes, prótesis y trasplantes, o experimentales como el cultivo celular, los ensayos in-vivo e in-vitro, el potencial que tiene bioimpresión 3D rompe con todos los estándares.



Figura 6: Implantes de cráneo y pelvis. Fuente:[8]



Figura 7: Resultado final de la bioimpresión 3D de una oreja. Fuente:[8]

c.1. Tinta biomaterial vs. Biotinta

Es importante saber que el objetivo de la investigación es la de encontrar un material apto para usos biomédico, es decir un biomaterial. Desde el punto de vista de la bioimpresión 3D, esta resina reforzada correspondería una tinta biomaterial. Esto consiste en la impresión de la pieza deseada con un material biocompatible al que se le añaden células después de la impresión. Es decir, que existen dos procesos separados: el de impresión y el de la adhesión de células. En realidad, es exactamente lo que se pretende ya que se imprimirían unos andamios en un material biocompatible para que una vez implantado, este actúe como soporte y las células crezcan sobre él. Entre las ventajas de usar tintas biomateriales están la de conocer las propiedades mecánicas del material y los parámetros de impresión que se necesitan para fabricar las estructuras deseadas, pero sobre todo la de no tener que asegurar la viabilidad celular durante la impresión y que el contacto entre la tinta y la célula se produzca en un entorno favorable y natural para las células.

También cabe mencionar que existe lo que más intuitivamente se nos viene a la cabeza cuando se habla de bioimpresión y se conoce como biotinta, que es la impresión directa de la estructura deseada con las células haciendo parte de la tinta, que por lo general se compone de una mezcla de hidrogel y células. Contrariamente al caso anterior, es esencial conocer las condiciones de impresión (temperatura, presiones aplicadas, ...) a las que se verán sometidas las células durante el proceso para asegurar su viabilidad.

c.2. Aplicaciones de la Bioimpresión 3D

El avance la bioimpresión 3D proporcionaría una personalización sin precedentes de las necesidades médicas de los pacientes que lo necesitaran, por ejemplo, para tratamientos cancerígenos se podría practicar una biopsia del tejido para poder replicarlo varias veces mediante bioimpresión 3D y poder dar con el mejor tratamiento posible y conocer su verdadero alcance (obsérvese figura siguiente). Este nivel de adaptación abriría también la puerta al trasplante de órganos fabricados por células propias, es decir que desaparecería la necesidad de tener un donante de órganos compatible ya que cada individuo podría convertirse en auto donante.

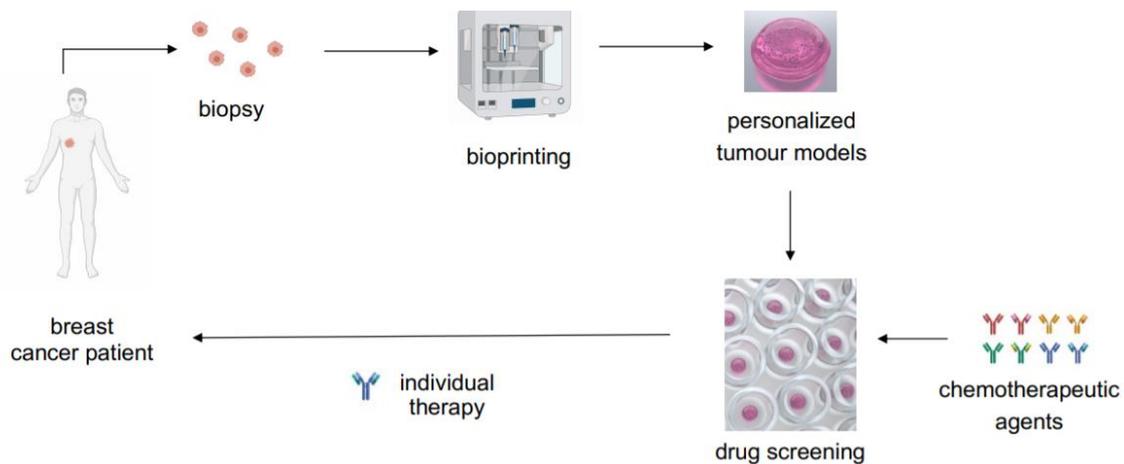


Figura 8: Posible personalización de un tratamiento cancerígeno. Fuente:[8]

Desde el punto de vista de trasplantes o injertos, que es el aspecto más interesante de cara a este proyecto ya que el objetivo final es el de fabricar andamios óseos para fortalecer los huesos debilitados por la osteoporosis, esta nueva rama de la fabricación aditiva aporta grandes ventajas. Es posible, gracias a la ayuda de la ingeniería inversa fabricar tejidos biológicos, óseos, cartílagos cuya forma se adapta a la perfección a la deseada. De esta forma se han solventado importantes problemas de la biocompatibilidad (como la citotoxicidad, genotoxicidad o hemocompatibilidad) entre un material ajeno al cuerpo y las propias células, también se minimizan los problemas de degradación u oxidación de los materiales introducidos, e incluso se mejora en gran medida la capacidad de adaptación del implante a las formas cambiantes del cuerpo humano ya sea por postura, crecimiento o actividad.

En el caso de los andamios óseos que se están fabricando, las tres ventajas mencionadas anteriormente aplicarían a la perfección demostrando así las mejoras y comodidades a nivel de salud y bienestar que este avance supondría. Como ya se ha explicado de antemano, añadir grafeno a una resina biocompatible supondría fomentar el crecimiento de las células y confirmaría que los problemas de biocompatibilidad estarían solventados. Respecto a la degradación del material, la resina que se usa es una resina biodegradable y, por otro lado, el grafeno será una fuente de crecimiento para los huesos aunque su eliminación sería difícil, de ahí las pequeñas concentraciones usadas. Por último, el biomaterial usado, al convertirse progresivamente en parte del hueso, no será visto como el cuerpo como un agente externo y la forma del implante podrá irse adaptando al crecimiento del hueso.

Una aplicación adicional de gran relevancia para los avances experimentales es que la bioimpresión 3D permite el ensanchamiento de los límites de la investigación ya que se podrá trabajar con sistemas biológicos con características humanas auténticas. Esto supondría un cambio de paradigma ya que actualmente los ensayos preclínicos o investigaciones de laboratorio pueden ejecutarse de dos formas. Estas son los ensayos con animales (invivo), que al final son ensayos con cuerpos que no tienen la misma respuesta frente a que el organismo humano, o ensayos invitro con células humanas pero en dos dimensiones, que no es equivalente a un conjunto biológico (órgano, huesos, músculos, ...)

c.3. Límites y desafíos

A pesar del enorme progreso que se ha realizado desde sus recientes inicios, los límites del desarrollo de la bioimpresión 3D son múltiples. En primer lugar, el gran desafío permanente de este sector es alcanzar el equilibrio de los materiales usados entre biocompatibilidad y calidad de impresión, tal y como se muestra en la siguiente gráfica. En cuanto a la primera de estas características, hay que asegurarse de que el material al que se le añaden las células (ya se antes, durante o después de la impresión) permita la adhesión de estas para permitir que estas crean, mediante su viabilidad y posterior proliferación, un conjunto biológico funcional. En cuanto a la impresión, es imprescindible que el biomaterial, sujeto a una serie de características, pueda ser impreso de forma que el resultado sea el deseado para una aplicación dada. Por ejemplo, en el caso de este trabajo, se han tenido que encontrar soluciones y adaptar los parámetros para poder imprimir las probetas negras por el grafeno ya que este proporciona propiedades beneficiosas sobre el comportamiento mecánico de la resina y el crecimiento celular. Esto último es, por tanto, una imagen clara de cómo se tiene que jugar con las distintas variables para poder satisfacer ambos criterios.

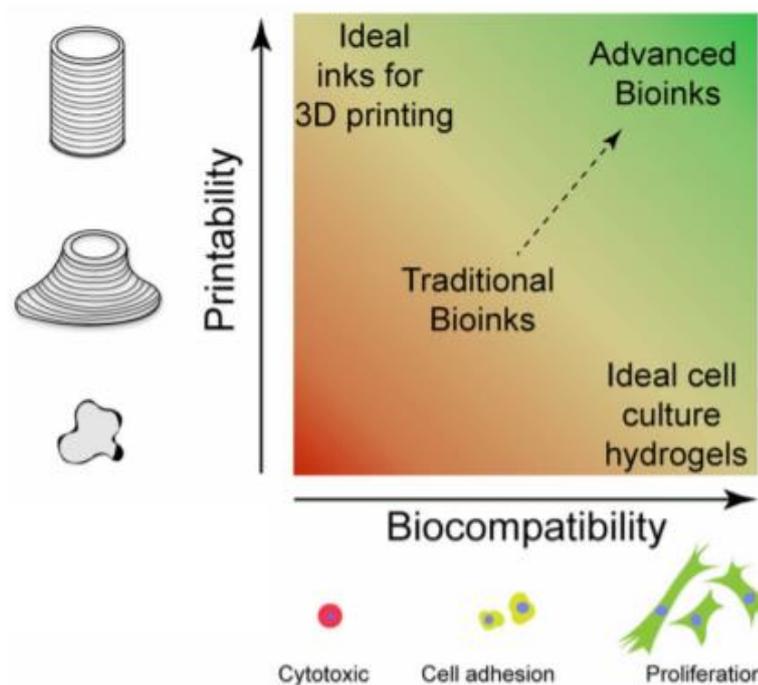


Figura 9: Relación Biocompatibilidad-Impresión. Fuente:[8]

Otros de los límites de la bioimpresión 3D son la combinación tanto de técnicas de impresión como de materiales de impresión. Sigue siendo difícil recurrir a distintas variedades de impresión para fabricar un objeto. Al tener cada tipo de impresión una serie de materiales asociados con los que es más adecuado imprimir, resulta en que la mezcla de materiales para una misma impresión también está limitada. Entonces, en el caso de necesitar varios materiales y diversas técnicas de impresión para fabricar el conjunto biológico deseado se necesitaría imprimir por partes para después juntarlas. Esto aumenta el tiempo de fabricación pero también implica un riesgo mayor en cuanto a la viabilidad de las células. Por todo esto se infiere que industrializar la fabricación mediante bioimpresión 3D sigue siendo una tarea complicada de realizar a corto plazo.

1.3. Motivación

Una vez expuestos los dos apartados anteriores, puede entenderse perfectamente que la motivación de este proyecto sea la de trabajar en un sector puntero de alta innovación tecnológica que ayuda a mejorar la salud y calidad de vida de las personas. En efecto, este trabajo de investigación se basa en el desarrollo de nuevos materiales compuestos para tratamientos biomédicos cuya aplicación será la de implantar andamios óseos que tengan mejores propiedades tanto ingenieriles como biológicas. La búsqueda de este equilibrio entre ingeniería y biología por parte de la ingeniería biomédica supone un gran desafío.

Por otro lado, resulta emocionante como materiales tan versátiles y expandidos como las resinas comerciales son aún el objeto de desarrollo para nuevos campos de investigación. En la ingeniería biomédica las resinas biodegradables y biocompatibles se ven obligadas a ir ganando terreno poco a poco, por lo que la investigación respecto a sus propiedades mecánicas, biológicas o compatibilidad con posibles materiales de refuerzo quedan aún por descubrir.

El grafeno, como ya se ha mencionado brevemente de antemano, es también sin duda uno de los materiales con mayor eco en el ámbito del desarrollo industrial ya que su aplicación a mayor escala es relativamente reciente y se desconoce el alcance real que este material puede llegar a tener. Las propiedades mecánicas del grafeno, su interacción con otros materiales, su toxicidad, sus propiedades antimicrobianas, sus propiedades regenerativas, sus posibles cualidades anticancerígenas y otras muchas propiedades interesantes para su aplicación en el ámbito de la ingeniería biomédica siguen pendientes de caracterizar y conocer. Por ello, este trabajo tiene también como objetivo ayudar en la medida que sea posible en el conocimiento e implantación de este material en el uso biomédico.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la ingeniería biomédica es una subárea de la ingeniería en la que se utilizan gran cantidad de ramas de la ingeniería tal y como la mecánica, eléctrica, electrónica o química. Es un sector que ha experimentado un enorme desarrollo en un relativamente breve periodo de tiempo y para el cual las perspectivas a futuro son esperanzadoras con la implantación de los materiales inteligentes y de la robótica. Además, las nuevas técnicas de fabricación como la impresión 3D multiplican si cabe aún más este abanico de posibilidades.

Todo lo mencionado anteriormente resulta aún más motivante si se percibe como un proceso completo de ingeniería: concepción, fabricación y aplicación. Aunque de momento sea a pequeña escala en este proyecto se parte de dos materiales en bruto para someterlos a un proceso de ingeniería química y posterior fabricación. Una vez esto realizado se procede a los ensayos y evaluación de resultados. Esta dinámica es la típica de un desarrollo ingenieril completo por lo que abarca un gran espectro de modernas técnicas de fabricación, procesos de ingeniería química, ensayos mecánicos e ingeniería inversa.

Por último y desde un punto de vista más personal, existe una motivación respecto a la posibilidad de tener una carrera profesional dentro del campo de la ingeniería biomédica. Aplicar muchos recursos de la ingeniería con una perspectiva sanitaria se está perfilando como un factor clave por múltiples razones como el contexto actual de pandemia que se está produciendo a escala mundial o por la necesidad de seguir ampliando los límites de la mejora de cuidados y calidad de vida de las personas. Además, este tipo de ingeniería adaptada a resolver los problemas médicos y biológicos obliga a aplicar una cantidad enorme de conocimientos en ramas de la ingeniería mecánica, química, eléctrica y, por supuesto, electrónica con lo que se ajusta a la perfección con el gran abanico de conocimientos y competencias que un ingeniero industrial debería tener.

1.4. Objetivos del proyecto

El objetivo global del trabajo es:

Conseguir mejorar las propiedades mecánicas de la resina con el refuerzo de grafeno.

Para alcanzar este objetivo, se puede inferir que los objetivos parciales de este proyecto abarcan tanto las características de la mezcla de los componentes del material, la impresión de las geometrías deseadas y la obtención de resultados de los ensayos mecánicos. Desde un punto de vista de la técnica de mezcla del refuerzo con la matriz se espera conseguir:

- Objetivo parcial 1: Estudiar el mejor método de dispersión del grafeno en la resina en nanopartículas.
- Objetivo parcial 2: Encontrar el derivado de grafeno que mejor dispersión ofrece en la resina

Para la parte relacionada con la impresión 3D, se espera:

- Objetivo parcial 3: Usar un método de fabricación viable, preciso y sin fallos mediante tecnología de impresión 3D para este nuevo material compuesto

En relación con el tratamiento de postcurado se pretende conseguir:

- Objetivo parcial 4: Optimizar el proceso de postcurado para el nuevo material compuesto para conseguir las mejoras deseadas

2. Metodología de trabajo

La metodología de trabajo aplicada para el proyecto es la típica forma de proceder en el campo de la investigación, es decir un proceso iterativo basado en la técnica de ensayo-error para conseguir dar con el resultado deseado. Esta forma de trabajar es la única posible para evaluar cómo afectan el gran número de variables existentes a lo largo de las distintas etapas del proceso en el resultado final. Estas etapas no son excesivamente complejas, pero sí requieren de una buena organización tanto del tiempo como de recursos y de pautas, que además de precisas, se dividen en muchos pasos intermedios para ejecutar en un determinado orden.

El proceso global de trabajo se divide en cinco partes principales:

- La primera corresponde con el trabajo en el laboratorio tanto para la fabricación de los distintos componentes del material compuesto (derivados del grafeno) como para la fabricación del material reforzado utilizando los componentes de la etapa anterior.
- Una vez el material compuesto fabricado se procede con la impresión 3D de las probetas a ensayar que supone la etapa más larga de todo el proceso ya que las impresiones pueden tardar hasta doce horas.
- Acto seguido, se continua con el postcurado de la impresión que sirve para eliminar la resina líquida adherida sobre la superficie de las probetas impresas y fomentar la fotopolimerización de la resina en unas condiciones determinadas de temperatura y radiación UV.
- Una vez la etapa anterior terminada, se prosigue con la realización de los ensayos mecánicos: tracción, flexión y fatiga.
- La quinta y última fase del proceso consiste en la evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos anteriores mediante la comparación numérica y, en algunos casos, la inspección visual de la fractura en el microscopio. Con todo esto, se establecen las nuevas variables que hay que corregir, añadir o descartar en la investigación y se vuelve a iniciar todo el proceso descrito teniendo en cuenta estas novedades.

Por tanto, se trata de un proceso muy secuenciado en el que es importante tener en cuenta la duración y orden de procesos para la organización del trabajo. Todo lo mencionado previamente puede resumirse con el siguiente organigrama.

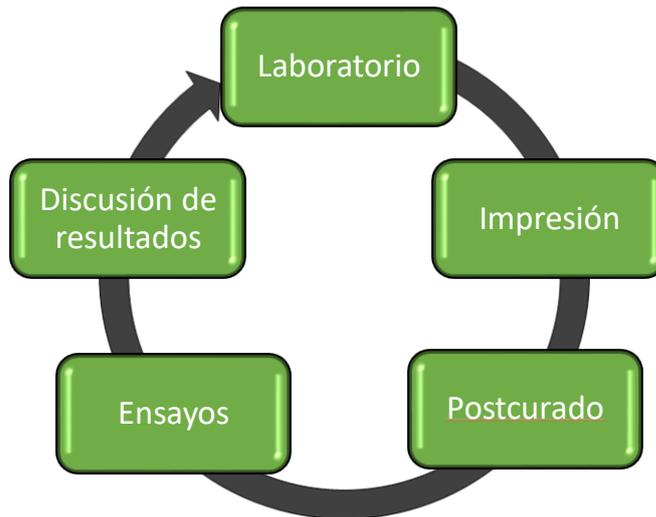


Figura 10: Organigrama de la metodología de trabajo seguida

Cada uno de los estados del gráfico anterior tienen un apartado propio a continuación en los que se detallará al máximo cada una de las subetapas que los componen. Esto es necesario debido a la gran cantidad de parámetros que hay que controlar y el gran número de pasos que existen.

Desde un punto de vista más global, el siguiente gráfico de Gantt resume como se han repartido las tareas a lo largo de todo el periodo de ejecución del trabajo, es decir el curso académico 2020-2021. Tanto en los periodos de fabricación y ensayos de las mezclas, como en el de optimización de los parámetros de postcurado, se ha utilizado la metodología explicada anteriormente. De esta forma se intentaban conocer los fallos o errores cometidos para no repetirlos e ir ajustando parámetros para acercarse a los objetivos finales.

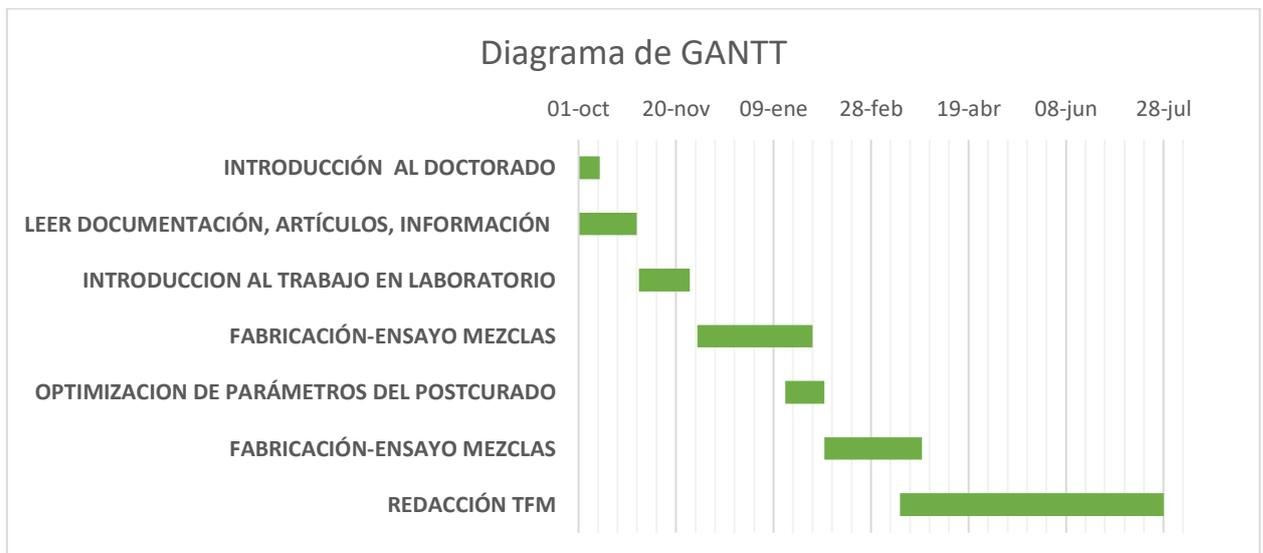


Figura 11: Distribución del trabajo a lo largo del proyecto

Como es de esperar, durante el primer mes y medio de trabajo se realizaron una serie de tareas de tipo formativo para cumplir con dos funciones: saber de que trataba el proyecto y conocer en qué punto estaba de la investigación. Tal y como resume la tabla, el proceso de documentación fue muy importante para contextualizar el tema del

proyecto, saber que artículos habían servido de base para llevar la investigación al estado en el que se encontraba y empezar a acumular bibliografía de cara a la redacción de este trabajo. Esta etapa más teórica es necesaria de cara a entender los procesos de ingeniería química que se llevaban a cabo en el laboratorio.

Antes de elaborar las mezclas y proceder con los ensayos que sí se utilizarían para el proyecto, fueron necesarias unas semanas para conocer como era el protocolo experimental o como se pueden solventar las dificultades que pueden surgir a lo largo del proceso, al igual que para familiarizarse con el uso e instrucciones de los aparatos que se usan. A continuación, llegó el momento de meterse de lleno en la parte experimental pasando un gran número de horas en los laboratorios para elaborar el material compuesto de impresión y ensayar las probetas fabricadas además de comparar resultados y establecer las pautas posteriores de desarrollo.

En función de los resultados obtenidos, se pasó a los sucesivos procesos de optimización de un par de parámetros del proceso de postcurado, que es donde se estimó que surgían las causas para no mejorar las prestaciones de la resina con el grafeno respecto a la resina sin ningún añadido. Se llevó a cabo la optimización rápidamente para pasar a los ensayos con las probetas y compararlo con las prestaciones de la resina. En total, el proceso de optimización y los posteriores ensayos de probetas con las variables optimizadas se prolongaron aproximadamente durante un par de meses.

Cabe destacar el importante proceso de aprendizaje que es necesario para ejecutar los distintos pasos previamente descritos. La manipulación experimental tiene que hacerse de forma organizada, siguiendo unos protocolos marcados con el fin de conseguir el resultado final. En efecto, este tipo de trabajo conlleva el uso de materiales, que en ocasiones no son fáciles ni baratos de conseguir, pero también una serie de recursos que cuestan dinero. Por esto, la formación tanto teórica como experimental es imprescindible para minimizar la ocurrencia de fallos humanos en las sucesivas etapas y tener conocimiento absoluto sobre lo que se está haciendo en cada momento.

Es interesante mencionar esto ya que existen otras facetas de la ingeniería, como el caso de la simulación o programación, en la que el fallo puede corregirse posteriormente hasta llegar al resultado deseado, es decir que sería un fallo en el ámbito virtual que no conlleva una serie de factores. Sin embargo, en este caso, un error no detectado a tiempo genera desechos de material, tiempo y gran número de recursos, llegando incluso a elaboración de hipótesis falsas o interpretaciones erróneas que entorpecen el avance en la dirección correcta.

3. Procedimiento experimental

En este apartado se pretende describir los recursos utilizados para fabricar la mezcla del material compuesto, al igual que ilustrar el metódico procedimiento de trabajo en el laboratorio. Como ya se menciona anteriormente, los materiales mezclados son resina y grafeno en proporciones variables para observar el efecto de la variación de cantidad de nanomateriales. Cabe destacar que el tiempo de trabajo en el laboratorio constituye una gran parte del total del tiempo dedicado al conjunto de la parte experimental.

Como se describirá a continuación, este proceso tiene que ejecutarse siguiendo un protocolo precisamente secuenciado para el cual las cantidades de material, los tiempos de las etapas y el tipo de recursos utilizados son de gran relevancia. Por todo esto, que la sesión de trabajo puede extenderse más de cinco horas en el caso de que surja algún imprevisto o tenga que repetirse algún proceso. Cabe reiterar la importancia de llevar los equipos de protección adecuados para preservar la seguridad e integridad individual y de todos los trabajadores. Para ello, el uso de la bata, mascarilla, guantes, gafas y ropa que cubra la piel para el seguimiento de este protocolo es altamente recomendable.

3.2. Preparación Mezcla

A continuación, se detalla el protocolo experimental que hay que seguir para conseguir la mezcla del material compuesto, aunque, de antemano, se listarán los medios usados para ello. De este modo, la posterior explicación de los pasos a ejecutar es más fácil de seguir. Antes de pasar a la enumeración y descripción del instrumental utilizado para el protocolo hay que mencionar que para algunos casos es necesario unos procesos de ingeniería química previos. Por ejemplo, para el caso de los nanomateriales silanizados, se requieren una serie de procesos, utensilios y etapas que ya se han descrito a grandes rasgos en un apartado anterior, pero no se mencionarán de forma más detallada en este apartado ya que queda fuera del alcance de este documento.

3.2.3. *Materiales*

En este apartado se enumeran los materiales que se mezclan para fabricar el nuevo material reforzado, y alguna referencia a las cantidades usadas de estos, aunque esta característica será detallada en el apartado del protocolo experimental. La lista es la siguiente:

- **Metil Metacrilato (MMA)**: Es una sustancia química tóxica e inflamable ($C_5H_8O_2$) que, a temperatura ambiente, se presenta en estado líquido y con aspecto incoloro. Su aplicación industrial se debe especialmente a que se obtiene el polimetilmetacrilato (PMMA) mediante su polimerización. Por ello, se puede usar en este proceso de investigación, ya que polimeriza como la resina utilizada en la matriz del material compuesto ni tampoco produce algún tipo de efecto adverso (reacción química, toxicidad, etc.) que pueda condicionar su rendimiento.

Al principio del proyecto, se intentó dispersar el grafeno directamente en la resina, pero la elevada viscosidad de esta dificultaba que el compuesto de carbono se repartiera en nanopartículas por todo el volumen y favorecía la aparición de aglomerados. Sin embargo, el MMA, al tener una viscosidad muy inferior a la de la resina previamente

usada, resultó más apto para separar el grafeno en nanopartículas que migrasen por todo el volumen. De esta sustancia se utiliza un volumen muy pequeño (10mL) para las primeras dispersiones mediante sonicación, en las que es fundamental que se asegure la mejor dispersión posible para separar el grafeno en nanopartículas antes de añadir la resina.

Para conservar esta sustancia, se almacena en un lugar alejado de la radiación ultravioleta, para reducir el riesgo de polimerización, fresco y seco, es decir la nevera del laboratorio. Es importante mantener el recipiente donde se almacena cerrado ya que esta sustancia se caracteriza por un intenso olor que, en algunos casos y en función de las personas, puede resultar desagradable.

-Resina: Como ya se menciona anteriormente, la resina que se utiliza es una resina acrílica comercial que viene nombrada por el fabricante de la impresora 3D como *Clear Resin*. Es decir, que para usar la impresora que se ha utilizado el fabricante de esta vende cartuchos propios de impresión que contienen esta resina y son los únicos compatibles con sus impresoras. Tal y como el nombre de la resina indica, se trata de un material transparente que, según el fabricante, está catalogado como material para aplicaciones médicas ya que es idónea para prototipados al ofrecer una gran resolución y un buen comportamiento mecánico.



Es muy importante que este compuesto se conserve en un entorno totalmente protegido de la radiación ultravioleta para evitar una posible fotopolimerización. Esta resina lleva un fotoiniciador que desencadena el proceso de fotopolimerización, cuya descripción se encuentra en apartados anteriores.

Figura 12: Resina Clear. Fuente: [9]

-Grafeno y derivados de grafeno: Como ya se ha mencionado en el estado de la cuestión se probará a reforzar la resina con múltiples derivados del grafeno, en concreto el grafeno, el óxido de grafeno, el grafeno silanizado y el óxido de grafeno silanizado; cuyas características principales, diferencias y proceso de síntesis se exponen a continuación.

- Grafeno (**G**): Lámina de grafito cuando está aislada. También se le denomina grafeno prístino (PG), cuando se ha obtenido por exfoliación mecánica y su naturaleza electrónica no ha sido alterada. El grafeno dispone de una estructura laminar plana de un átomo de carbono de grosor.

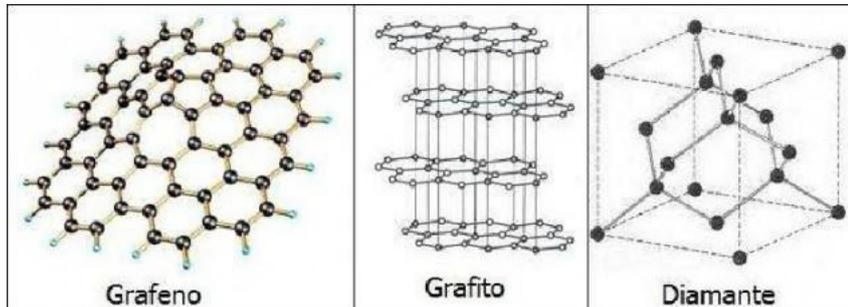


Figura 13: Configuración grafeno. Fuente: Ramon Mujal Rosas

- Óxido de grafeno (**GO**): Monocapa de óxido de grafito, frecuentemente obtenida por exfoliación del óxido de grafito en fase líquida.

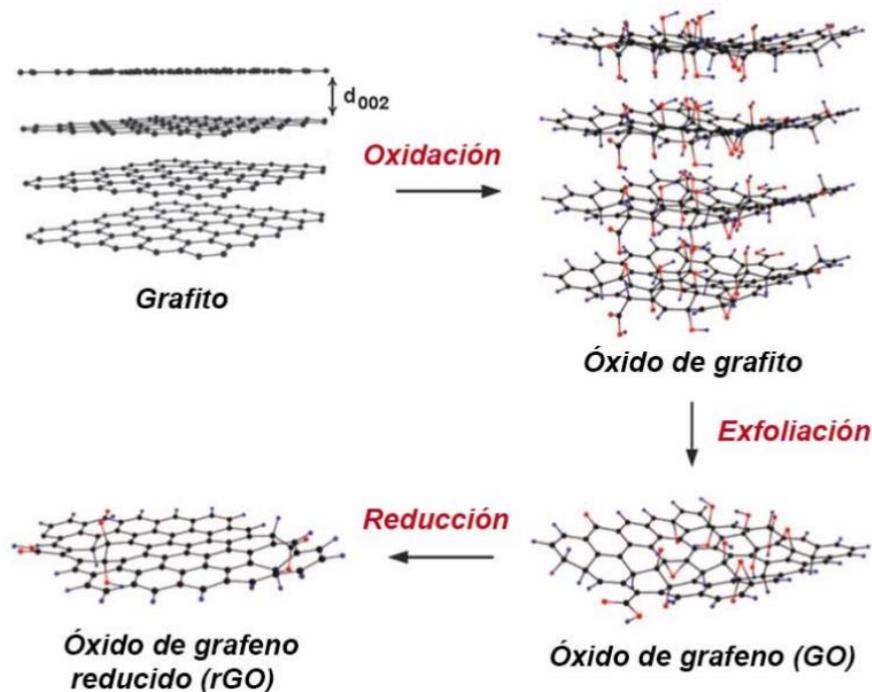


Figura 14: Proceso de síntesis del óxido de grafeno. Fuente: Lorena Farías Cepeda

- Grafeno silanizado (**GSil**): Grafeno que posteriormente ha sido silanizado. Este proceso consiste en modificar la funcionalización química del grafeno, añadiendo estructuras químicas (los silanos), para disminuir las fuerzas de atracción electrostáticas entre las capas de grafeno (evitar aglomerados) y favorecer la creación de enlaces compatibles entre la matriz y el refuerzo.

- Óxido de grafeno silanizado (**GoSil**): Óxido de grafeno que posteriormente ha sido silanizado utilizando los grupos hidroxilo del plano basal del GO como puntos de anclaje.

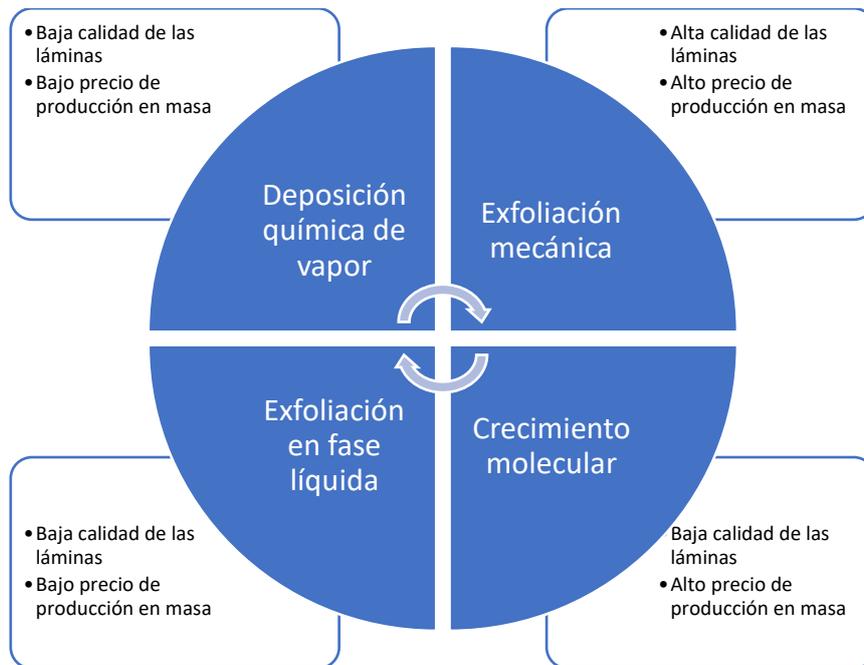


Figura 15: Resumen métodos de obtención del grafeno. Fuente: elaboración propia

Para el trabajo en el laboratorio, es importante destacar que es un compuesto altamente volátil al estar en forma de nanopartículas. Esto presenta un riesgo muy elevado ya que si se respiran sin ninguna barrera, filtro o mascarilla tienen el tamaño suficientemente pequeño para poder ser inhaladas y puedan depositarse en los pulmones y resto de vías respiratorias.

-Otros materiales: Además de todo lo previamente mencionado, también se utilizan recursos que, aunque a veces no se tengan en cuenta, también se consumen y son fundamentales para este proceso. Estos consisten en recursos energéticos, en especial la electricidad, y los naturales, como el agua. El consumo de estos recursos estará más detallado en un futuro apartado, donde se valorará su uso desde un punto de vista ecológico y sostenible.

3.2.4. Instrumentos y equipos utilizados

Como es de esperar, se utilizan gran cantidad de recursos del Laboratorio de Investigación de la universidad. En primer lugar, se listará el material de apoyo que se necesita. Esto engloba recipientes, accesorios e instrumentos de medidas volumétricas y de masas. La lista es la siguiente:

-Balanza: se tratan de una balanza normal de laboratorio cuya precisión no tiene que ser muy alta, del orden de una décima de gramo (0,1g), que se usa para medir la masa de resina que se usa para la elaboración del material a ensayar.

-Balanza de precisión: esta balanza tiene una precisión de 0,01mg que se usa para conocer la masa de grafeno que se utilizará. Es importante que la precisión sea suficiente

para que se puedan medir masas de un orden de magnitud de 10^{-5} g, ya que las concentraciones de grafeno que se utilizan son del orden de centésimas en porcentaje de la masa total de resina.

-Pipetas desechables (5mL): son pipetas de plástico desechables que se utilizan para añadir los pequeños volúmenes de resina en los tubos de ensayo que se necesitan para las primeras sonicaciones.

-Micropipeta (volumen variable): corresponde con una pipeta cuyo volumen de extracción puede regularse entre 0 y 10mL. Esta característica hace que esta pipeta sea la que se utiliza para extraer los 10mL iniciales de MMA que se necesitan para dividirlos en dos volúmenes de 5mL después de la primera sonicación.

-Tubos de ensayo: se necesitan dos tubos de ensayos para las primeras sonicaciones. Gracias a estos tubos y a la punta alargada del sonicador se consigue sonicar pequeños volúmenes de la mezcla (entre 5 y 20mL) para asegurar que en estas primeras etapas el grafeno quede bien disperso y se rompan los aglomerados.

-Vasos de precipitados: sirven para repartir los volúmenes de resina de forma progresiva para las sucesivas sonicaciones que se hacen con volúmenes superiores a los que caben dentro de los tubos de ensayo.

- 2 con capacidad de 50mL
- 2 de capacidad de 100mL
- 2 de capacidad superior a 150mL
- 1 de capacidad superior a 500mL



Figura 16: Vasos de precipitado necesarios para la parte experimental. Fuente: elaboración propia

En segundo lugar, llega el turno de enumerar las máquinas utilizadas para conseguir una buena dispersión de las nanopartículas de grafeno y que, por lo tanto, representan el grueso del protocolo. La lista es la que se muestra a continuación:

-Sonicador: se trata de una máquina con un amplio abanico de opciones de configuración para generar ultrasonidos con diversas características. Este aparato permite, entre otras cosas, configurar el tiempo de sonicación además de elegir la duración del periodo y amplitud de los pulsos de sonicación. También se dispone de dos puntas distintas, una larga y delgada y otra gruesa y corta, que es por donde se emiten los ultrasonidos, para poder intercambiarlas en función del recipiente con el que se esté sonicando.



Figura 17: Sonificador. Fuente: elaboración propia

-Baño de ultrasonidos: esta máquina, que es como una cuba con agua, se usa para introducir el recipiente de la mezcla. En este caso, los ultrasonidos agitan y hacen vibrar la mezcla a una escala microscópica que favorece el ascenso de pequeñas burbujas de aire que se hayan generado en las múltiples etapas de sonicación debido a la agitación de la sonicación o al cambio constante de las mezclas parciales (mezclas entre sonicaciones) de unos recipientes a otros.

-Cámara de vacío: corresponde a una máquina que, como su nombre indica, es capaz de reducir enormemente la presión en su interior. Funciona gracias a una bomba que aspira el aire del interior hasta alcanzar una presión del orden de -0,8bar (relativos respecto a la presión atmosférica). Se utiliza para ayudar que cualquier burbuja o resto de aire que quede se elimine. Esto se consigue al generar un diferencial de presión entre el entorno de la mezcla y la propia mezcla que provoca la migración hacia la superficie de burbujas de aire remanentes en la resina con grafeno.

3.2.5. Protocolo

Antes de cualquier paso, es muy importante conocer y cumplir con las medidas y normas tanto sanitarias como de seguridad del laboratorio. Aunque la maquinaria que se utiliza no supone en sí un riesgo para provocar daños graves, siempre cabe la posibilidad de que se pueda producir algún imprevisto o accidente que ocasione lesiones de cualquier consideración. Por ejemplo, cortes con un vaso roto al limpiar el material, quemarnos por el sobrecalentamiento de alguna máquina o superficie, estar en contacto con alguna sustancia peligrosa son riesgos a los que uno siempre está expuesto cuando trabaja en

un laboratorio. Por ello, antes de empezar con el protocolo es conveniente cubrir todas las partes del cuerpo expuestas como manos, ojos, nariz y el resto de la cara utilizando bata, gafas o pantalla protectora, guantes e, idóneamente, mascarilla.

Una vez mencionado esto, el protocolo experimental sería el siguiente:

- Comprobar que estamos correctamente protegidos y conocemos las medidas de seguridad para cumplirlas y actuar adecuadamente en el caso que se necesario.



Figura 18: Material de protección para trabajar en el laboratorio

- Con la pipeta de volumen regulable (entre 0 y 10mL) extraer 10mL de MMA e introducirlos en un tubo de ensayo.
- Coger un vaso grande (de unos 300mL) para pesarlo con la balanza y tarar.
- Añadir resina hasta que se hayan añadido entre 170 y 190g de resina. Se han establecido estas cantidades para tener suficiente cantidad de material para las dos impresiones y que la impresora no dé error por falta de material.
- Apuntar la masa total de resina vertida en el vaso.
- Repetir los tres pasos anteriores con otro vaso de las mismas características.
- Calcular el total de resina que se va a utilizar como la suma de la resina en cada uno de los vasos.
- Guardar los vasos de precipitado de resina en la nevera para protegerlos de la luz y de temperaturas más elevadas.
- Calcular la masa de grafeno que se necesita para la mezcla. A continuación, se muestra cómo proceder:

$$\frac{p}{100} * M = m$$

Ecuación 1: Cálculo de la masa de grafeno

Donde:

p = concentración en masa deseada del derivado de grafeno (0,01; 0,02; 0,05)

$M[g]$ = masa total de resina (suma de los dos cubiletes)

$m[g]$ = masa del derivado de grafeno a añadir (en g)

- Escoger el derivado del grafeno con el que se va a realizar la mezcla y ensayar el material.
- Encender la balanza de precisión dentro de la campana de extracción, pesar un vidrio de reloj y tarar. Comprobar en qué unidades está midiendo masas la balanza.
- Encender la campana de extracción.
- Debido a la volatilidad del grafeno, se deben seguir cuidadosamente las siguientes indicaciones para manejarlo:
 - Trabajar con una mascarilla para la protección de las vías respiratorias
 - En un lado de la balanza, pero dentro de su compartimento, añadir un vaso de precipitado pequeño con agua para humedecer el ambiente y minimizar el riesgo de que las partículas de grafeno que se volatilicen se mantengan en suspensión.
 - No abrir el frasco de grafeno fuera de la campana de extracción. Al tratarse de un componente tan volátil, si el frasco se abre fuera de la campana las nanopartículas se quedarían en suspensión en el laboratorio
 - Abrir el frasco de grafeno dentro de la campana y dentro del compartimento de la balanza de precisión para evitar que las nanopartículas sean aspiradas por la campana de extracción.
 - Cerrar el frasco de grafeno dentro del compartimento de la balanza de precisión.
 - Siempre que se trabaje con grafeno, hacerlo dentro del compartimento de la balanza de precisión.
- Siguiendo las medidas anteriores, echar grafeno sobre el vidrio de reloj hasta tener la cantidad deseada.
- Verter el grafeno en el tubo de ensayo que contiene los 10mL de MMA. Intentar dejar el mínimo resto posible de grafeno en el reloj de vidrio para minimizar las pérdidas.
- Apagar la campana de extracción y la báscula de precisión.
- Colocar el tubo de ensayo en el sonicador usando la punta fina y alargada. Siempre que se coloque un recipiente en el sonicador hay que asegurarse que la punta está centrada y es muy importante que esta no toque el vidrio (sobre todo el fondo) ya que al emitir ultrasonidos puede ser que el recipiente estalle por las vibraciones.



Figura 19: Punta fina del sonicador. Fuente: elaboración propia

- Encender el sonicador y configurarlo de la siguiente forma (términos en inglés):
 - Tiempo: 10 minutos; corresponde al tiempo total en PULSE ON
 - Amplitude: 50%
 - PULSE ON: 30s; corresponde con el tiempo durante el cual se emiten ultrasonidos
 - PULSE OFF: 10s; tiempo durante el cual no se emiten ultrasonidos

- Sobre la plataforma móvil del sonicador colocar un recipiente de agua (refrigeración) y ajustarlo a la altura adecuada para que el recipiente que se está sonicando quede prácticamente sumergido.



Figura 20: Conjunto punta-vaso de precipitación-refrigeración montado. Fuente: elaboración propia

- Cerrar la puerta del sonicador y presionar la tecla de TEST. De este modo, se emiten ultrasonidos durante unos pocos segundos y se puede controlar si el ruido que hace es normal. Lo normal es escuchar un ruido como el de un espumador de leche en una cafetería.
- En el caso de que se produzca un pitido muy agudo o que no se oiga ningún ruido esperar a que acabe el TEST y comprobar que el conjunto punta-recipiente está bien colocado, que la punta esté bien ajustada o que el sonicador no esté sobrecalentado.
- A veces puede resultar que todo esté bien ajustado y colocado, pero el proceso falle. En este caso se recomienda reiniciar el sonicador y volver a configurarlo con los valores de amplitud, tiempo, ... anteriores.
- Durante el proceso de sonicación se recomienda estar atento ante cualquier variación apreciable de sonido.
- Una vez finalizada la sonicación, sacar el tubo de ensayo con cuidado de no quemarse ya que puede haberse sobrecalentado y verter 5mL de su contenido en otro tubo de ensayo con la misma pipeta que se ha usado anteriormente para extraer el MMA.
- En cada uno de los tubos de ensayo verter 5mL de la resina de la nevera con una pipeta desechable y sonicarlos uno después del otro siguiendo las indicaciones anteriores.
- Una vez las sonicaciones acabadas, añadir a cada uno de los tubos de ensayo 10mL de resina y sonicarlos.
- Una vez estas sonicaciones acabadas será necesario cambiar de recipiente el contenido de los tubos de ensayo para poder ir añadiendo más resina. Por ello, verter cada uno del contenido de los tubos en dos vasos de precipitado de 50mL y añadir a cada uno de estos unos 20mL de resina.
- Antes de sonicar, cambiar la punta del sonicador y ajustar el conjunto punta-vaso de precipitado- refrigeración para proceder del mismo modo que antes. Añadir hielos al agua de refrigeración ya que el sonicador se sobrecalentará más que anteriormente.



Figura 22: Configuración en modo Degas durante 15 minutos (izquierda) y vaso de precipitado lleno de mezcla con los plomos. Fuente: elaboración propia

- Una vez que este proceso haya finalizado, meter la resina con el grafeno en la cámara de vacío.
- Encender la cámara de vacío y esperar hasta que la aguja de presión marque una presión de -0,7bar. Desde ese momento esperar a que transcurran 15 minutos para apagar la bomba y la cámara de vacío y cortar el proceso.
- Repartir la mezcla entre el cartucho de impresión y el tanque de impresión que vayan a usarse.

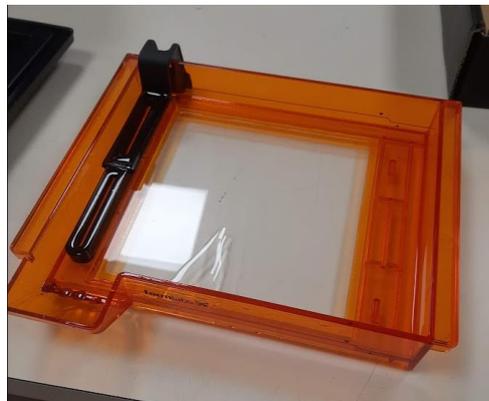


Figura 23: Tanque de impresión. Fuente: elaboración propia

- Comprobar que todo el material utilizado está lavado y colocado en el lugar que corresponde. De esta forma, cualquier persona puede empezar a trabajar directamente y disponer de los medios del laboratorio.
- Del mismo modo, comprobar que todas las máquinas utilizadas estén apagadas y limpias.

En definitiva, el trabajo en el laboratorio es bastante complejo y exige seguir un gran número de pasos en un orden determinado para trabajar de forma eficiente e intentar alterar lo menos posible los materiales usados para no minimizar la variabilidad en los resultados de los posteriores ensayos.

3.3. Impresión 3D

Para esta etapa de la fabricación de las probetas se utilizará el Taller de Fabricación, que es donde se encuentran las impresoras 3D. Antes de proceder con la impresión hay que tener preparado el archivo del tipo. STL que consiste, como ya se ha mencionado de antemano, en un archivo de diseño asistido por ordenador donde se puede definir la geometría que se desea imprimir.

Además, en este caso, al trabajar con una impresora *Formlabs*, se tiene que usar su propio programa de configuración (software **Preform**), es decir que no es de servidor libre. En él se deben disponer las piezas que se desean imprimir para que quepan en la bandeja de impresión. Para proceder con las impresiones es imprescindible que se sepa como configurar y equilibrar las siguientes variables: espesor de capa, material usado para la impresión, colocación y orientación de las piezas, cantidad de material de apoyo, tiempo de impresión.

3.3.3. *Espesor de capa*

Esta variable es muy importante para determinar el tiempo de impresión ya que a menor espesor de capa mayor será el número de ciclos de impresión que tendrán que ejecutarse para ir solapando las sucesivas capas. También es un parámetro para tener en cuenta para lograr la precisión deseada en las estructuras impresas. Por lo tanto, lo ideal es encontrar un equilibrio entre tiempo de impresión y precisión en el resultado. En este caso, a pesar de que la impresora sea capaz de imprimir con un espesor de capa 50 o 25 μm , al no estar imprimiendo *scaffolds* la resolución con 100 μm es suficiente. De esta forma también se podía acortar el tiempo de impresión y poder tener más probetas para ensayar con el fin de acelerar el ritmo de avance del trabajo de investigación.

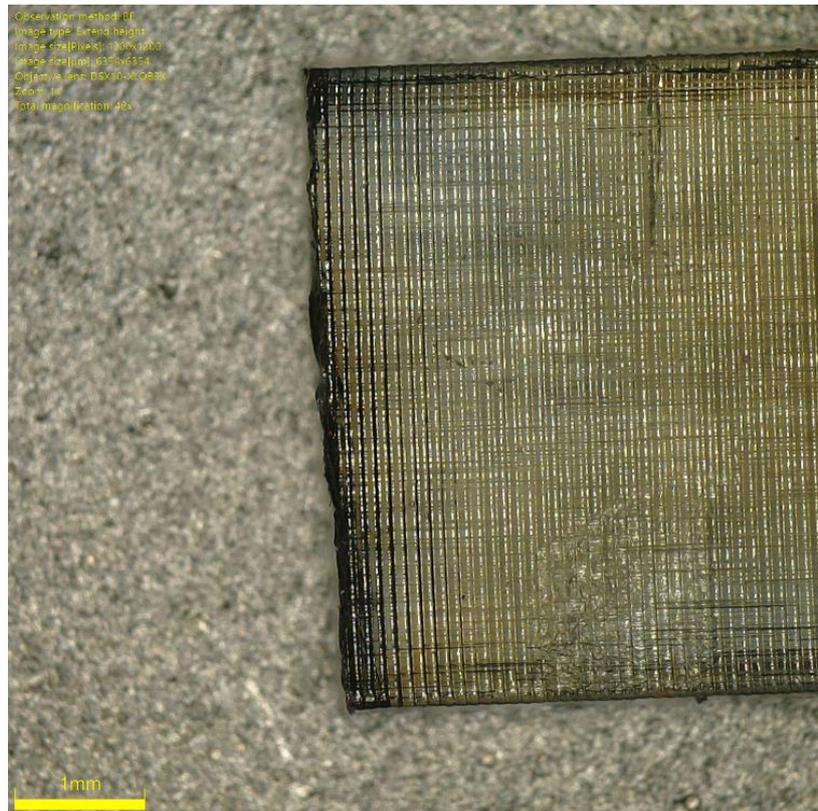


Figura 24: Observación microscópica de las capas de impresión con orientación 85° de una probeta de resina Clear. Fuente: elaboración propia



Figura 25: Observación microscópica de las capas de impresión con orientación 5° de una probeta 0,01GoSil. Fuente: elaboración propia

3.3.4. Tipo de resina

El programa requiere que se indique con qué tipo de resina se va a imprimir ya que en función de esta variable se ajusta el tiempo de exposición de la resina al láser para que esta polimerice. Por ejemplo, en el caso de imprimir con resina tipo *Clear* requiere un tiempo de exposición menor que en el caso de imprimir con la resina *Black*. En este caso, al estar la resina tintada de negro por el grafeno, la opción fue la de usar cartuchos de resina *Black* asegurarse de que el tiempo de exposición del láser fuese suficiente y la capa de impresión pudiese crearse por fotopolimerización.

3.3.5. Orientación de las piezas

Este parámetro es de suma importancia debido a la anisotropía que se ha detectado en los procesos de impresión 3D. Como ya se ha mencionado previamente, este concepto consiste en que las propiedades mecánicas del material con el que se imprime se ven alteradas en función de la orientación con la que se impriman las capas. Para intentar tener en cuenta este efecto, las probetas de tracción se imprimen con dos orientaciones distintas: 5° y 85°, para poder comparar los valores de resistencia obtenidos y valorar si la anisotropía es un verdadero factor a tener en cuenta para estos ensayos.

3.3.6. Material de apoyo/sujeción:

Este material supone usar un exceso de material de impresión ya que el volumen de material de apoyo será eliminado después de la fabricación por tratamiento superficial a la pieza fabricada. En general, este material adicional es necesario en el caso de que se impriman estructuras con inclinaciones inferiores a 45°, por lo que esta variable está estrechamente ligada con la orientación escogida para la impresión de las piezas. Es recomendable reducir al máximo el uso de material de apoyo ya que, al aumentar el volumen de impresión, el tiempo de impresión aumenta y, por tanto, el coste de esta también. En este proyecto, se da por válido el material de sujeción que propone el programa de impresión.

3.3.7. Lanzar impresión

Una vez todas estas variables fijadas, se lanza la impresión. Para ello, es necesario colocar el tanque de impresión con el material compuesto preparado en el laboratorio e insertar el cartucho de impresión. Los siguientes pasos serían cargar el archivo de impresión en la impresora y lanzar la impresión. Esta no empieza directamente ya que la impresora necesita calentar la cámara de impresión hasta una temperatura de unos 31°C y que el tanque esté lo suficientemente cargado del material a imprimir. Este proceso puede llegar a tardar unos minutos, pero siempre es recomendable esperar hasta ver que la impresión comienza sin ningún contratiempo.

Para este proyecto, se lanzaban dos impresiones seguidas para una misma mezcla de laboratorio. La primera correspondía con la impresión de las probetas de los ensayos tracción y flexión que, por lo general, suele tardar unas ocho horas y consumía alrededor de 80mL de material. Sin embargo, la segunda imprimía las probetas de los ensayos a fatiga y tardaba unas once horas al tener que realizar más capas de impresión.

Al finalizar las impresiones, se tiene que desmontar la bandeja donde están las piezas impresas y despegarlas con una espátula teniendo cuidado de no rallar la superficie. Una vez la bandeja montada de nuevo se puede lanzar otra impresión y empezar con el tratamiento de postcurado de las probetas.

3.4. Postcurado

Una vez las probetas impresas, el material necesita ser tratado ya que, a pesar de que la resina haya polimerizado solo lo ha hecho parcialmente. Es decir, que ha pasado de estado líquido a sólido, pero la resina tiene aún margen para absorber energía (calorífica, lumínica) y seguir curándose, encadenando moléculas para polimerizar por completo. Además, las piezas impresas están recubiertas por resina sin curar y por lo tanto están pegajosas. Esto dificulta enormemente trabajar con ellas por lo que un tratamiento posterior a la impresión es necesario. Este tratamiento, se desarrolla en dos etapas: limpieza en un baño en isopropanol (FormWash) y postcurado en una cámara de radiación UV (FormCure).

3.4.3. Baño en isopropanol [10]

El isopropanol es un alcohol incoloro, inflamable, altamente miscible con el agua y con un olor bastante intenso. A continuación, se muestran sus propiedades químicas:

Existen dos métodos de síntesis de esta especie química: directa e indirecta. Como sus nombres indican, la síntesis directa se produce en una sola etapa a partir del propeno mediante hidrataciones catalíticas y la síntesis indirecta se produce en dos etapas también a partir de la hidratación del propeno.

Las aplicaciones más habituales del isopropanol son precisamente las de usarlo como agente limpiador para eliminar restos de grasa, pegamentos, resinas, determinados reactivos químicos en una gran gama de áreas como la medicina, la fabricación de productos o la estética.

En relación con el uso fundamental de este elemento, el baño en isopropanol consiste en introducir las piezas en una máquina que contiene este alcohol para limpiar la superficie de las probetas del excedente de resina líquida. El fabricante de este aparato, cuyo nombre es *Form Wash*, es *Formlabs* y su uso es muy intuitivo y sencillo ya que cuenta con una única variable configurable, la de la duración del baño.



Figura 26: Form Wash. Fuente: elaboración propia

Una vez que las piezas se han despegado de la impresora, pueden meterse directamente en el baño de isopropanol. Se selecciona la duración del baño y una vez acabado, la tapa se abre automáticamente y sube el soporte donde se encuentran las piezas para que no estén más tiempo de lo deseado sumergidas en isopropanol. Durante el proceso, se emiten ultrasonidos para que las vibraciones ayuden a limpiar la resina y el isopropanol la disuelva más rápidamente.

Aunque este proceso sea necesario para poder trabajar posteriormente con la resina reforzada y no esté pegajosa, sus tiempos de uso tienen que estar bien controlados. En efecto, el isopropanol disuelve la resina por lo que puede resultar contraproducente si se sumergen las probetas demasiado tiempo en este disolvente ya que podría empezar a deshacer algunas cadenas del polímero y debilitarlo. Como se demuestra más adelante, la optimización de los tiempos de este proceso resultó ser de gran relevancia.

3.4.4. Cámara de radiación UV

Una vez realizado el baño en isopropanol, los restos de resina han sido eliminados y quedaría completar el proceso de fotopolimerización exponiendo las piezas a una determinada duración en una cámara de rayos UV. Esta máquina, cuyo nombre es *Form Cure*, tiene dos parámetros que se pueden configurar: la temperatura y el tiempo de exposición. En los ensayos de este proyecto se estudiará con diferentes configuraciones temperatura-tiempo, en especial para los ensayos de optimización, donde estas

variables resultan ser determinantes. Por lo general, el tiempo de exposición será de 60 u 80 minutos, y la temperatura a 60°C o 80°C.



Figura 27: Form Cure en funcionamiento. Fuente: [9]



Figura 28: Form Cure abierta. Fuente: elaboración propia

Como se observa en las fotos, la máquina está compuesta por una plataforma giratoria donde se colocan las piezas impresas y todas las paredes son fuentes de emisión de rayos UV, cuya longitud de onda es de 405nm. Mediante el giro continuo y una incidencia de radiación UV en 360° se asegura que las piezas reciban, de forma homogénea, la suficiente energía para seguir polimerizando.

3.5. Ensayos mecánicos

Una vez impresas las probetas, la siguiente etapa consiste en ensayarlas para conocer sus prestaciones mecánicas. Durante la consecución de este proyecto, se han llevado a cabo los tipos de ensayos mecánico más comunes: tracción, flexión y fatiga. En este apartado se explicarán estas tres pruebas, así como las características de realización y parámetros del laboratorio de estas.

3.5.3. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es el más común entre los ensayos mecánicos que se pueden realizar, ya que permite obtener información sobre las propiedades mecánicas del polímero en cuestión. Se utiliza una máquina de este tipo para realizar la prueba:



Figura 29: Banco de tracción. Fuente: [12]

La máquina está formada por un marco que le permite sujetar la muestra por sus extremos. Hay un travesaño fijo, en estos ensayos corresponde con el de abajo, y uno móvil, el de arriba. A ambos travesaños, se fijan unas pinzas que a través de las mordazas constituyen el sistema de agarre de la muestra. La célula de carga está anclada al travesaño fijo lo que permite leer la fuerza que opone la probeta a la deformación impuesta por el ensayo. La fuerza es la única medida real de lo que le sucede a la muestra, los demás parámetros se derivan todos de análisis y deducciones. De tal forma que si la muestra no se inserta correctamente o si se toman medidas incorrectas de la sección sobre la que actúa la fuerza, el sistema seguirá funcionando, pero se obtendrá información no representativa.

Existen distintos tipos de máquinas para realizar un ensayo de tracción, siendo las más importantes:

- **Máquinas electromecánicas:** En las máquinas electromecánicas existen dos tornillos que actúan como columnas del marco: al girar en el mismo sentido y con la misma velocidad, permiten acercar o alejar el travesaño móvil. Este tipo de máquinas permiten una mayor precisión en el posicionamiento del travesaño, de hecho, son sensibles a variaciones micrométricas. En el caso de que las pruebas sean cíclicas, no son máquinas muy precisas; por lo que para este tipo de pruebas se prefieren las máquinas hidráulicas.
- **Máquinas hidráulicas:** En las máquinas hidráulicas, en cambio, el movimiento del travesaño móvil se realiza a través de un pistón que se mueve en un solenoide. Para estas máquinas las dos columnas solo tienen la función de conferir estabilidad, no hay tornillos para mover el travesaño. El pistón se mueve alrededor de 3-4-5cm durante la prueba, por lo tanto, el travesaño prácticamente no se mueve, es movido por probetas de diferentes longitudes antes o después de la prueba en sí. Para evaluar el rendimiento de la máquina se considera el límite máximo de fuerza que el pistón es capaz de tirar, por lo que se mide en kN. Las máquinas se seleccionarán en función del tipo de ensayo a realizar: si la carga a aplicar a la muestra es modesta, el uso de una máquina con alto KN no permitirá obtener resultados satisfactorios. Del mismo modo, si las cargas involucradas son muy altas y la máquina tiene una capacidad KN demasiado baja, no se podrá realizar la prueba.

En el caso de los ensayos realizados durante este proyecto, se ha utilizado una máquina electromecánica, ya que la precisión era un factor determinante para poder analizar adecuadamente los resultados obtenidos.

Los ensayos de tracción entran en la categoría de ensayos definidos como cuasi estáticos: la deformación se impone lentamente (3 mm/min).

El resultado de la prueba de tracción, por las consideraciones realizadas hasta ahora, es del tipo del siguiente dibujo:

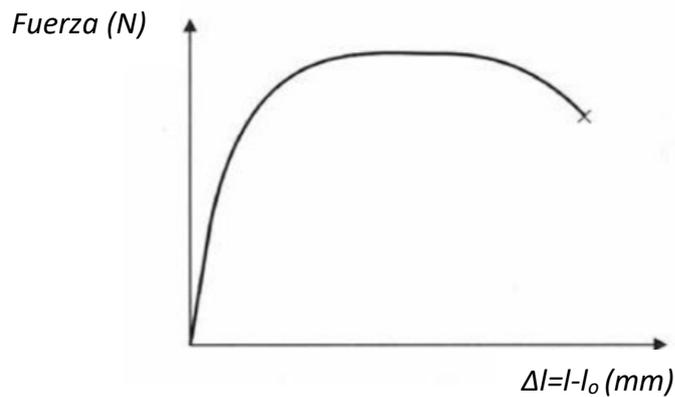


Figura 30: Curvas obtenidas de los ensayos de tracción

En el eje de abscisas se registra el desplazamiento (en mm) del travesaño móvil, mientras que en las ordenadas figura la fuerza de reacción (en N) sufrida por la celda de carga, después de la deformación. Una tendencia de este tipo de ensayos es la presencia de una sección elástica, cuya zona es más sensible a posibles errores. En función de las características del material ensayado, la parte plástica es más o menos importante. Si un material es frágil, puede ser que la parte de deformación plástica sea prácticamente inexistente. Si el material es dúctil, la curva del ensayo a tracción presenta una parte importante de deformación plástica. Estas características pueden verse en las siguientes imágenes de fracturas frágiles o dúctiles:

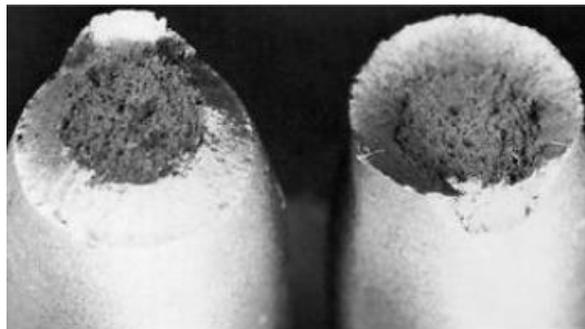


Figura 31: Fractura dúctil. Fuente: [13]

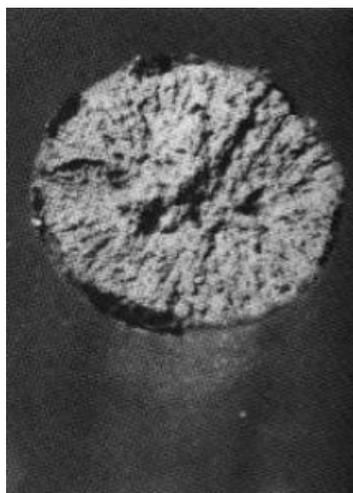


Figura 32: Fractura frágil. Fuente: [13]

Sin embargo, la fuerza y el desplazamiento del travesaño dependen estrictamente de la geometría de la muestra. Para que la caracterización de la probeta sea en función de las propiedades mecánicas del material y no de su geometría, se utilizan diferentes parámetros:

- Tensión (σ): Fuerza que actúa sobre el material con respecto a la superficie transversal a la propia fuerza. La máquina de prueba se basa en la ortogonalidad entre las dos, de modo que, si la muestra no se coloca incorrectamente, habrá errores en la prueba.

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

Ecuación 2: Cálculo de la tensión a tracción

- Deformación de la probeta (ϵ): La deformación como primera aproximación se puede definir como el desplazamiento del travesaño con respecto a la longitud de la sección útil.

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{L_0}$$

Ecuación 3: Cálculo de la deformación

Las probetas utilizadas en este ensayo han de tener geometrías y relaciones entre dimensiones específicas, definidas por las normas, de tal forma que se puedan obtener valores representativos.



Figura 33: Probetas de tracción normalizadas. Fuente: [14]



Figura 34: Probetas de los ensayos de tracción llevados a cabo en el laboratorio. Fuente: elaboración propia

En cualquier caso, como se observa en la imagen anterior, la sección de la probeta que participa en la deformación es la definida como sección útil, que es paralela a la sección ahusada y tiene una sección reducida y variable. La zona de agarre se caracteriza por una sección cuatro veces superior a la zona central: esto garantiza una rotura en la sección útil de la muestra; en el caso de que no fuese así el ensayo debería darse por fallido. Si la probeta fuese de forma rectangular, en la parte donde este se agarra, estaría presente, además de la fuerza de tracción uniaxial, una fuerza de compresión. Como resultado, la muestra se rompería cerca de la abrazadera, donde la tensión aplicada es mayor. La presencia de una mayor sección en los extremos garantiza, por tanto, un esfuerzo mucho mayor aplicado en la sección central de la zona ahusada o en la pinza. Las áreas terminales de las mordazas tienen caras estriadas que imparten una presión tal que mantiene la muestra estacionaria sin causar rotura al agarrarla.

Sin embargo, con la definición dada anteriormente de deformación, es importante tener en cuenta los siguientes aspectos para evitar posibles interpretaciones erróneas de resultados:

- La sección útil se considera la única sección que se deforma. Sin embargo, existe también una deformación entre la sección útil y la mordaza que, aunque en menor medida, afecta también a la deformación de la muestra.
- En ocasiones, la probeta puede deslizarse sobre la pinza. Esto provoca que se registre un desplazamiento del travesaño, pero sin que se produzca una deformación real de la probeta.
- La presencia de holguras entre la mordaza y el travesaño, la mordaza y la línea de contacto, o entre la línea de contacto y la probeta. Inicialmente se produce un asentamiento de estas holguras de manera que el travesaño también se mueve, pero sin afectar la deformación de la probeta.

Normalmente, para evitar estos errores, la deformación se evalúa con la ayuda de una galga extensométrica. Esta se inserta en la zona central con dos marcadores. Cuando la probeta se deforma, la galga extensométrica registra el alargamiento: al aumentar la distancia entre los dos extremos, desequilibra el circuito eléctrico con el que cuenta, de forma proporcional y así se mide la deformación. La distancia “ L_0 ” se convierte entonces en la apertura inicial y “ Δl ”, en la variación de la apertura inicialmente registrada por la galga extensométrica.

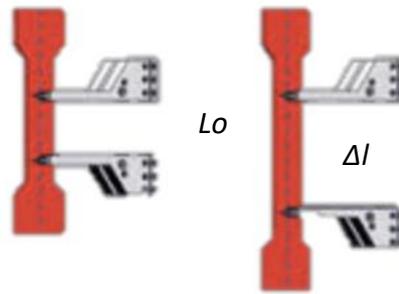


Figura 35: Parámetros de una probeta

En el ensayo, por lo tanto, la información relativa a la tensión se registra por el operario utilizando la fuerza de la celda de carga en la superficie ortogonal, mientras que la deformación es registrada por la galga extensométrica. Al correlacionar los resultados obtenidos, se obtiene la gráfica tensión-deformación, mencionada anteriormente.

A partir del gráfico tensión- deformación, es posible derivar cuatro parámetros fundamentales:

1. Módulo elástico
2. Carga de rotura
3. Deformación y fractura
4. Límite elástico

El módulo de elasticidad, o módulo de Young, es el primero de los parámetros que se mide. Este parámetro identifica la pendiente de la sección de elasticidad lineal: en esta sección se encuentra la proporcionalidad directa entre deformación y carga necesaria para obtener esta deformación. Precisamente por eso también se le conoce como coeficiente de proporcionalidad o coeficiente de rigidez. Para su obtención, se traza la línea tangente a la curva de carga y que pasa por el origen: el coeficiente angular de esta línea es el módulo elástico. A medida que aumenta la pendiente de la línea, el valor del módulo de elasticidad será mayor, resultando en un comportamiento más rígido del material: con la misma deformación impuesta, aumenta la carga necesaria. El módulo de elasticidad se puede evaluar con el ensayo de tracción o alternativamente con el de flexión, ensayo que se verá más adelante. Teóricamente los valores resultantes deberían ser los mismos, aunque en realidad el módulo de elasticidad con el ensayo de tracción es superior al del ensayo de flexión. Esto sucede porque en la prueba de tracción la sección es ortogonal a las líneas de carga, mientras que en la prueba de flexión solo se considera la sección de las fibras estiradas, ortogonal a la carga. Una vez adoptado el valor derivado de una prueba de flexión, por lo tanto, se lleva a cabo un diseño seguro.

El valor de la carga de rotura identifica la carga máxima que se puede soportar antes de romper el material. Como resultado de esto, hay una reducción de la tensión a medida que aumenta la deformación impuesta. La carga de rotura no puede considerarse un valor de diseño, pero es importante conocerla como un valor de alarma. Otro parámetro que tiene la misma finalidad es la deformación a rotura, la cual, permite identificar si un

material es deformable y tenaz, si tiene una reserva de deformación plástica o si se romperá en pedazos.

El límite elástico es el punto donde se produce la transición de la elasticidad lineal a, primero elasticidad no lineal y posteriormente deformación plástica. Por lo tanto, el diseño requiere que en cada sección se detecte una fuerza necesariamente menor que el límite elástico. Dado que se requiere la forma y la carga a la que está sometido por la aplicación particular, el único parámetro sobre el que se puede actuar es la sección: en el diseño se elige una sección que garantice tener una tensión inferior al 80% del valor del límite elástico, de manera que el diseño sea seguro. Para un valor de tensión menor que el límite elástico se obtienen deformaciones en el campo elástico, para un valor más alto, en cambio, en el campo plástico.

En cuanto a las configuraciones para este ensayo, lo primero es establecer correctamente el conexionado entre la máquina de ensayos y el extensómetro con el ordenador. Una vez esto realizado, hay que abrir las tenazas para colocar la probeta y configurar la velocidad de ensayo a 3mm/min.

3.5.4. Ensayo de flexión

Otro de los ensayos realizados es la prueba a flexión, típicamente utilizada en materiales de naturaleza polimérica ya sean composites o materiales sándwiches, por lo que es de gran utilidad para analizar probetas de materiales compuestos formados por resina y grafeno, como el del proyecto en cuestión. Para este ensayo, se utiliza una muestra de sección rectangular, apoyada sobre dos soportes, dejando una longitud libre (es decir por los lados de los soportes) del 5-10% con respecto a la longitud total sobre el soporte. Encima de los soportes y de los punzones con los que se imprime la carga, hay cilindros para evitar dañar localmente la probeta. La fuerza se aplica ortogonalmente a la propia probeta, bien en uno o en dos puntos. Si la fuerza se aplica como en el primer caso, se habla de un ensayo de flexión de tres puntos. Si se trata del segundo caso, recibe el nombre de ensayo de flexión de cuatro puntos, tal y como se observa en las siguientes imágenes:

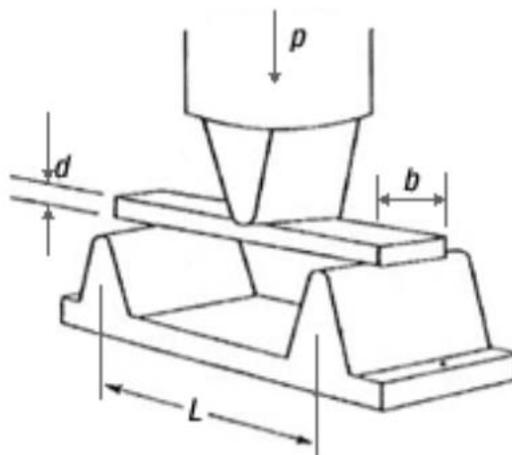


Figura 36: Ensayo de flexión a tres puntos

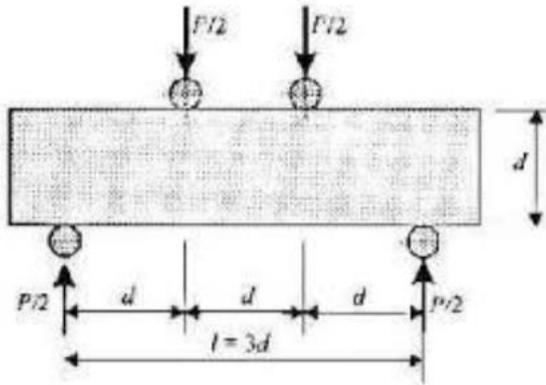


Figura 37: Ensayo de flexión a cuatro puntos

En los ensayos llevados a cabo, los valores de los parámetros b y d deberán de ser medidos para cada probeta con la ayuda de un pie de rey digital. En principio, las dimensiones serían de 10 y 4 milímetros respectivamente. El valor de la separación de los apoyos tiene un valor constante de 60 milímetros.

De la misma forma que en la prueba de tracción, la fuerza es registrada por la célula de carga. Como resultado de la carga aplicada, la probeta responde formando un arco, es entonces, cuando se generan tensiones de tracción en la cara inferior de la probeta y tensiones de compresión en la cara superior. En el ensayo de flexión a tres puntos, la tensión máxima se registra en el centro de la probeta, punto donde se encuentra el punzón. Se obtiene una distribución de tensiones aplicadas de forma triangular. En el ensayo a cuatro puntos, en cambio, se registra la tensión máxima entre los dos puntos de aplicación de la carga. En este caso el perfil de tensiones será de tipo trapezoidal.

Es evidente que la prueba de cuatro puntos implica una mayor cantidad de volumen que la de tres puntos, por lo que la probabilidad de que se presenten los defectos será mayor y por lo tanto el módulo de ruptura será menor. En el caso de los ensayos realizados para este proyecto, se ha escogido la flexión a tres puntos, ya que además de ser el análisis de los resultados más sencillo, visto que el perfil es triangular, la precisión es también mayor.

El descenso resultante de la probeta con respecto a la condición inicial se denomina flecha de flexión, este es uno de los parámetros que se obtienen de la prueba junto con la carga necesaria para generar esta flecha gracias al extensómetro. La siguiente foto fue tomada durante un ensayo de flexión y en ella pueden apreciarse los distintos elementos recién mencionados.



Figura 38: Flecha de flexión durante un ensayo. Fuente: elaboración propia

Usando una fórmula que se deriva de la resistencia de materiales, existe una relación que permite vincular las tensiones y la geometría de la muestra con la deformación. Por lo tanto, existe un valor de carga en el que la muestra se rompe. Relacionando este valor con la sección de la probeta, se obtiene un esfuerzo de rotura igual a:

$$\sigma_r = \frac{3Pl}{2bh^2}$$

Ecuación 4: Cálculo de esfuerzo a flexión

Donde:

P, carga aplicada (N)

l, distancia entre soportes (mm)

b, ancho de la probeta (mm)

h, espesor de la probeta (mm)



Figura 39: Probetas de ensayo de flexión. Fuente: elaboración propia

En cuanto a la configuración de los parámetros del ensayo, se ha utilizado una velocidad de 5 mm/min que ya estaba predefinida de etapas de investigaciones anteriores a la realización de este trabajo.



Figura 40: Ensayo de flexión en el laboratorio. Fuente: elaboración propia

3.5.5. Ensayo de fatiga

Este es último de los tres ensayos realizados en el proyecto. A pesar de que en este documento no aparezca ningún resultado de un ensayo de este tipo, es importante mencionar que han sido llevados a cabo paralelamente por el grupo de investigación y tenidos en cuenta para el avance de esta. Como se ha visto en el apartado del ensayo a tracción de este capítulo, en el caso en el que quiera evaluarse el comportamiento del material mediante pruebas cíclicas, los dos ensayos precedentes no serían los idóneos

ya que los bancos de ensayo con los que se ejecutan no están ideados para la aplicación en cargas cíclicas.

El ensayo de fatiga se realiza imprimiendo sobre la muestra ciclos de carga y descarga, hasta que la pieza falla y se produce rotura. Mediante este ensayo se obtiene el límite de fatiga, que es el valor por debajo del cual cualquier fisura o defecto superficial no afecta a la resistencia del material, incluso si se somete a tensiones cíclicas. Los dos ensayos anteriores, que corresponden a caracterizaciones del material estáticas, arrojan los parámetros de diseño, por encima de los cuales, un material ya no es adecuado para su uso. Si los parámetros, están por debajo de estos parámetros de diseño, se puede decir que el material permanece en un rango elástico. El límite de fatiga es, generalmente, muy inferior al límite de rotura por tracción o compresión. Por encima de estos límites, el material, bajo tensiones cíclicas, falla en un tiempo más o menos largo. Cabe destacar, que el fenómeno de la fatiga es de naturaleza estadística, por lo que es necesario realizar varios ensayos en las mismas condiciones, para poder obtener la distribución por la que se rigen los datos. Es posible que las mismas probetas, sometidas a una misma carga cíclica, soporten distintos números de ciclos, por eso los resultados obtenidos pueden ser bastante amplios.



Figura 41: Probeta de ensayo de fatiga. Fuente: elaboración propia



Figura 42: Máquina de ensayos de fatiga. Fuente: [15]

4. Resultados

Como objetivo principal, este trabajo pretende ayudar con el avance de la puesta a punto de un nuevo biomaterial que supere las prestaciones mecánicas de la Resina *Clear*. Por ello, en primer lugar, es importante conocer las propiedades mecánicas de este material para tener una referencia a partir de la cual poder evaluar las mejoras obtenidas además de conocer si los procesos de fabricación usados no dañan al material o limitan su capacidad. Después se irán describiendo cada una de los distintos cambios y pasos que se han ido dando en la investigación, siempre basados en los resultados experimentales, con el fin de mejorar las progresivamente las propiedades del nuevo material y afinar su proceso de fabricación adaptando todas las variables. Aunque, en este trabajo solo se recogen los ensayos realizados de tracción y flexión como referencias para la toma de decisiones respecto al avance de la investigación, en muchas ocasiones, también se han tenido en cuenta ensayos de fatiga que se han llevado a cabo en paralelo.

Es conveniente repetir las abreviaciones, detalladas en apartado 3.2.3, que se efectuarán a continuación para las concentraciones y los nombres de los derivados del grafeno:

- 0,0X; corresponde con la concentración másica respecto a la masa de resina (X=1,2 o5).
- G; corresponde con nanopartículas de grafeno.
- GSil; corresponde con grafeno silanizado.
- Go; corresponde con óxido de grafeno.
- GoSil; corresponde con óxido de grafeno silanizado.

4.2. Propiedades mecánicas de la Resina *Clear*

4.2.3. Valores teóricos del fabricante

Este proyecto consiste en la modificación de un material añadiendo un refuerzo compuesto por derivados de grafeno para mejorar sus propiedades de cara a su uso específico en el sector de la bioingeniería. Para saber si el trabajo realizado ayuda a aproximarse al objetivo final, es imprescindible tener una referencia sobre la cual hay que mejorar las propiedades mecánicas. Se ha consultado la página web del fabricante para conocer los valores que, según él, se deberían de obtener experimentalmente y debería servir de referencia para los ensayos con la resina reforzada.

	Post-impresión	Post-curado
Propiedades de tracción		
Resistencia tracción (MPa)	38	65
Módulo de tracción (GPa)	1,6	2,8
Deformación (%)	12	6,2
Propiedades a flexión		
Módulo a flexión (GPa)	1,25	2,2

Tabla 1: Propiedades de la Resin Clear dadas por el fabricante [9]

En la tabla aparecen dos columnas, la de post-impresión y post-curado que corresponden con las propiedades mecánicas justo después de la impresión y después del tratamiento de baño en isopropanol y cámara de radiación respectivamente. Los valores de interés son los que se sitúan en la columna del postcurado, ya que es en las condiciones en el que la resina es utilizada al estar limpia de resina sobrante de la impresión y curada por completo (polimerización completada). Los parámetros del postcurado para los que se han obtenido los valores de la tabla son: un baño en isopropanol de 5 minutos y una estancia de una hora a 60°C en la cámara de radiación UV. Es de suma importancia conocer estos parámetros para poder hacer una comparación de forma coherente y real entre los valores teóricos y los que se obtienen de los ensayos, ya que tienen que poder compararse bajo las mismas condiciones de fabricación. Por tanto, esta configuración es la que se adoptó para ensayar la resina *Clear* y comprobar si los datos aportados por el fabricante son una fuente fiable para basar los cambios en el material que se producirán al añadir las partículas de refuerzo.

Además, realizar los ensayos mecánicos en el laboratorio con la misma resina también es importante para saber hasta qué punto las técnicas de fabricación, y en especial la impresión 3D por estereolitografía, que es la tecnología usada para fabricar las probetas, son fiables y no dañan el material durante el proceso. En definitiva, se puede decir que esto también consistirá en un método de validación de los recursos de fabricación que en principio se usarán.

4.2.4. Valores experimentales

Para proceder con la verificación de las propiedades mecánicas del material de referencia, se imprimen probetas de ensayos de tracción y flexión. A continuación, se someten al tratamiento de postcurado siguiendo las mismas especificaciones del fabricante.

d. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se llevan a cabo con ocho probetas impresas con dos orientaciones distintas de 5° y 85° (orientación relativa a la dirección de aplicación de la fuerza durante el ensayo). El número de probetas para ensayar se determinó en etapas previas a la realización de este trabajo en función de la variabilidad y dispersión de los resultados de los ensayos. Una vez ensayadas todas las probetas, se calcula la resistencia a tracción como la media de las ocho medidas, además de todas las especificaciones de cálculo descritos en el apartado 4.4.

$$\frac{\sum_{i=1}^8 \text{medidas}_i}{8}$$

Ecuación 5: Calcular la media de las medidas

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
5°	1	68,04
	2	67,99
	3	69,51
	4	68,38
	5	68,35
	6	68,68
	7	70,48
	8	68,57
	Media	68,75 ± 0,84
85°	1	72,45
	2	73,30
	3	71,96
	4	70,76
	5	71,41
	6	71,62
	7	71,09
	8	71,77
	Media	71,80 ± 0,8
Media	70,27	

Tabla 2: Resultados de los ensayos a tracción de la resina Clear

Nótese la diferencia de 4,36% (3 MPa) que existe entre las resistencias a distintas orientaciones a favor de la de 85°. En este primer caso, ya se empezó a intuir que podría existir anisotropía.

e. *Ensayos de flexión*

En el caso de los ensayos a flexión, las probetas que se ensayan son cinco, cuyo valor se determinó del mismo modo que en el caso anterior. Para las probetas de flexión, solo se imprimen en una orientación. El cálculo del módulo a flexión también se realiza a partir de la media de todas las medidas y de lo especificado en el apartado 4.4.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Serie (i)	Módulo (MPa)
1	25,88
2	23,36
3	25,23
Media	24,82

Tabla 3: Resultados de los ensayos a flexión de la resina Clear

4.2.5. *Comparación resultados teóricos y experimentales*

En la siguiente tabla se mostrará la comparación de los resultados teóricos y los obtenidos experimentalmente:

	Teóricos	Experimentales
Tracción (MPa)	65	70,273
Flexión (MPa)	2200	24,82

Tabla 4: Comparativa entre los resultados teóricos y los obtenidos en los ensayos

Con respecto a los ensayos de tracción, el valor de experimental obtenido es claramente superior al especificado por el fabricante. En concreto, el resultado obtenido es un 8,1% superior al esperado, por lo que supone una diferencia más que notable. Este resultado supone que la referencia a tomar para la resistencia a tracción de la nueva resina reforzada sea la mayor entre la teórica y la experimental, es decir de 70,273 MPa. Este valor también confirma que el método de fabricación aditiva utilizado para obtener las probetas no daña a la resina por lo que se puede considerar apto para el desarrollo de la investigación.

En cuanto a los valores obtenidos en los ensayos de flexión, se aprecia una diferencia muy grande del orden de dos órdenes de magnitud. Esta brecha entre los dos resultados obligó a comprobar si el procedimiento usado y los cálculos asociados eran correctos. En principio, no se detectó ningún fallo, por lo que, ante la duda, se tomará de referencia el valor experimental obtenido. Aunque este valor resulte ser erróneo servirá de referencia para los ensayos a tracción de la resina reforzada ya que las cuentas, instrumentos y protocolos que se aplicarán para estos serán idénticos a los empleados para conocer el módulo hallado para la resina *Clear*. De todas formas, al tener valores

tan dispares sin haber podido determinar precisamente la causa, las decisiones sobre los pasos a seguir en la investigación se basarán en los ensayos a tracción aunque se sigan haciendo pruebas de flexión para un hipotético apoyo al respecto.

4.3. Variación de la concentración de grafeno con diferentes derivados de grafeno

La primera aproximación que se realizó para conseguir una resina reforzada con grafeno de altas prestaciones mecánicas fue la de añadir en distintas proporciones en masa respecto a la masa de resina diversos compuestos derivados del grafeno, cuyas características ya se han mencionado con anterioridad. El método de fabricación de estas resinas con las distintas características en función de la concentración y tipo del refuerzo es el que está descrito en el apartado correspondiente al protocolo experimental. En cuanto al postcurado, este se realizó con los mismos parámetros (duración del baño en isopropanol, tiempo y temperatura de la cámara de radiación UV) que se habían establecido para este proceso con la resina *Clear* y poder comparar los resultados obtenidos, en principio, en igualdad de condiciones. Más adelante se verá como esta hipótesis resulta ser totalmente errónea.

4.3.3. Resultados de los ensayos de tracción

Los resultados obtenidos en ambos ensayos fueron muy inferiores a los esperados para todas las concentraciones y tipos de derivados de grafeno empleados. A continuación, se muestra el estudio más detallado del caso del grafeno silanizado (GSil), que puede extrapolarse a lo sucedido en el resto de los casos.

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
5°	1	64,90
	2	59,22
	3	62,74
	4	64,34
	5	63,539
	6	63,44
	7	62,47
	8	65,48
	Media	63,26 ± 1,93
85°	1	65,36
	2	66,06
	3	65,50
	4	64,64
	5	65,61
	6	65,27
	7	65,74
	8	64,88
	Media	65,38 ± 0,46
Media	64,32	

Tabla 5: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01GSil

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
5°	1	59,52
	2	57,71
	3	57,70
	4	58,96
	5	59,78
	6	59,09
	7	58,72
	8	59,20
	Media	58,83 ± 0,77
85°	1	61,88
	2	60,26
	3	60,88
	4	61,72
	5	60,92
	6	60,10
	7	60,61
	8	60,09
	Media	60,81 ± 0,7
Media	59,82	

Tabla 6: Resultados de los ensayos de tracción para 0,02GSil

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
5°	1	62,79
	2	63,12
	3	64,01
	4	59,13
	5	64,11
	6	59,85
	7	63,08
	8	63,33
	Media	62,43 ± 1,88
85°	1	65,38
	2	65,66
	3	65,70
	4	65,53
	5	65,17
	6	65,40
	7	65,23
	8	65,38
	Media	65,43 ± 0,19
Media	63,93	

Tabla 7: Resultado de los ensayos de tracción para 0,05GSil

En este último caso, para una concentración de 0,05 en grafeno silanizado, hay dos resultados que se alejan bastante del resto de los valores. Estos dos números corresponden a la probeta 4 y a la probeta 6. Por este motivo se decidió observar al microscopio las fracturas para ver si había alguna razón que explicase esta discordancia. Tal y como se puede percibir, existe un punto oscuro en el origen de la grieta que sería una aglomeración de partículas de grafeno. Este hallazgo evidencia que las concentraciones de partículas de grafeno representan un gran inconveniente para conseguir mejorar las propiedades mecánicas del material ya que actúan como iniciadores de grieta.

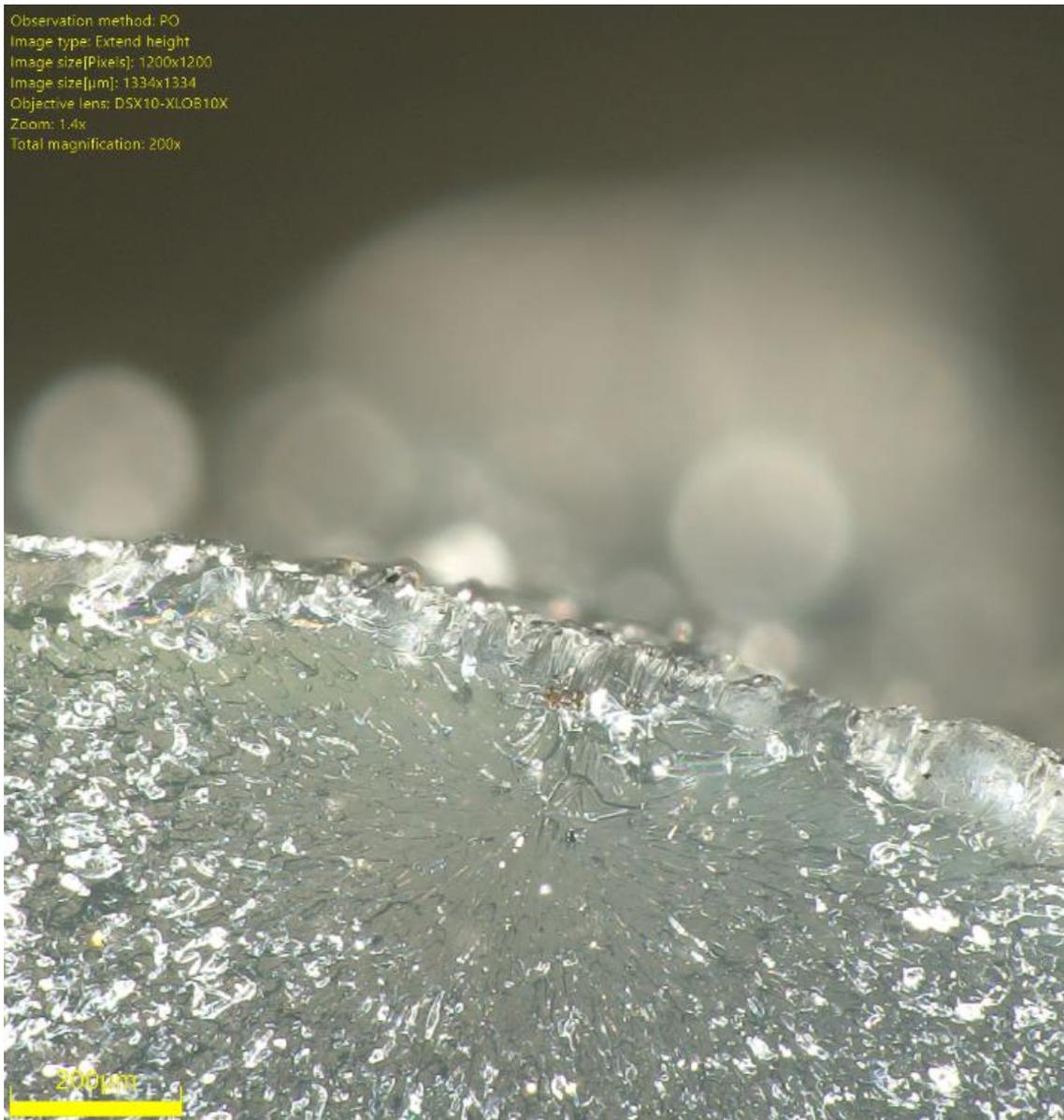


Figura 43: Observación microscópica de la fractura de la probeta 4. Fuente: elaboración propia

De las tablas y comentarios anteriores se pueden sacar cuatro observaciones claras:

- Se percibe una mayor desviación estándar en los resultados de las probetas orientadas a 5° que en las que lo están a 85°.
- En todos los casos se aprecia un cierto nivel de anisotropía, ya que la resistencia a tracción que alcanza el material siempre es del orden de un 3-4% superior para una orientación de 85° que para una de 5°.
- El refuerzo añadido no ayuda en absoluto a mejorar las prestaciones mecánicas de la matriz frente a este tipo de exigencias. En el gráfico siguiente, se ilustra físicamente esta brecha que matemáticamente se traduciría por un empeoramiento de hasta un 13,47%.

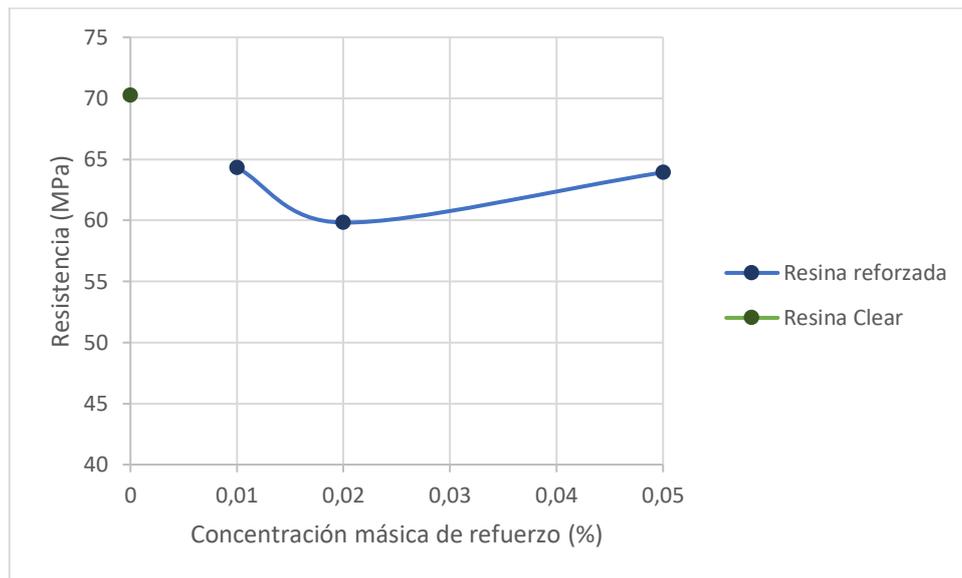


Figura 44: Comparación entre la resistencia a tracción obtenida con el refuerzo y la resistencia de referencia

- Con las observaciones realizadas al microscopio y los resultados de los ensayos, parece que no se han observado importantes aglomeraciones de grafeno. En los casos en los que sí que se ha observado una resistencia a la tracción llamativamente menor respecto al resto de los resultados, sí que se ha podido observar que el origen de la grieta se debía a una aglomeración de grafeno (véase figura 43). De esto se puede inferir que en el caso de que no haya aglomeraciones de grafeno, las distintas probetas rompen a una tensión muy similar, que es lo que sucede en la mayoría de los casos expuestos en las tablas. De hecho, de los 24 ensayos solamente tres resultan llamativos por su dispersión con respecto al resto de probetas de sus mismas características (Probeta 2 para 0,01GSil, Probeta 4 y Probeta 6 para 0,05GSil). Esto supondría una tasa de incidencia del 12,5%, que no es del todo mala, aunque también tenga todavía margen de mejora.

Adicionalmente, se añaden un par de resultados de ensayos de tracción de otras concentraciones y otros tipos de grafeno, hallados del mismo modo que anteriormente, para observar como la resistencia a tracción está lejos de la deseada y no varía mucho (es incluso peor), además de producirse las mismas observaciones.

Orientación	Resistencia (MPa)
5°	55,07
85°	57,47
Media	56,27

Tabla 8: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01G

Orientación	Resistencia (MPa)
5°	64,07
85°	69,82
Media	66,95

Tabla 9: Resultados de los ensayos de tracción 0,05GoSil

En principio, se esperaba que los resultados fuesen más favorables y que se alcanzaran valores de resistencia que, como mínimo, igualasen al de la resina *Clear*. En efecto, los resultados obtenidos son muy inferiores a lo previsto y están muy por debajo de las expectativas de superar las propiedades mecánicas de la resina de referencia. Sin embargo, si cabe destacar que sí parece que los grupos funcionales presentes en la superficie del grafeno (silanos y grupos OH) están aportando una resistencia mayor a la resina que el grafeno sin ninguna funcionalización. Esto se debe a que la presencia de estos grupos químicos podría mejorar la interacción del grafeno con la resina y/o mejorar su dispersión. De hecho, teniendo en cuenta los resultados de 0,01G y 0,01GSil la resistencia aumenta 8MPa, es decir alrededor de un 10,5% adicional respecto al refuerzo de grafeno simple. De esta misma manera, comparando los resultados entre 0,05GSil y 0,05GoSil se podría interpretar que la mejora en 3 MPa de la resistencia a tracción se debe a los grupos OH.

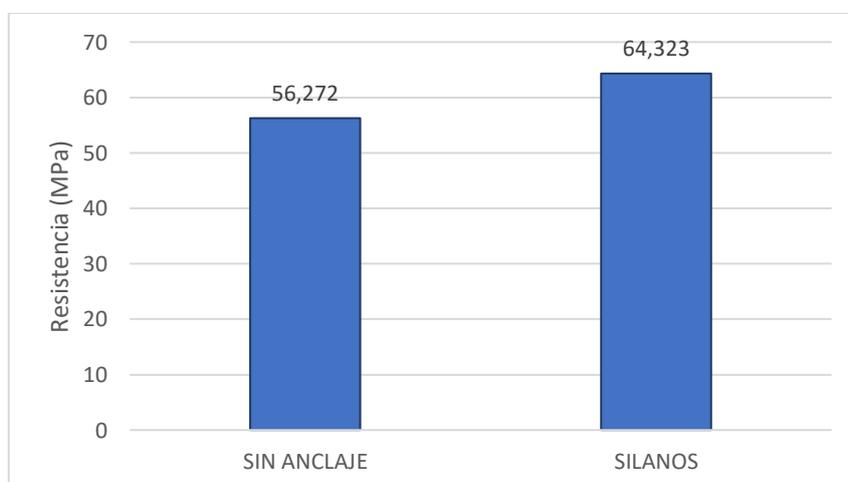


Figura 45: Comparación del efecto de los silanos (0,01G izquierda y 0,01GSil derecha)

A pesar de poder establecerse ciertas relaciones y vínculos coherentes entre concentraciones y tipos de grafeno con los resultados obtenidos, es imprescindible explorar otras vías de mejora de la resina reforzada que no se estuvieran teniendo en cuenta hasta ese momento.

4.4. Segunda línea de investigación: optimización del proceso de postcurado

En vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se decidió llevar a cabo ensayos de Calorimetría de Barrido Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) para determinar si la adición de grafeno tiene algún efecto en el grado de curado de la resina o en la estructura molecular del polímero. Aunque el funcionamiento de estas pruebas no entra dentro del contenido de este trabajo, a continuación, se describirán algunos aspectos generales al respecto para poder entender los resultados obtenidos, su análisis y la influencia que tiene en los siguientes pasos en el desarrollo de la investigación.

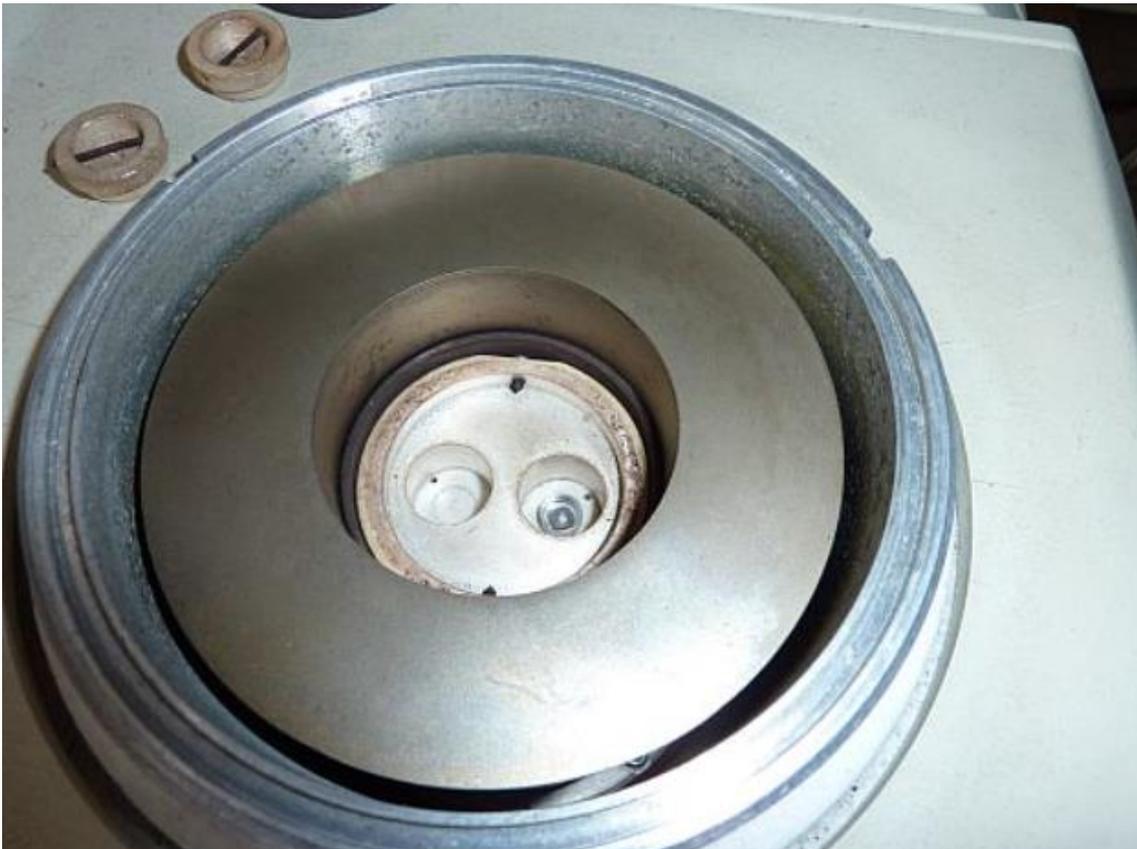


Figura 46: Calorímetro de barrido diferencial. Fuente: [16]

Este proceso es una técnica que se basa en el análisis del comportamiento de un cuerpo frente a la temperatura. El análisis tiene siempre una referencia con unas características calorimétricas ya conocidas (en este caso un crisol de aluminio vacío) para poder comparar la reacción que experimenta el cuerpo del cual nos interesa conocer sus propiedades a medida que aumenta linealmente la temperatura (un crisol de aluminio con la muestra a ensayar). En el caso de que en la muestra se produzca alguna transformación física (como por ejemplo una transición de fase), esta necesitará absorber o liberar una cantidad de calor determinada que la diferenciará de la de referencia. En definitiva, esta prueba se basa en la diferencia de flujo de calor que existe

entre la muestra y la referencia. Uno de los usos posibles es conocer si un cuerpo ha cristalizado del todo, conocer temperaturas de transiciones vítreas, aunque es en la industria de los polímeros donde su uso tiene un gran interés como método de control de calidad en evaluar la pureza de los polímeros o estudiar el proceso de curado.

En las pruebas llevadas a cabo, se han podido establecer observaciones de gran relevancia. En la gráfica siguiente, se observan dos picos de flujos de calor. El primero (a unos 80°C) corresponde con la polimerización por radiación UV y el segundo (a unos 160°C) con la polimerización térmica, es decir con la resina que no ha podido curar por radiación UV. Se da el caso de que las resinas reforzadas con grafeno habían polimerizado parcialmente por UV ya que la amplitud de pico que corresponde este tipo de polimerización es notablemente menor (hay menos flujo de calor). Sin embargo, se produce un pico mucho más amplio que el de la referencia (resina Clear) en el caso de la polimerización por temperatura. Esto explicaría que las resinas reforzadas no curan igual que la resina Clear con una radiación UV de misma duración lo que explicaría su peor comportamiento mecánico estudiado anteriormente.

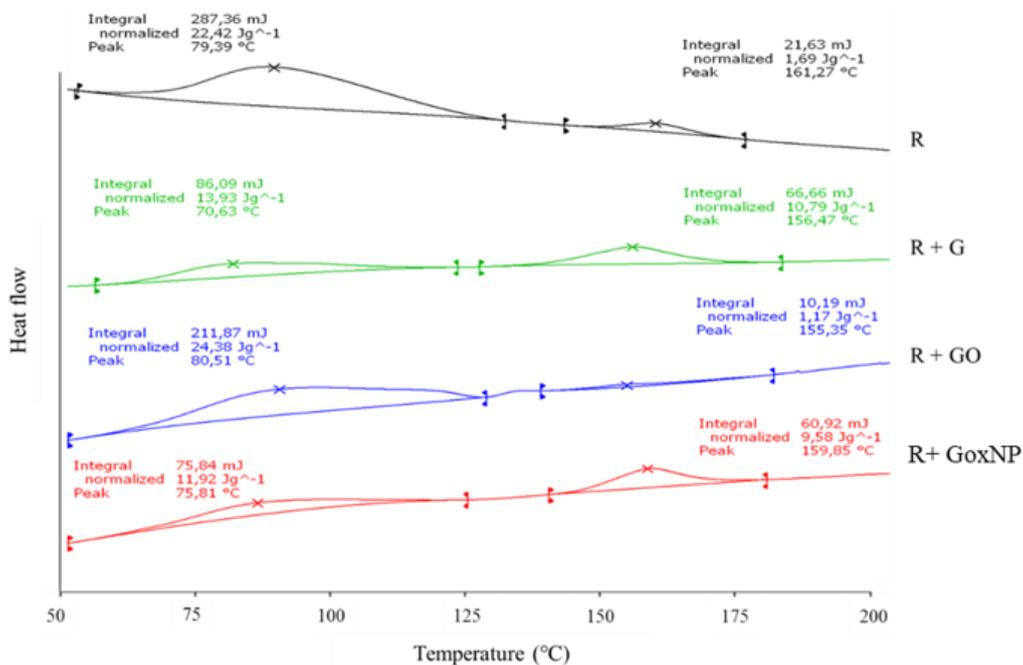


Figura 47: Curvas DSC de la resina (R), Resina+grafeno (R+G), Resina+óxido de grafeno (R+Go), Resina+funciones (GoxNP)

En efecto, un menor grado de polimerización implica una menor ramificación de las cadenas, una menor cohesión intermolecular y, por lo tanto, una menor resistencia frente a cargas mecánicas. A pesar de que los resultados por barrido fueran claros, lo importante seguía siendo determinar por qué existía este menor grado de polimerización en las resinas reforzadas que en la resina de referencia.

El proceso que, en principio, permite asegurar la polimerización completa de la resina es el de postcurado. Tiene sentido que se produzca una polimerización más débil en el caso de la resina reforzada que en el de la resina clara si el proceso de postcurado se realiza utilizando los mismos parámetros. Al fin y al cabo, el grafeno es una partícula sólida y negra que absorbe mucha energía (por radiación o por temperatura) que en

principio la resina no puede absorber para polimerizar. Por ello se determinó que había que establecer unos nuevos parámetros para este proceso.

Con el fin de determinar los nuevos parámetros del tratamiento compuesto de la limpieza en isopropanol y de la cámara de radiación UV, se realizó un proceso de optimización. El objetivo del proceso era el de fijar el tiempo de baño en el isopropanol, el tiempo de exposición a los rayos UV y la temperatura a la que se realizaba la radiación teniendo en cuenta el grado en el que cada una de estas tres variables influye sobre la resistencia a la tracción de la resina reforzada. El método que se permite realizar este estudio es la optimización mediante el algoritmo de Yates.

4.4.3. Algoritmo de Yates y adaptación al proceso de postcurado

El algoritmo de Yates es un modelo de estudio basado en una serie de operaciones matemáticas que permiten extraer unos coeficientes que determinan el grado de afectación de cada una de las variables tenidas en cuenta sobre el resultado final. La base sobre la que funciona es el diseño factorial 2^k , en el k representa el número de variables cuyo efecto sobre el resultado se quiere medir. Cada una de las variables tiene dos niveles: alto (+) y bajo (-). Para poder obtener los coeficientes, se deben obtener los resultados de todas las combinaciones posibles de las variables. [17]

Los cálculos que se deben efectuar para hallar los coeficientes deseados son sencillos, aunque se necesita una tabla como la siguiente para poder explicar con claridad el método de funcionamiento.

Resultado	Combinación	(1)	(2)	(3)	Coeficientes
22	-	54	144	327	40,88
32	A	90	183	5	1,25
35	B	84	30	51	12,75
55	AB	99	-25	-7	-1,75
44	C	10	36	39	9,75
40	AC	20	15	-55	-13,75
60	BC	-4	10	-21	-5,25
39	ABC	-21	-17	-27	-6,75

Tabla 10: Ejemplo ilustrativo del algoritmo de Yates

-Columna '**Resultado**': Se escriben los resultados obtenidos para cada una de las combinaciones posibles.

-Columna '**Combinación**': Se escriben todas las combinaciones posibles de las variables para las que se quiere medir su influencia sobre el resultado.

-Columna **(1)**:

- **4 primeras filas:** la suma de los resultados por parejas sucesivas (22+32=54, 35+55=90, ...)
- **4 últimas filas:** la resta de los resultados por parejas sucesivas (32-22=10, 55-35=20, ...)

-Columna **(2)**: Las operaciones a realizar son las mismas que las de la columna (1) pero en vez de con el valor de los resultados, se toman los valores de la columna (1).

-Columna **(3)**: Los cálculos son idénticos a los de los dos casos precedentes pero usando los valores de la columna (2).

-**Coefficientes**: los coeficientes se obtienen dividiendo el resultado de la columna 3 por cuatro.

$$\text{Coeficiente}_i = \frac{\text{Resultado Columna (3)}_i}{4}$$

Ecuación 6: Obtención de los coeficientes de Yates

En nuestro caso, se han definido tres variables para el algoritmo de Yates, cada una con una letra asignada y dos niveles posibles, que son:

-Baño en isopropanol (**Cleaning, C**):

- **C+** cuando el tiempo de limpieza de las probetas en el isopropanol sea de 10 minutos.
- **C-** cuando el tiempo de limpieza de las probetas en el isopropanol sea de 5 minutos.

-Tiempo en la cámara de radiación UV (**time, t**):

- **t+** cuando el tiempo de exposición a los rayos UV sea de 90 minutos.
- **t-** cuando el tiempo de exposición a los rayos UV sea de 60 minutos.

-Temperatura de la cámara de radiación UV (**Temperature, T**):

- **T+** cuando la temperatura de exposición a los rayos UV sea de 60°C.
- **T-** cuando la temperatura de exposición a los rayos UV sea de 80°C.

Por lo tanto, el número total de combinaciones posibles que se deberán ensayar es de ocho (2^3).

El proceso de optimización se ha realizado con una concentración de refuerzo de 0,05% GSil ya que representa el caso más desfavorable en cuanto a la capacidad de absorción de rayos UV por la resina (véase gráfica 3). De esta forma se estará también optimizando para el resto de los casos (asumiendo que un tiempo de curado mayor al óptimo no produce un decremento de las propiedades).

Las probetas impresas tendrán en todos los casos una orientación de 85°, ya que esta es la orientación que menor variabilidad y dispersión de resultados tiene, por lo que permitirá evaluar el proceso de optimización con un grado mayor de seguridad y de confianza.

4.4.4. Resultados del proceso de optimización del postcurado de la resina reforzada

Siguiendo el proceso recientemente explicados, se exponen a continuación los resultados de los ensayos de tracción. Para cada una de las combinaciones, se han ensayado tres probetas, por lo que el resultado que aparece en la siguiente tabla corresponde con la resistencia media de los valores obtenidos en los ensayos en MPa.

		t(-)	t(+)
T(-)	C(-)	64,72	65,98
	C(+)	59,12	60,18
T(+)	C(-)	68,21	71,13
	C(+)	68,08	69,30

Tabla 11: Resultados de los ensayos de tracción del proceso de optimización. Valores de resistencia a tracción en MPa para la resina Clear con un 0,05% de GSil)

El mejor resultado se obtiene para la combinación siguiente: Tt. En efecto, y validando los resultados obtenidos en los estudios por DSC, un mayor tiempo en la cámara radiación (90 minutos en vez de 60) y una mayor temperatura de exposición a esta radiación (80 en lugar de 60), favorecen las mejoras de la resina con grafeno. De hecho, comparando este resultado con el mejor de los resultados de tracción para 0,05GSil la mejora es de un **8,7%** y el valor de 71,13 MPa es prácticamente equiparable con la resistencia de la resina base.

$$\frac{71,13 - 65,438}{65,438} * 100 = 8,7\%$$

Ecuación 7: Mejora de la resistencia a tracción por optimización para la resina 005GSil

A continuación, se calculan los coeficientes de Yates para las variables explicadas utilizando la tabla correspondiente:

Resultado (MPa)	Combinación	(1)	(2)	(3)	Coeficientes
64,72	-	130,7	250	526,72	131,68
65,98	t	119,3	276,72	6,46	1,62
59,12	C	139,34	2,32	-13,36	-3,34
60,18	tC	137,38	4,14	-1,9	-0,475
68,21	T	1,26	-11,4	26,72	6,68
71,13	Tt	1,06	-1,96	1,82	0,455
68,08	CT	2,92	-0,2	9,44	2,36
69,3	tCT	1,22	-1,7	-1,5	-0,375

Tabla 12: Algoritmo de Yates de la optimización resina 0,05 GSil

T	6,68
t	1,62
C	-3,34

Tabla 13: Coeficientes de Yates (optimización postcurado 0,05 GSil)

Los coeficientes de Yates obtenidos indican en qué medida y si afectan positiva o negativamente al resultado. Lo que se observa es que a mayor temperatura y tiempo de exposición en la cámara de radiación UV, la resistencia aumenta ya que los coeficientes son positivos. En concreto, se puede ver como el efecto de la temperatura es superior al del tiempo, lo que va en línea con los resultados de DSC. Sin embargo, tal y como se esperaba, a mayor duración del baño en isopropanol, menor resistencia se obtiene. Esto es lógico ya que esta etapa sirve precisamente para eliminar la resina sobrante adherida a las probetas disolviéndola. Por tanto, una sobreexposición implica que la resina se dañe resultando en peores prestaciones mecánicas.

Siguiendo los resultados, lo que se debería de hacer es seguir optimizando este proceso aumentando la duración y temperatura de la radiación UV, y reduciendo la duración de la limpieza en isopropanol. Lamentablemente, existen limitaciones operativas de la cámara de radiación UV respecto al tiempo y a la temperatura, ya que sus respectivos máximos son 90 minutos y 80°C, es decir que no se dispone de margen de mejora respecto a los ensayos ya realizados. La única opción restante para seguir optimizando el postcurado es reducir el tiempo de limpieza de la resina.

4.4.5. Resultados del proceso de optimización del postcurado de la resina Clear

A pesar de que el fabricante de la resina recomienda unos procesos que se supone que ya están optimizados para tratar la resina después de la impresión, se decidió comprobar si también existía un margen para optimizar el proceso de postcurado de la resina de referencia. Además de comprobar experimentalmente si las especificaciones del fabricante son precisas, también se pretende comparar en igualdad de condiciones la resina reforzada con la resina Clear.

En este caso también se utilizará el algoritmo de Yates y se extraerán los coeficientes para conocer el grado de influencia que tienen las distintas variables.

		t(-)	t(+)
T(-)	C(-)	68,32	70,24
	C(+)	67,41	69,27
T(+)	C(-)	72,31	73,74
	C(+)	71,99	72,71

Tabla 14: Resultados de los ensayos a tracción del proceso de optimización del postcurado (Resina Clear). Valores de resistencia a tracción en MPa.

Los coeficientes de Yates obtenidos en este caso son los siguientes:

T	0,71
t	0,55
C	-2,64

Tabla 15: Coeficientes de Yates (optimización postcurado Resina Clear)

Al igual que en el caso de la resina reforzada, el mejor resultado se obtiene para la combinación: Tt. Como en el caso anterior, estas observaciones validan los resultados obtenidos en los estudios por DSC y demuestran que un mayor tiempo en la cámara radiación (90 minutos en vez de 60) y una mayor temperatura de exposición a esta radiación (80 en lugar de 60), favorecen las mejoras de la resina con grafeno. Si se compara este resultado con el obtenido con el del proceso de optimización de referencia se obtienen mejoras del orden del **2,7%**.

$$\frac{73,73 - 71,797}{71,797} * 100 = 2,7\%$$

Ecuación 8: Mejora de la resina Clear mediante el proceso de optimización

A pesar de que se haya conseguido mejorar algo la resistencia de la resina Clear, este resultado es menor que el observado para la resina reforzada lo que lleva a pensar que aún existe mayor margen de mejora para la resina reforzada que para la de referencia. Además, los coeficientes de Yates obtenidos tienen un valor absoluto menor para las tres variables lo que significa que el efecto de estas sobre la resistencia a tracción es menor, por lo que el proceso estaría más optimizado y confirma lo previamente mencionado.

Siguiendo los resultados, lo que se debería de hacer es seguir optimizando, en la medida de lo posible este proceso. Se realizará igual que en el caso de la resina reforzada, es decir reduciendo la duración de la limpieza en isopropanol.

4.4.6. Optimización del baño en isopropanol de la resina reforzada

Siguiendo la metodología explicada en los subapartados anteriores, se describe a continuación los resultados de los ensayos de tracción del proceso de optimización del tiempo en isopropanol. En esta ocasión, el proceso de optimización es mucho más sencillo ya que solo se quiere estudiar el efecto de una variable. El procedimiento consistirá en variar los tiempos en el isopropanol de las probetas manteniendo las condiciones más favorables de la cámara de radiación UV halladas en los subapartados precedentes: 90 minutos a 80°C. El proceso se realizó con una concentración de 0,01GSil para desperdiciar el mínimo grafeno posible, porque los resultados de esta concentración habían mostrado ser superiores al de las otras y porque en este caso la concentración no se considera un elemento desfavorable como si lo es en el caso de la absorción de los rayos UV y temperatura. Los tiempos escogidos son 1, 2, 3 y 4 minutos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

	1 min	2min	3 min	4 min
Resistencia a tracción (MPa)	77,71	77,09	76,52	75,17

Tabla 16: Resultados del proceso de optimización del baño en isopropanol de la resina 0,01GSil

Los resultados obtenidos son coherentes con lo analizado previamente ya que existe una relación directa clara entre la disminución de la resistencia a medida que se aumenta el tiempo en el baño de isopropanol, tal y como se aprecia en la gráfica siguiente:

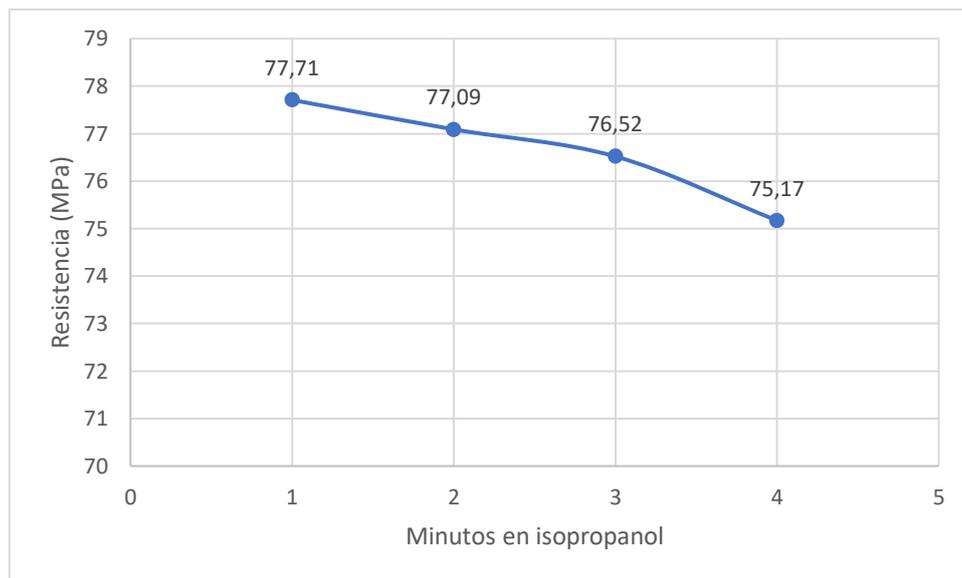


Figura 48: Resultados optimización tiempo en isopropanol para resina 0,01GSil

Sin embargo, aunque parezca que la mejor opción sea la de fijar un baño en isopropanol de tan solo una duración de un minuto, también hay que tener muy en cuenta otro factor de diseño. En este caso, también es importante poder manipular las probetas de forma limpia sin que haya resina sin curar en la superficie ya que se pega mucho, no es lo adecuado para mantener un entorno de trabajo limpio y porque para cumplir con su aplicación final la superficie tiene que estar seca y no pringosa. El tiempo que mejor satisfacía las dos exigencias, la de resistencia a tracción y la de una probeta sin resina pegada a su superficie, era de 3 minutos.

Hasta este punto se ha conseguido mejorar las prestaciones de la resina un **17%** respecto a la resistencia a tracción de las probetas 0,01GSil del apartado 4.2.1.

$$\frac{76,52 - 65,382}{65,382} * 100 = 17\%$$

Ecuación 9: Porcentaje de mejora de la resina reforzada

Sin embargo, como en el caso anterior también hay que comprobar cómo afectan los tiempos de limpieza para la resina *Clear*. Es la única forma de poder comparar los resultados de forma equitativa.

4.4.7. Optimización del baño en isopropanol de la resina Clear

El estudio que se realiza en este apartado es exactamente el mismo que el del apartado anterior solo que en vez de utilizar resina 0,01GSil se utiliza la resina de referencia. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	1 min	2min	3 min	4 min
Resistencia a tracción (MPa)	81,59	80,69	82,40	79,92

Tabla 17: Resultados del proceso de optimización del baño en isopropanol de la resina Clear

Aunque el valor de la resistencia a tracción de la resina de referencia siga siendo muy levemente superior al de la resina reforzada del apartado anterior el incremento que se

4.4.8. Ensayos de tracción con los parámetros optimizados para resina 001GX

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
85°	1	78,17
	2	79,09
	3	77,95
	4	78,03
	5	78,30
	6	77,03
	7	76,58
	8	77,37
	Media	77,82 ± 0,78

Tabla 18: Resultado de los ensayos de tracción para 0,01G

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
85°	1	79,16
	2	74,57
	3	75,07
	4	78,81
	5	77,87
	6	74,50
	7	74,80
	8	70,57
	Media	75,67 ± 2,84

Tabla 19: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01Go

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
85°	1	73,77
	2	79,11
	3	80,46
	4	74,98
	5	76,07
	6	72,47
	7	76,63
	8	78,08
	Media	76,52 ± 2,70

Tabla 20: Resultados de los ensayos de tracción para 0,01GSil

Orientación	Medida (i)	Resistencia (MPa)
85°	1	80,16
	2	78,92
	3	78,74
	4	80,13
	5	79,83
	6	74,29
	7	78,29
	8	76,23
	Media	78,32 ± 2,07

Tabla 21: Resultado de los ensayos de tracción para 0,01 GoSil

A continuación, se muestra la tabla comparativa de todos los resultados anteriores:

	001G	001Go	001GSil	001GoSil
Resistencia (MPa)	77,82	75,67	76,52	78,32

Tabla 22: Comparativa de resultados de los ensayos optimizados de tracción 0,01GX

Como comentario principal se puede remarcar que, desde los primeros ensayos hasta estos últimos, se ha conseguido mejorar la resistencia de la resina reforzada en un **20,85%**.

$$\frac{77,08 - 63,78}{63,78} = 20,85\%$$

Ecuación 10: Porcentaje de mejora de la resina reforzada

Donde:

77,08 representa la media de los resultados de los ensayos optimizados de tracción 0,01GX

63,78 representa la media de los resultados de tracción a 85° del apartado 4.2.1.

Por otro lado, se ha conseguido reducir la diferencia en la resistencia a tracción entre la resina reforzada y la resina de referencia en un **6,57%**, es decir la mitad respecto al porcentaje de diferencia inicial que era de 13,47%.

- Cálculo de la nueva diferencia respecto a la resistencia a tracción entre la resina reforzada y la de referencia una vez el postcurado y el tiempo en isopropanol han sido optimizados:

$$\frac{82,40 - 77,08}{77,08} * 100 = 6,9\%$$

Ecuación 11: Porcentaje de diferencia entre la resistencia de la resina reforzada y la de referencia

Donde:

77,08 representa la media de los resultados de los ensayos optimizados de tracción 0,01GX

82,40 representa el valor de la resistencia a tracción de la resina con el postcurado optimizado y el tiempo en isopropanol de 3 minutos

- Diferencia de los dos porcentajes:

$$13,47 - 6,9 = 6,57\%$$

A pesar de estos dos buenos resultados anteriores, la resina Clear sigue presentando una mayor resistencia a tracción. Las causas de esto se investigarán en futuros pasos que este trabajo no cubrirá. Sin embargo, estas optimizaciones han supuesto una mejora evidente que puede verse como un nuevo punto de partida más cercano al objetivo final.

4.4.9. Vías futuras de investigación

Como se ha demostrado en estos últimos apartados, parecía ser que la causa de las bajas prestaciones mecánicas que la resina reforzada había dado al principio se debía a un proceso de postcurado enfocado erróneamente. La realidad es que se estaban realizando los mismos tratamientos para la resina Clear que, para la resina reforzada, con lo que no se estaba teniendo en cuenta el efecto del grafeno en el proceso de curado de la resina y se estaban obviando las nuevas condiciones que esto último requería.

Una posible vía para explorar sería la de seguir con el proceso de optimizado teniendo en cuenta los coeficientes de Yates obtenidos para tiempo y temperatura. Seguramente, sería una buena opción introducir la resina en horno a unos 160-170°C (según los estudios DSC) para asegurar también la polimerización térmica y quizás experimentar cómo afecta positivamente a la resistencia de la resina reforzada.

También sería una buena e interesante línea de investigación estudiar cómo afecta el grafeno a la cohesión de capas durante el proceso de impresión 3D y si esta cohesión puede medirse o evaluarse de alguna forma. Esto ayudaría para estar seguros de que la cohesión entre capas no es un defecto agrandado por el grafeno y no afecta al rendimiento mecánico de la resina reforzada.

Por último, ya se está intentando sintetizar en el laboratorio una resina que sea biocompatible y biodegradable para poder. Aunque el efecto del refuerzo sobre la resina acrílica usada sería, en principio, aplicable al efecto que tendría sobre esta nueva resina sintetizada, sería de gran utilidad poder dispersar el grafeno y experimentar con ello con una resina que podría utilizarse para la fabricación directa de *scaffolds*.

5. Límites del proceso

El protocolo experimental y los ensayos son meticulosos ya que siguen un determinado orden con el objetivo de que los resultados, en la medida de lo posible, se alteren lo mínimo por motivos ajenos a los cambios llevados a cabo en el material de impresión (derivado de grafeno, escogido, concentración, ...). En concreto, existen varios momentos a lo largo del proceso en el que posibles alteraciones tanto de la mezcla de resina y grafeno como de las condiciones de impresión y postcurado pueden sobrevenir. A pesar de tener en cuenta los tiempos de laboratorio y de impresión, es normal que por escasez de medios logísticos se produzcan tiempos de espera, retrasos y que a veces las impresiones fallen. En estos casos, es difícil valorar cuantitativa y cualitativamente cuanto se daña la resina, cuanto afecta a la estabilidad dimensional de las piezas al igual que a la dispersión de las nanopartículas de grafeno o cuanto se alteran los resultados de los ensayos mecánicos.

5.2. Laboratorio

El protocolo de laboratorio se ha definido para que se reduzcan al máximo variables externas o nuevos parámetros no controlados que afecten negativa o positivamente a la elaboración de la mezcla de resina a imprimir. En efecto, cualquier factor desconocido o no tenido en cuenta alteraría la composición de la mezcla y, por lo tanto, no se obtendrían resultados comparables con los ya obtenidos. Por ello, se sigue el mismo protocolo en todos los casos y se hace de una vez paso a paso sin dejar ninguna etapa pendiente para otro momento y así, por lo menos, reducir al máximo una posible variante como los tiempos de espera entre sonicaciones o el tiempo total de ejecución. Sin embargo, existen otros factores que serían algo más difícil de controlar y podrían tener algún impacto en el rendimiento mecánico de las probetas fabricadas a partir de este material.

Por ejemplo, el grado de dispersión del grafeno es un parámetro muy importante que resulta muy difícil de medir. Como ya se ha dejado claro anteriormente, la correcta dispersión de los conglomerados de grafeno en nanopartículas es de extrema importancia para que las probetas no rompan por la presencia de un defecto (que sería el conglomerado de grafeno), para asegurar que el grafeno cumple con el rol de frenar la expansión de la grieta y para que la polimerización de la resina sea lo más homogénea posible y no se vea entorpecida por partículas de grafeno no dispersas. Para lograr este objetivo, desde el principio del doctorado se ha ido mejorando la técnica de dispersión del grafeno hasta dar con la sonicación que es la que mejor cumple con esta función. Al mismo tiempo se han ido añadiendo variables como la sonicación con MMA y la posterior sonicación en volúmenes que van aumentando de forma progresiva para asegurarse que la dispersión tiene lugar en sucesivas etapas. A pesar de haber dado con la mejor opción posible al alcance, la realidad es que la dispersión del refuerzo no puede medirse o evaluarse cualitativamente y solo se puede conocer una vez que se ensaya la probeta y rompe porque hay un conglomerado que actúa como defecto de la pieza.

A la hora de sonicar, la temperatura a la que se calienta la mezcla alcanza valores relativamente elevadas hasta el punto de tener que refrigerar con hielo y usar protecciones de plástico para manipular los vasos de precipitación en el interior del sonicador. Aunque no se estima que estas temperaturas puedan dañar la resina y el refuerzo, tampoco existe un método para cuantificar si esto es así o no. También, en los pasos de la desgasificación y de la cámara de vacío, el volumen total de mezcla para imprimir se deja reposar en el vaso de precipitación. Durante ese tiempo, es posible que comience a darse un proceso de estratificación en capas que ayude a que las nanopartículas de grafeno ya dispersas durante los pasos anteriores de sonicación se atraigan y vuelvan a juntarse progresivamente. Pero una vez más, es muy difícil estudiar como la mezcla y el posterior comportamiento mecánico se ven afectados por estos supuestos.

En el laboratorio, al final del protocolo, se obtiene un volumen de mezcla de resina y refuerzo suficiente para dos impresiones. Todo el volumen obtenido se divide entre el tanque de impresión y el cartucho, por lo que, para la primera impresión, la calidad de dispersión del grafeno en la resina estaría asegurada, pero en el caso de la segunda impresión, es posible que las nanopartículas de grafeno tienden a juntarse y se produzca una disminución en la dispersión del grafeno e incluso que la resina pueda dañarse por incidencia de la luz, ya sea por el láser o por la luz natural. Además, debido a la larga duración de cada impresión (entre 10 y 12 horas) existía un momento, por regla general durante la noche, en el que la resina del tanque permanecía completamente inmóvil pudiendo producir también en este caso una estratificación del fluido en el que las nanopartículas de grafeno decanten y se acumulen en el estrato más bajo favoreciendo la aparición de conglomerados. Tampoco hay que olvidar que cuanto más tiempo pase entre la fabricación del material compuesto hasta la impresión, aumenta el riesgo de contaminación por elementos externos ya sea por humedad o polución ambiental, cuyos efectos son muy difícil de cuantificar.

5.3. Impresión 3D

A pesar de las grandes ventajas que presenta y de los pasos agigantados a los que avanza, la impresión 3D por estereolitografía sigue sin tener bases de datos contrastados y fiables en cuanto a propiedades mecánicas, procesos de postcurado estandarizados o tratamientos superficiales adecuados para gran variedad de materiales con los que se puede imprimir. Además, para muchos materiales, como la resina *Clear*, de los que sí se dispone de una base de datos de referencia dada por el fabricante, los resultados obtenidos están lejos o no concuerdan exactamente con los recogidos en las referencias. Además de necesitar de un gran número y variedad de ensayos mecánicos (flexión, tracción, fatiga), de análisis posteriores (como por ejemplo observaciones microscópicas), es prácticamente obligatorio optimizar constantemente los parámetros de impresión y de las sucesivas etapas de tratamiento, como se ha hecho a lo largo de este trabajo. En efecto, el espesor de capa, pero sobre todo los parámetros de curado (tanto baño en isopropanol como cámara de radiación UV) han mostrado ser las variables que más afectan ciertas limitaciones en cuanto a la fiabilidad de las propiedades mecánicas de la resina una vez impresa. [6]

Respecto a estas propiedades mecánicas, también se ha observado que las probetas impresas con una orientación de 5° han mostrado un notable menor rendimiento mecánico que las de 85°. De hecho, se aprecia una resistencia que en el peor de los casos es un **8,97%** para una misma mezcla de resina y grafeno (tanto de derivado de grafeno como de concentración), mismo espesor de capa y misma impresión. Esta diferencia es llamativa y ha aparecido en mayor o menor grado en todos los casos (véase tablas de los ensayos mecánicos). A este fenómeno se le ha intentado encontrar una causa, pero no se ha podido demostrar cuál es su verdadero origen. Las diferentes opciones que se barajan se exponen a continuación:

- **Anisotropía:** A pesar de que numerosos artículos actuales confirmen que la anisotropía no se observa para piezas impresas con la tecnología de estereolitografía, lo cierto es que lo observado experimentalmente en este caso no confirmaría esto. La diferencia en la resistencia (especialmente a tracción) entre las distintas orientaciones de las probetas hacen sospechar que sí aparece anisotropía.
- **Tensiones Internas:** Al valorar alguna otra opción como posible razón de este fenómeno se observó que las probetas impresas con una orientación de 5° tienen mayor cantidad de material de apoyo a lo largo de ellas. Podría ser que ya durante la impresión, pero sobre todo durante el posterior proceso de curado se vayan generando tensiones internas debido a las deformaciones térmicas o a la polimerización de forma heterogénea de la resina debido a las diferencias de grosor entre los soportes y la probeta.

Para cualquiera de los dos casos anteriores, no se realizará un estudio más profundo al respecto ya que esta fuera de los límites de este trabajo. Sin embargo, para el doctorado son factores que se están estudiando y analizando para ver cuál es la magnitud de su efecto y como evitar que aparezcan.

Para cerrar este apartado, también es importante mencionar que, aunque se pongan todos los cuidados y se tomen todas las precauciones necesarias para minimizar el efecto de variables externas tanto durante el protocolo experimental como durante el proceso de impresión, a veces fallan las máquinas. En muchas ocasiones, la segunda impresión lanzada se ha parado por causas ajenas al usuario resultando en impresiones fallidas, resultando en la impresión parcial de las probetas, tal y como puede observarse en la figura siguiente. En otras ocasiones, la impresión se ha podido continuar desde el punto en el que se había parado y obtener, de todas formas, las probetas esperadas. Esto conlleva a tener unas probetas de ensayo aparentemente normales, pero es complicado valorar como incide sobre las prestaciones mecánicas y la cohesión entre capas de las estructuras el tiempo de espera, una posible estratificación de la resina del tanque o el cambio de temperatura del entorno de impresión a una temperatura ambiente (por deformación térmica).



Figura 49: Probetas defectuosas debido a un paro en la impresión. Fuente: elaboración propia

6. Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) y huella ecológica

Hoy en día, cualquier investigación científica o desarrollo de una tecnología debe tener en cuenta una dimensión muy importante que es la del desarrollo sostenible. En efecto, temas como la salud, la igualdad, la protección de los ecosistemas, la lucha contra el cambio climático, el consumo responsable o la reducción de emisiones contaminantes y de efecto invernadero, entre otros, marcan la tendencia y las pautas de la política mundial. Con el objetivo de definir la ONU estableció 17 objetivos, llamados los Objetivos de Desarrollo Sostenible, para combatir estos problemas y lograr un desarrollo responsable, inclusivo y de mayor calidad [6]. Por tanto, este trabajo debería tener en cuenta estos nuevos retos a los que la humanidad se enfrenta y tener capacidad de acción sobre estos ODS. En consecuencia, este TFM, al tratarse de un proyecto de investigación sobre nuevos materiales con aplicaciones biomédicas, se alinea con dos ODS que son el número 3 que trata de *Salud y el Bienestar*, y el número 9 que corresponde a la *Industria, Innovación y Tecnología*.



Figura 50: Objetivos de Desarrollo Sostenible. Fuente [18]

Más allá de la alineación con estos objetivos del desarrollo sostenible, es importante, tanto por el contexto climático actual como por el impacto de las actividades industriales sobre el ecosistema, hablar de la dimensión ecológica de este proyecto. Para exponer esto último, en un primer lugar se valorarán los materiales usados para los instrumentos mono uso del laboratorio que se necesitan para llevar a cabo el protocolo. También se hará mención del consumo de agua y electricidad necesarios para cumplir con las especificaciones del protocolo, al igual que de la huella medioambiental generada por la producción de los materiales necesarios (resina, grafeno, ...). Por último, se expondrá en qué medida este proyecto equilibra el consumo de recursos naturales y posibles daños colaterales al medio ambiente con los necesarios contra los beneficiosos avances en distintos ámbitos de la ciencia e ingeniería.

Como ya se ha podido leer en el protocolo, existen ciertos instrumentos de medida que solo son de un solo uso y, por tanto, hay que desecharlos. Esto se da en el caso de las micropipetas que se utilizan para verter la resina en los vasos de precipitación más pequeños durante las primeras etapas de la sonicación. A pesar de que el uso de las pipetas sea necesario para asegurar la precisión de los volúmenes usados que las mezclas de resina y grafeno no se contaminen. Como en cualquier proceso industrial, la fabricación del material conlleva un uso más o menos elevado de recursos energéticos

y naturales. En este caso, la sonicación, la impresión 3D, llevar a cabo los ensayos o la limpieza del material de laboratorio son procesos que requieren de consumo de electricidad y agua.

La resina utilizada para la elaboración del material compuesto a lo largo de este trabajo es biodegradable. Esto supone una gran ventaja para su uso ya que su uso no es nocivo para el medioambiente y los residuos no tienen por qué procesarse de forma particular para reciclarse. En cuanto al grafeno, sería necesario un estudio más profundo sobre la procedencia del que se ha usado para estos experimentos, aunque por lo general, su obtención y posteriores tratamientos para la síntesis de sus múltiples derivados suelen tener un impacto medioambiental moderado. Además, aunque en este caso las proporciones de grafeno utilizadas sean pequeñas hay que tener siempre en cuenta que su bioacumulación resulta tóxica y dañina.

Existen varios factores que hacen que este proyecto de investigación pueda conllevar algunos efectos negativos para el medioambiente o un uso excesivo de distintos tipos de recursos (agua, electricidad, ...). Sin embargo, la investigación en este campo es muy importante y proporcionará avances notables en cuanto a la implementación de nuevos materiales. En efecto, se trata de un inicio de la aplicación del grafeno en micro prótesis óseas mediante la creación de un nuevo material por lo que es normal que no existan métodos estandarizados u optimizados de fabricación para minimizar este efecto. Seguramente, en un futuro, cuando la influencia de las variables esté más controlada o se implementen nuevas técnicas de producción, algunas etapas que a día de hoy requieren de consumo eléctrico o agua puedan acortarse, minimizarse o incluso eliminarse. Los beneficios de la investigación resultan superiores a las desventajas medioambientales que esta genera ya que las cantidades de grafeno utilizadas son muy bajas y la producción del material se está realizando a una escala pequeña. Además, existe un margen de optimización de procesos de fabricación que ayuden a reducir el consumo material y la huella medioambiental.

7. Conclusiones

En este apartado se recogerán, los puntos más importantes que se han explicado en este documento. Como se puede leer a continuación, estos puntos tratarán de varios aspectos como el experimental, el logístico, los resultados obtenidos o el cumplimiento de objetivos.

En cuanto al tema del trabajo, cabe destacar el gran potencial que existe en el mundo de las aplicaciones ingenieriles en la medicina. Todo lo escrito previamente es un ejemplo claro del enorme desarrollo que se está realizando para adaptar materiales ya existentes y crear nuevos materiales con el objetivo de mejorar sus prestaciones, diversificar su uso y aportar beneficios generales. La puesta en común de estos dos sectores tan distintos pero tan esenciales para el avance de la sociedad multiplica las posibilidades de innovación e investigación que, sin duda, harán que en un futuro no muy lejano se alcancen hitos de gran relevancia.

También es curioso como este trabajo es ilustrativo de la revolución que se está produciendo en el mundo de la fabricación. Al nuevo enfoque en el mundo de la ingeniería, se suma el uso de la fabricación aditiva en los procesos de producción. A pesar de ser un ámbito que necesita todavía algunos puntos de mejora, abre un abanico de posibilidades en cuanto a la personalización de productos con nuevos materiales compuestos. Sin duda, esta fusión de nuevas tecnologías con nuevos campos de desarrollo hace que este trabajo haga parte de un sector puntero que representa con claridad la nueva forma de trabajar, innovar e investigar.

Respecto a la investigación, puede decirse que es un método de trabajo de gran dificultad donde son imprescindibles varias cualidades como la capacidad de análisis, la organización, el emprendimiento y la paciencia. A pesar de haberse extendido durante una gran proporción del curso académico, el avance que ha proporcionado este trabajo al conjunto de la investigación es relativamente pequeño. Esto demuestra lo complicado que resulta avanzar en el proceso de investigación. En efecto, ha quedado claro la cantidad de parámetros a tener en cuenta y a analizar para poder comparar resultados y tener una base sólida sobre la que seguir avanzando en el proceso. Como se ha visto a través de los procesos de optimización, el avance de la investigación no es lineal y explorar vías alternativas de desarrollo exige tiempo y adaptación.

En cuanto a los resultados y al cumplimiento de objetivos, se puede decir que se han cumplido parcialmente. Aunque todavía la resina reforzada siga sin superar en prestaciones mecánicas a la resina de base, se han realizado grandes avances ya que la diferencia de resistencia se ha reducido y la mejora en las prestaciones a tracción de la resina reforzada ha sido superior a un 20%. Esto se ha conseguido a través de la optimización del proceso de postcurado. El utilizado anteriormente era el incorrecto y mediante su optimización se ha podido conocer en qué medida afectan cada una de las variables de este proceso al curado de la resina, que resulta clave en las propiedades mecánicas de esta.

A continuación, se listan los principales resultados obtenidos del trabajo realizado:

1. Adición de nanopartículas de grafeno:
 - Empeoran en un 13,5% la resistencia de la resina si no se optimiza el proceso de postcurado porque la presencia de grafeno hace que en la impresora la resina no cure bien.
 - Las nanopartículas de grafeno sin funcionalizar con grupos silano muestran resultados inferiores de hasta un 10,5%.
 - Mejores resultados obtenidos con concentración másica de 0,05GoSil gracias a la presencia de grupos oxidados y la funcionalización química con los grupos silanos, que hace que mejore la dispersión y la interacción con la matriz.
2. Optimización del proceso de postcurado:
 - Proceso clave para el curado de la resina y mejorar las prestaciones mecánicas.
 - A mayor tiempo y temperatura de exposición UV, y menor tiempo en baño en isopropanol, mejores son las prestaciones mecánicas de las probetas.
 - Se han fijado nuevos parámetros de postcurado: 3 minutos en isopropanol, 90 minutos y 80°C en la cámara de radiación UV.
 - Reducción a la mitad porcentual de la diferencia de resistencia entre la resina de base y la reforzada con respecto al caso sin optimizar.
 - Diferencia mínima entre los distintos derivados del grafeno, aunque el mejor resultado se aprecia para GoSil.

De cara al futuro, quedan varias líneas de investigación abiertas, cuya resolución es clave para alcanzar el objetivo final. Estas se tratan de una nueva vía de investigación para conseguir mejorar definitivamente la resistencia de la resina de base, desarrollar algún método que permita evaluar la influencia de los parámetros descritos en el apartado de límites del proyecto cuantitativa y cualitativamente de forma más precisa o realizar un estudio más profundo sobre las causas de la anisotropía observada.

8. Referencias

[1] Wright, Z.M., Arnold, A.M., Holt, B.D. et al. Functional Graphenic Materials, Graphene Oxide, and Graphene as Scaffolds for Bone Regeneration. *Regen. Eng. Transl. Med.* 5, 190–209 (2019).

<https://link.springer.com/article/10.1007/s40883-018-0081-z>

[2] Apuntes de la asignatura ‘Materiales Avanzados y Técnicas de Unión’, Universidad Pontificia Comillas (ICAI)

[3] Pequeña historia de los materiales compuestos, Alberto Pérez, 2012
<https://alberto-perez.tumblr.com/post/23554188761/peque%C3%B1a-historia-de-los-materiales-compuestos>

[4] Biomaterials Science: an Introduction to materials in Medicine, Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, 2004
https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=9PMU1iYGe34C&oi=fnd&pg=PR5&dq=history+of+biomaterials&ots=goRdxjnwEy&sig=n8pzzD9YwBdBdBj3Wr5VftWow_4#v=onepage&q=history%20of%20biomaterials&f=false

[5] López de Armentia, S., del Real, J.C., Paz, E., Dunne. N.J., Advances in biodegradable 3D printed scaffolds with carbon-based nanomaterials for bone regeneration

[6] Cosmi, F., Dal Maso, A., A mechanical characterization of SLA 3D-printed specimens for low-budget applications, *Materials today: Proceedings*, Elsevier, 2020

[7] CESAR-JUAREZ, Ángel Adrián et al. Uso y aplicación de la tecnología de impresión y bioimpresión 3D en medicina. *Rev. Fac. Med. (Méx.)* [online]. 2018, vol.61, n.6 [citado 2021-08-30], pp.43-51.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0026-17422018000600043

[8] Eggert, S., Apuntes de la asignatura Bioprinting: Fundamentals and Applications (Technische Universität München)

[9] Página web Formlabs,
<https://formlabs.com/es/store/clear-resin/>

[10] Página Wikipedia del isopropanol,
<https://es.wikipedia.org/wiki/2-Propanol>

[11], Apuntes de (Università degli Studi di Roma ‘La Sapienza’)

[12] Página web Easydur
<https://www.easydur.com/es/dyno-universal/>

[13] del Real, J.C., Ballesteros, Y., Apuntes asignatura Ingeniería de Materiales (Universidad Pontificia Comillas, ICAI)

[14] Página web Ibertest,
<https://www.ibertest.es/products/dispositivos-de-ensayo-para-probetas-normalizadas/>

[15] Página web Directindustry,
<https://www.directindustry.es/prod/zwickroell-gmbh-co-kg/product-15660-468603.html>

[16] Página Wikipedia DSC,
https://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido

[17] Riedwyl, H., Modyfying and using Yates' algorithm, Statistical papers 39, 41-60, 1998.

[18] Página web de la ONU, Objetivos de desarrollo Sostenible
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>