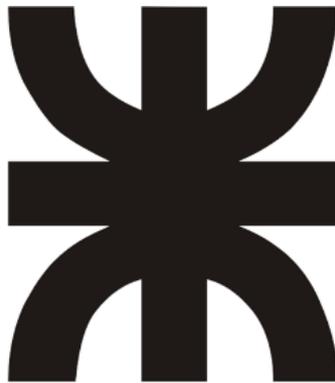


DESARROLLO DE IMPLANTES BIOMÉDICOS BASE TITANIO ASISTIDOS CON IMPRESIÓN 3D



Proyecto final

Ingeniería Metalúrgica
Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Córdoba

Autores

Segura, Nicolás
Soria, Leo Gastón

Tutor

Ing. Cantero, Santiago Marcelo

Co-tutor

Ing. Roure, César Andrés

Diciembre 2019



Agradecimientos

En nombre de ambos integrantes de este proyecto, queremos agradecer principalmente a nuestras familias, que desde un principio han dado su apoyo a través de todos los años recorridos en nuestra carrera. Constancia, perseverancia, esfuerzo y dedicación son algunos de los valores que nos inculcan a diario, ayudando a que cumplamos nuestros sueños.

A nuestro tutor Ing. Santiago M. Cantero y Co-tutor Ing. César A. Roure, que siempre han brindado total predisposición, nos han guiado y ayudado en las actividades realizadas dentro del Laboratorio. Al Dr. Ing. Roberto O. Lucci, por el aporte de conocimientos relacionados con el tema a desarrollar, por acompañarnos y apoyarnos desde el principio de la carrera, con un único fin, crecer día a día. Al jefe de laboratorio, Ing. Oscar E. Marín, por poner a disposición las instalaciones del Laboratorio del Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Al Director del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, el Ing. Diego H. Suárez, por confiar siempre en nosotros para el desarrollo de las actividades de investigación, que es el lugar donde nace la propuesta del presente trabajo.

Al departamento de Ing. Metalúrgica de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba y sus docentes por ofrecer gentilmente respuestas a nuestras inquietudes y formarnos como futuros ingenieros.

A la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, que es nuestra segunda casa y a diario brinda la posibilidad de que muchos jóvenes, como nosotros, hagan realidad sus sueños de manera gratuita.

A todos aquellos que nos han apoyado, de una forma u otra para que hoy nos encontremos en la recta final de la carrera.

A todos ellos que hicieron posible este sueño, simplemente, ¡Gracias!

Segura, Nicolás

Soria, Leo Gastón



Resumen

Los problemas degenerativos, discontinuidades e inflamaciones articulares del hueso, afectan a millones de personas en el mundo. Los implantes son elementos necesarios para reparar o alterar los tejidos corporales naturales. Para ello, se deben desarrollar de tal manera que sean “amigables” con el cuerpo humano y que cumplan con ciertos requisitos, como ser biocompatible y poseer propiedades químicas y mecánicas similares a la del hueso.

El titanio presenta propiedades mecánicas adecuadas, es cuasi-bioinerte, se osteointegra y posee una excelente resistencia a la corrosión en relación a los demás metales y aleaciones. Por el contrario, los metales poseen una excesiva rigidez frente al hueso, pudiendo generar el fenómeno conocido como apantallamiento de tensiones.

La hidroxiapatita (HAP) es un material biocerámico con propiedades mecánicas deficientes, pero que posee una composición química similar a los huesos y puede promover el crecimiento de tejidos naturales. La combinación de HAP con un material biocompatible de buenas cualidades mecánicas, tal como una aleación de titanio (Ti), despierta un gran interés para la formación de un material compuesto, el cual pudiera englobar dichas propiedades. Si a ello le adicionamos la porosidad, se disminuiría el módulo elástico acercándose a la del hueso, favoreciendo además la osteointegración y evitando el apantallamiento de tensiones.

Este trabajo investiga un proceso pulvimetalúrgico para la obtención de materiales compuestos porosos de titanio, mediante la obtención de muestras en “verde” con la técnica de “Gel-Casting” y posterior sinterización. Además, se estudiará la posibilidad de obtener materiales porosos compuestos de titanio (Ti) e hidroxiapatita (HAP), así como la implementación de la tecnología de impresión 3D en polímeros para asistir en la fabricación de moldes con las geometrías adecuadas tanto para la obtención de muestras estándares, así como prototipos de implantes a escala.

Durante el desarrollo de la investigación se estudian parámetros de sinterización (tiempo, temperatura y atmósfera protectora). Se evaluarán diferentes proporciones de Ti-HAP-Poros. Se implementará el uso de la tecnología de impresión 3D en polímeros para diseñar y desarrollar moldes, modelos y prototipados de implantes biomédicos. Por último, se llevará a cabo la evaluación de las características microestructurales de los materiales obtenidos, empleando técnicas de microscopía óptica (OM), Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM-EDS), análisis mediante software, y análisis mecánicos de dureza y compresión.



Tabla de Contenidos

1.	Alcance del proyecto	1
2.	Objetivos.....	1
2.1.	Objetivos generales.....	1
2.2.	Objetivos particulares	1
3.	Conceptos generales y particulares	2
3.1.	Biomateriales.....	2
3.2.	Titanio	9
3.2.1.	Propiedades físicas.....	11
3.2.2.	Propiedades químicas.....	12
3.3.	Aleaciones base titanio	14
3.4.	Hidroxiapatita.....	16
3.5.	Biocompatibilidad	19
3.6.	Fijación del implante	22
3.7.	Osteointegración.....	23
3.8.	Hueso, estructuras y propiedades	27
3.9.	Métodos de fabricación de prótesis	30
3.9.1.	Tratamientos y recubrimientos	30
3.9.2.	Aplicación de recubrimiento poroso y bioactivo	31
3.10.	Pulvimetalurgia del titanio	32
3.11.	Tecnología por impresión 3D.....	37
4.	Materiales y métodos.....	41
4.1.	Materiales utilizados	41
4.1.1.	Hidruro de titanio	41
4.1.2.	Hidroxiapatita	42
4.1.3.	Resina acrílica.....	43
4.1.4.	Monómero	44
4.2.	Equipos utilizados.....	44
4.2.1.	Impresora 3D.....	44
4.2.2.	Bomba de alto vacío.....	46
4.2.3.	Horno eléctrico	47
4.2.4.	Elementos varios.....	47
4.3.	Metodología	50
4.3.1.	Flow-sheet	50
4.3.2.	Descripción del proceso utilizado.....	51
4.3.3.	Desarrollo y diseño de prótesis a escala.....	57
4.3.4.	Impresión de modelos	58
5.	Resultados y discusión.....	61
5.1.	Análisis visual	61
5.1.1.	Probetas en verde	61
5.1.2.	Probetas sinterizadas	62
5.2.	Estructura metalográfica	63
5.3.	Composición química	66
5.4.	Análisis dimensional.....	72



5.5.	Propiedades mecánicas	73
5.5.1.	Ensayo de compresión.....	73
5.5.2.	Dureza	75
5.6.	Análisis de porosidad	76
5.7.	Análisis de HAP	77
6.	Conclusiones	80
6.1.	Conclusiones generales	80
6.2.	Conclusiones específicas.....	80
6.3.	Recomendaciones para estudios futuros	81
7.	Lista de referencias y bibliografía	82
8.	Anexos	85



Lista de tablas

Tabla 1. Requisitos de los implantes.....	3
Tabla 2. Ejemplos, propiedades y aplicaciones de biomateriales utilizados en implantología.	5
Tabla 3. Propiedades mecánicas de titanio comercialmente puro.	14
Tabla 4. Mecanismos de control óseo en la interfase hueso – implante.	26
Tabla 5. Tecnologías disponibles para la impresión 3D.	40
Tabla 6. Concentraciones de las mezclas y designación de las muestras.....	51
Tabla 7. Parámetros de impresión.....	59
Tabla 8. Resultados obtenidos en análisis de muestra HAP.....	68
Tabla 9. Resultados obtenidos en análisis de diferentes muestras.....	68
Tabla 10. Valores de altura antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.	72
Tabla 11. Valores de diámetros antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.	72
Tabla 12. Valores de volumen antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.	73
Tabla 13. Valores de masa antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.	73
Tabla 14. Dimensiones de probetas analizadas por compresión.	74
Tabla 15. Resultados obtenidos en ensayos de compresión.	74
Tabla 16. Valores de dureza obtenidos sobre probetas sinterizadas.	75
Tabla 17. Cantidad porcentual de porosidad medidas en las probetas con Matlab.	77
Tabla 18. Cantidad porcentual de HAP medidas en las probetas con Matlab.....	78



Lista de figuras

Ilustración 1. Clasificación de biomateriales según su composición.	8
Ilustración 2. Artroplastia de cadera donde intervienen materiales metálicos, cerámicos y poliméricos.	9
Ilustración 3. Minerales de titanio. Izquierda: Rutilo (TiO_2). Derecha: Ilmenita ($FeTiO_3$). ...	10
Ilustración 4. Representación gráfica de stress shielding.	15
Ilustración 5. Mineral de hidroxiapatita.	16
Ilustración 6. Osteointegración de implante dental de titanio con recubrimiento bioactivo. ...	24
Ilustración 7. Osteoinducción, osteogénesis, osteoconducción y osteointegración.	26
Ilustración 8. Estructura ósea. 1-Hueso cortical, 2- Hueso trabecular, 3- Sistema de Havers, 4- Vaso sanguíneo, 5- Canal de Havers, 6- Canal de Volkmann, 7- Periostio, 8- Revestimiento óseo, 9- Vasos del periosteo, 10- Osteoclastos, 11- Osteoblastos, 12- Osteocitos.	28
Ilustración 9. Comparación entre método convencional y pulvimetalurgia de titanio.	34
Ilustración 10. Mecanismo de superposición de capas en impresión 3D.	38
Ilustración 11. Método DMLS para impresión de prótesis.	40
Ilustración 12. Hidruro de titanio.	42
Ilustración 13. Hidroxiapatita sintética.	42
Ilustración 14. Resina acrílica en polvo.	43
Ilustración 15. Monómero utilizado.	44
Ilustración 16. Impresora 3D utilizada.	45
Ilustración 17. Filamentos plásticos utilizados.	46
Ilustración 18. Bomba de vacío.	46
Ilustración 19. Horno de vacío.	47
Ilustración 20. Navecilla de porcelana.	48
Ilustración 21. Espátula.	48
Ilustración 22. Balanza digital.	48
Ilustración 23. Recipientes de porcelana.	49
Ilustración 24. Mezcladora con recipiente en forma de "Y".	49
Ilustración 25. Flowsheet del proceso utilizado.	50
Ilustración 26. Modelos en 3D para obtención de los moldes de silicona por colado.	51
Ilustración 27. Defectos obtenidos en muestras en verde.	52
Ilustración 28. Moldes en negativo para obtención de muestras en verde.	53
Ilustración 29. Barro producido luego de mezclar los polvos con el monómero.	55
Ilustración 30. Ciclo de sinterizado.	56
Ilustración 31. a) Diseño primitivo y evolución. b) Diseño final de tallo femoral.	57
Ilustración 32. Tallo femoral a) en escala 1:2 y b) en escala 1:1.	57
Ilustración 33. Diseños de negativos para obtención de prótesis de tallo femoral.	58
Ilustración 34. Negativos de moldes obtenidos por impresión 3D.	58
Ilustración 35. Matrices impresas con PLA. a) Con tratamiento superficial de cloroformo y b) sin tratamiento.	60
Ilustración 36. Despiece de matriz para obtención de tallo femoral.	60
Ilustración 37. Probeta cilíndrica en verde.	61
Ilustración 38. Tallo femoral a escala antes de la sinterización.	61



Ilustración 39. Prototipo de tallo femoral a escala sinterizado.....	62
Ilustración 40. a) Microfotografía de muestra 88-7-5 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.....	63
Ilustración 41. a): Microfotografía de muestra 86-7-7 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.....	63
Ilustración 42. a) Microfotografía de muestra 83-7-10 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.....	64
Ilustración 43. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 88-7-5.....	64
Ilustración 44. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 86-7-7.....	65
Ilustración 45. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 83-7-10.....	65
Ilustración 46. Resultados de la composición química de la HAP.....	67
Ilustración 47. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 88-7-5.....	69
Ilustración 48. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 86-7-7.....	70
Ilustración 49. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 83-7-10.....	71
Ilustración 50. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 88-7-5.....	76
Ilustración 51. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 86-7-7.....	76
Ilustración 52. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 83-7-10.....	77
Ilustración 53. Análisis de HAP sobre muestra de composición 88-7-5.....	78
Ilustración 54. Análisis de HAP sobre muestra de composición 86-7-7.....	78
Ilustración 55. Análisis de HAP sobre muestra de composición 83-7-10.....	79



1. Alcance del proyecto

Este trabajo investiga el desarrollo de biomateriales compuestos base titanio porosos que contribuyan a una mejora en la osteointegración. Esto es debido principalmente a dos factores, la porosidad y la hidroxiapatita.

Si bien el tema de investigación propuesto abarca campos de estudios muy diversos, nos enfocaremos principalmente en los aspectos de diseño, prototipado en impresión 3D y aspectos de la pulvimetalúrgica del titanio, empleando la técnica de “Gel Casting” y posterior sinterización. Para ello, se estudiaron los softwares de diseño, el desarrollo de prototipos mediante impresión 3D en polímeros, variables de sinterización, características metalográficas y propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

2. Objetivos

2.1. Objetivos generales

Desarrollar mediante pulvimetalurgia e impresión 3D el prototipado de biomateriales porosos compuestos de titanio e hidroxiapatita.

2.2. Objetivos particulares

- ✓ Fabricar muestras a partir del uso de TiH_2 – Resina acrílica - HAP en polvo para obtener probetas en verde, utilizando distintas proporciones de los mismos.
- ✓ Estudiar los parámetros y variables del proceso de sinterización.
- ✓ Caracterizar las estructuras metalográficas de las muestras sinterizadas.
- ✓ Caracterizar las propiedades mecánicas de los productos obtenidos.
- ✓ Diseñar y obtener mediante la asistencia de la impresión 3D, una prótesis de cadera a escala.



3. Conceptos generales y particulares

3.1. Biomateriales

Un biomaterial es aquel farmacológicamente inerte diseñado para ser implantado dentro de un organismo vivo. El biomaterial se implanta con el objeto de sustituir o regenerar tejidos que han sufrido daños o se han perdido por traumatismos, malformaciones o enfermedades degenerativas. Es decir, hablar de biomateriales implica hablar de materiales capaces de estar en contacto con tejidos vivos, durante un período de tiempo, como parte del tejido, con la finalidad de completarlo y/o de ayudar a mejorar el funcionamiento de éste cuando forma parte de un sistema, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él, a menos que así se hubiera diseñado.

Debido a que los biomateriales restauran funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo, es esencial entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los materiales biológicos, por lo que son estudiados bajo tres aspectos fundamentales: materiales biológicos, materiales de implante y la interacción existente entre ellos dentro del cuerpo. Dispositivos como miembros artificiales, amplificadores de sonido para el oído y prótesis faciales externas, no son considerados como implantes.

En algunos casos, la función de los tejidos u órganos es tan importante que no tiene sentido el remplazarlos por biomateriales, por ejemplo, la médula espinal o el cerebro.

La principal problemática en la sustitución de una prótesis, es que el hueso receptor se encuentra más deteriorado, presentando menores tasas de osteointegración. Por ello, es importante desarrollar nuevos materiales y tratamientos superficiales que aumenten la vida útil, mejoren la biocompatibilidad y pospongan las revisiones. [1]

El éxito de un biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: propiedades y biocompatibilidad del implante, condiciones de salud del receptor, y habilidad del cirujano que realiza el implante; la física sólo se aplica al primero.

Los requisitos que debe cumplir un biomaterial se encuentran resumidos en la tabla 1:



Tabla 1. Requisitos de los implantes.

<i>Compatibilidad</i>	<i>Propiedades mecánicas</i>	<i>Procesabilidad</i>
✓ Reacción con los tejidos		
Biocompatibilidad	Tenacidad	Métodos de fabricación
Osteointegración		
Bioactividad	Resistencia la rotura	Consistencia y conformidad
✓ Resistencia a la corrosión	Ductilidad	Disponibilidad de materia
Liberación de iones		
Capa de óxido	Modulo elástico	prima
Pasividad		
Potencial de corrosión	Resistencia a la fatiga	Calidad de materia prima
✓ Propiedades superficiales	Dureza	Esterilidad
Rugosidad		
Topografía	Resistencia al desgaste	Capacidad de producción
Mojabilidad		
Energía superficial		Costos de producción
Cristalinidad		

Los usos quirúrgicos de los biomateriales son múltiples, por ejemplo, para implantes permanentes:

✓ En el sistema esquelético muscular, para uniones en las extremidades superiores e inferiores (hombros, dedos, rodillas, caderas, etc.) o como miembros artificiales permanentes;

✓ En el sistema cardiovascular, corazón (válvula, pared, marcapasos, corazón entero), arterias y venas;

✓ En el sistema respiratorio, en laringe, tráquea y bronquios, diafragma, pulmones y caja torácica;

✓ En sistema digestivo: esófago, conductos biliares e hígado;

✓ En sistema genitourinario, en riñones, uréter, uretra, vejiga;

✓ En sistema nervioso, en marcapasos;

✓ En los sentidos: lentes y prótesis de córneas, oídos y marcapasos caróticos;



- ✓ Otras aplicaciones se encuentran por ejemplo en hernias, tendones y adhesión visceral;
- ✓ Implantes cosméticos maxilofaciales (nariz, oreja, maxilar, mandíbula, dientes), pechos, testículos, penes, entre otros.

Según su composición química, los biomateriales se clasifican en metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos; de acuerdo con su origen en naturales y sintéticos y por su estructura, en compactos y porosos. [2]

En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos, propiedades y aplicaciones de cada grupo de biomateriales utilizados en la actualidad.

Los biomateriales poliméricos, ampliamente utilizados en clínica, deben su éxito a las enormes posibilidades que presentan, tanto en variedad de compuestos, como en ofrecer la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características bien determinadas, y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, películas o bloques.

Pueden ser tanto naturales como sintéticos y, en cualquier caso, se pueden encontrar formulaciones bioestables, esto es, con carácter permanente, particularmente útiles para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos, y biodegradables, esto es, con carácter temporal con una funcionalidad adecuada durante un tiempo limitado, el suficiente mientras el problema subsista.

Tanto en implantes quirúrgicos, membranas protectoras o en sistemas de dosificación de fármacos existen aplicaciones de este tipo de materiales, y particular importancia tienen los cementos óseos acrílicos, que han encontrado importantes campos de aplicación, en particular, en traumatología.



Tabla 2. Ejemplos, propiedades y aplicaciones de biomateriales utilizados en implantología.

<i>Biomateriales</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Aplicaciones</i>	
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables, aleaciones de titanio (Ti), de Cobalto (Co), Nitinol	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión.	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales.
	Cobre (Cu)	Se corroe en el útero	Dispositivos anticonceptivos
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibles con saliva	Implantes dentales y reparaciones
Plásticos (Polímeros)	Espirales vasculares elásticos (stents)	Biocompatibles con sangre	Reparación de venas y arterias
	Goma sintética, polietileno, polipropileno, acrílico, teflón	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial; nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial. Cirugía plástica estética.
	Dacron, Nylon		Hilos de sutura
Cerámicos	Óxidos metálicos, alúmina, zirconia, titania, fibra de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación	Prótesis de caderas, dientes cerámicos, cementos.
Compuestos	Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita porosa. Material cubierto con carbón o diamante.	Buena biocompatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardiaca, restauración de articulaciones.



Como se mencionó anteriormente, los polímeros pueden ser de tres tipos:

- ✓ Polímeros naturales: provenientes directamente del reino vegetal o animal. Por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural y ácidos nucleicos.
- ✓ Polímeros artificiales: son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos de ciertos polímeros naturales. Por ejemplo: nitrocelulosa.
- ✓ Polímeros sintéticos: son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplo: nylon, polietileno, polimetil metacrilato.

Con respecto a los biomateriales metálicos, cabe señalar que el número de elementos metálicos que se utilizan en la fabricación de implantes es muy limitado, si tenemos en cuenta que más de tres cuartas partes del sistema periódico lo son. El primer requisito para su utilización es que sean tolerados por el organismo, por lo que es muy importante la dosis que puedan aportar a los tejidos vivos. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión.

Todo químico conoce bien que la corrosión es un problema general de los metales, más aún si están inmersos en un medio hostil como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37 °C. Sin embargo, algunos metales se escapan a este problema, como son los metales preciosos. Otros, al formar una capa de óxido en su superficie, se pasiva, protegiendo el interior del metal al evitar que avance la corrosión, como ocurre en el titanio. Sobre este último se hará especial hincapié, debido a que es el metal utilizado para el estudio de este proyecto final.

Los biomateriales cerámicos, por su parte, podrían pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química, que conlleva una clara biocompatibilidad. Pero no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva son bioactivos. Las biocerámicas se introducen en una época (década de los 70) en la que comenzaban a detectarse fracasos en los biomateriales utilizados hasta ese momento, como eran el acero, aleaciones de cobalto y polimetil metacrilato.

El fracaso se debía, entre otras razones, a la encapsulación de estos materiales, lo que hizo dirigir la mirada hacia las cerámicas, en un intento de buscar una buena osteointegración. Sin embargo, la fragilidad de las biocerámicas restringió su campo de aplicación, seleccionando sólo funciones que no necesitaran elevadas prestaciones mecánicas,



a excepción de la alúmina y la zirconia, que se emplearon y emplean en articulaciones de cadera. Hay que tener presente que las biocerámicas podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y osteointegración y, a su vez, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso.

El fosfato de calcio (hidroxiapatita) es utilizado en la fabricación de implantes por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos, ya que presenta buenas propiedades como biomaterial, tales como biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso. [3] Más adelante se profundizará sobre ello.

En la ilustración 1 se muestra un breve resumen de la clasificación de los biomateriales utilizados en la actualidad.

Por otra parte, según el tiempo de permanencia los biomateriales se clasifican en:

✓ Material de osteosíntesis: tornillo, clavo, clavos intra-medulares, placas, clavos-placas, etc. La función de estos implantes es el sostén o soporte interno, intra-medular, trans-oseo, adosado o fijado al hueso. En general, pueden ser extraídos cuando el proceso biológico reparativo ha terminado, puesto que el hueso es capaz de soportar las exigencias habituales sin su auxilio.

✓ Prótesis: se las emplea para reemplazar total o parcialmente un hueso o una articulación irreparablemente dañados en su morfología, estructura o función.

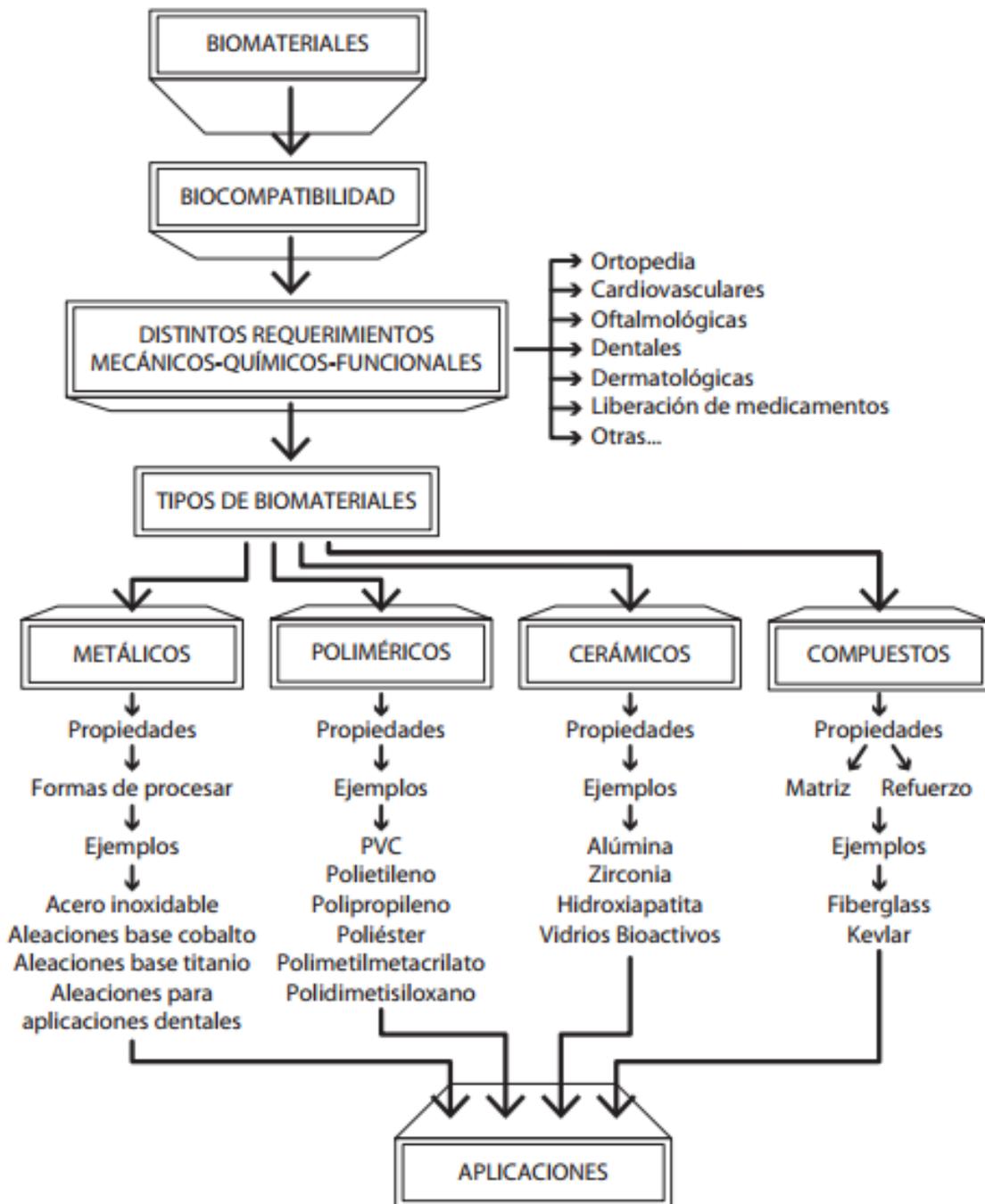


Ilustración 1. Clasificación de biomateriales según su composición.

Los implantes, de acuerdo con los materiales que estén realizados, no se ven como una unidad, ya que es muy frecuente utilizar distintos tipos de ellos, como pueden ser metálicos, cerámicos y poliméricos. Un ejemplo ilustrativo puede ser una artroplastia de cadera (figura 2).



Ilustración 2. Artroplastia de cadera donde intervienen materiales metálicos, cerámicos y poliméricos.

3.2.Titanio

El titanio es un elemento químico de símbolo Ti y número atómico 22, cuyo peso atómico es de 47,88 g. situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, lo que le confiere el hecho de ser el metal más ligero de los utilizados hasta ahora en el campo de la implantología. En la naturaleza, este metal se encuentra combinado con oxígeno y hierro, a pesar de ser uno de los metales con más presencia en la superficie su precio es elevado debido a la dificultad en su proceso de extracción. Se extrae principalmente de dos minerales, el rutilo y la ilmenita (Ver ilustración 3).



Ilustración 3. Minerales de titanio. Izquierda: Rutilo (TiO_2). Derecha: Ilmenita ($FeTiO_3$).

En estado puro, presenta una elevada resistencia a la corrosión y la mayor proporción de dureza-densidad de todos los elementos metálicos.

El titanio es termodinámicamente muy reactivo, como indica el hecho de que el metal comience a arder antes de conseguir el punto de fusión, y la propia fusión solo es posible en una atmósfera inerte o en el vacío. Se combina con el cloro a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (823 K), reacciona con el resto de halógenos y absorbe hidrógeno.

Tiene dos formas alotrópicas y cinco isótopos naturales que van desde ^{46}Ti hasta ^{50}Ti , siendo ^{48}Ti el más abundante de ellos. Cristaliza en el sistema hexagonal, característica que le permite tener una relativa resistencia a la deformación plástica (como el cobalto, manganeso, cinc, etc.), más incluso que los materiales que cristalizan en el sistema cúbico. Sin embargo, el titanio presenta un cierto grado de ductilidad.

Cuando el titanio es calentado a más de 882°C sufre una transformación alotrópica y cambia su sistema de cristalización, de hexagonal a cúbico centrado en el cuerpo. La forma hexagonal recibe el nombre de titanio alfa ($Ti-\alpha$), mientras que la cúbica se denomina titanio beta ($Ti-\beta$). Es en las aleaciones donde el $Ti-\alpha$ y el $Ti-\beta$ cobran su importancia. Los problemas que se presentan al trabajar este metal y sus derivados son la dificultad para conformar o unir las diferentes piezas.

Aunque en la práctica se hable de titanio puro (“Comercialmente puro” o $Ti\text{ C.P.}$), siempre acompañan al titanio una serie de impurezas, tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, a concentraciones muy bajas. Es por ello que el titanio es el material que más se emplea en implantología actualmente, como se mencionó anteriormente debido a sus propiedades mecánicas, bioquímicas y biocompatibilidad.



3.2.1. Propiedades físicas

El titanio es el elemento metálico que posee la mayor proporción de dureza-densidad. Es un metal fuerte, con una baja densidad y alta ductilidad (especialmente en ambientes libres de oxígeno), de color blanco metálico. Su punto de fusión es relativamente alto, sobre los 1650 °C, lo que hace que sea útil como metal refractario. Es paramagnético y presenta baja conductividad eléctrica y térmica. Entre sus principales características se encuentran:

- ✓ Maleable, permite la producción de láminas muy delgadas.
- ✓ Dúctil, permite la fabricación de alambre delgado.
- ✓ Duro. Escala de Mohs 6.
- ✓ Muy resistente a la tracción.
- ✓ Gran tenacidad.
- ✓ Permite la fabricación de piezas por fundición y moldeo.
- ✓ Material soldable.
- ✓ Permite varias clases de tratamientos tanto termoquímicos como superficiales.
- ✓ Puede mantener una alta memoria de su forma.

El titanio presenta un módulo de elasticidad menor que el del acero y las aleaciones de cromo - cobalto, por lo que se encuentra más próximo al módulo de elasticidad del hueso que ellos. Esto resulta muy favorable a la hora de usarlo como material de implantología. En cuanto a su manejo en el laboratorio, hay que tener en cuenta que muchas de sus propiedades mecánicas aumentan después de que el metal haya sido colado. La resistencia a la tracción del titanio puro, después de colado, puede llegar a ser de casi el doble. Otra consideración importante es al trabajar a altas temperaturas, hacerlo en vacío, ya que es un metal muy reactivo.

Las aleaciones comerciales de titanio, con una pureza del 99,2 %, tienen una tensión de rotura de unos 434 MPa, equivalente a la de las aleaciones comunes de acero, pero con una menor densidad que éstas. El titanio tiene una densidad un 60 % mayor que el aluminio, pero es el doble de fuerte que la aleación más común 6061-T6 (Aluminio – Silicio – Magnesio tratada térmicamente). Algunas aleaciones de titanio consiguen una tensión de rotura sobre los 1400 MPa. Sin embargo, el titanio pierde resistencia cuando se calienta a temperaturas superiores a los 430 °C. El titanio no es tan duro como algunas aleaciones de acero tratado, y su conformado requiere ciertas precauciones, ya que puede presentar uniones



defectuosas de no emplearse los métodos correctos para enfriarlo. Al igual que las hechas de acero, las estructuras de titanio tienen un límite de fatiga que garantiza la longevidad de sus aplicaciones.

3.2.2. Propiedades químicas

Al igual que el aluminio y el magnesio, el titanio y sus aleaciones se oxidan cuando están expuestos al aire. El titanio reacciona con el oxígeno a temperaturas de 1200° C en el aire y 610° C en oxígeno puro, formando dióxido de titanio. Sin embargo, las reacciones de oxidación en contacto con el aire y agua son lentas, debido a la pasivación que forma una capa de óxido que protege al resto del metal ante su propia oxidación. Inicialmente, cuando se forma esta capa protectora solo tiene entre 1 y 2 nm de grosor, aumentando de tamaño lentamente hasta conseguir los 25 nm en un período de cuatro años aproximadamente.

El titanio presenta una gran resistencia a la corrosión, comparable a la del platino, capaz de resistir el ataque de ácidos minerales fuertes como el sulfúrico y otros oxoácidos, de la mayoría de ácidos orgánicos y de soluciones de cloro. Sin embargo, los ataques de ácidos concentrados sí producen una mayor corrosión.

La formación de esa fina capa compacta y adherente le brinda, además de resistencia a la corrosión, algunas ventajas para su uso como implantes biomédicos. Entre ellas se encuentran:

✓ La capa de óxido que crece espontáneamente (de hecho, lo hace en nanosegundos) por estar en contacto con el aire, es la responsable de las propiedades contra la corrosión del titanio en su superficie, desde un punto de vista electroquímico. El hecho de que químicamente sea inerte, muy resistente a la corrosión y la habilidad para la pasivación casi instantánea del titanio y de la mayoría de sus aleaciones, está directamente relacionado con la integridad estructural y propiedades químicas del óxido de titanio.

✓ En la mayoría de las aplicaciones del titanio, la superficie del objeto consiste sólo en una capa de óxido que se forma naturalmente (en contraposición a cuando se le recubre con una capa de óxido de forma artificial). En estos casos, el primer contacto con el medio biológico (en estudios in vitro e in vivo) será, entonces, a través de la capa de óxido. Esta pátina en un implante dental persistirá en la interfase entre el metal y el tejido. Sin embargo, se sabe que esta capa de óxido puede ser modificada por el ambiente biológico a consecuencia de su actividad química, bioquímica y celular.



✓ Los primeros eventos que tengan lugar después de introducir el dispositivo de titanio en el cuerpo del paciente, es probable que sea una interacción entre la sangre y otros constituyentes del cuerpo que dependan en mayor medida de esa capa de óxido en su superficie, es decir, que la capa de óxido separa las diferentes partes del organismo del metal (extremadamente reactivo y definitivamente un cuerpo extraño para nuestro organismo). Así mismo, esta capa se encarga de reducir la liberación y difusión de una pequeña cantidad de compuestos iónicos del metal, que son los que pueden dar lugar a reacciones inmunes del tipo IV o de hipersensibilidad retardada. Es por ello muy importante que se comprenda que, a la hora de hablar de biocompatibilidad, o aún mejor, de material bioinerte y biopasivación (pues no existe un material completamente biocompatible), de que esa propiedad es posible gracias a la pequeña capa de óxido que recubre tanto al titanio como a cualquiera de sus aleaciones. De hecho, en los implantes osteointegrados la capa de óxido aumenta desde los 50 Å antes de la implantación hasta los 2000 Å a los seis años de la implantación en condiciones clínicas.

✓ Se ha comprobado que, cuando se recubren los implantes dentales de una capa de algún otro material, como por ejemplo hidroxiapatita, siempre hay una capa de óxido de titanio presente, lo cual asegura el éxito de la integración con la interfase metal-tejidos.

Podemos resumir esto diciendo que, en los estudios de carácter ultra estructural, la superficie de óxido de los implantes de titanio (ya mencionados anteriormente) se recubre de una capa de otro material, que es sustituida por haces de fibrillas y fibras de colágeno que se unen a las del hueso circundante produciendo la osteointegración, sin ninguna capa intermedia de tejido.

Se ha comprobado que el titanio y sus aleaciones consiguen una interfase equivalente a la osteointegración en los implantes usados en seres humanos. Por lo tanto, el titanio ha demostrado ser un material biocompatible, bioinerte, estable y con una tolerancia para los tejidos blandos muy buena.

En la actualidad existe una cierta corriente de opinión que indica que la capa de óxido que se forma en la superficie del metal al ser éste pasivado, actúa como intercara cerámica bioinerte pero que permite un excelente anclaje al tejido óseo vecino. Quizás el mayor inconveniente del titanio y sus aleaciones es su baja resistencia al desgaste. Ello hace que no pueda utilizarse directamente en articulaciones, de hecho, se han empezado a utilizar técnicas de implantación iónica para mejorar el comportamiento al desgaste de cabezas femorales. Se



ha demostrado así mismo que se puede llegar a producir desprendimiento de partículas metálicas en regiones sometidas a fricción o movimiento relativo, incluso en contacto con tejidos blandos.

3.3. Aleaciones base titanio

El titanio comercialmente puro (Ti C.P.) se presenta en 4 tipos o grados normalizados para implantes quirúrgicos dependiendo del contenido de elementos intersticiales. Dicho contenido de elementos intersticiales controla las propiedades mecánicas del material. A mayor cantidad de intersticiales el grado aumenta, es decir el grado 1 es el más puro y el grado 4 el que contiene mayor cantidad de impurezas y el que presenta valores más altos de resistencia mecánica, como puede apreciarse en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de titanio comercialmente puro.

Grado	Resistencia máxima [MPa]	Límite elástico 0,2 % [MPa]	Alargamiento [%]	Reducción área [%]
1	240	170	24	30
2	345	275	20	30
3	450	380	18	30
4	550	483	15	25

El Ti C.P. se utiliza para implantes dentales, ya que presenta una excelente capacidad de osteointegración, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Otra de las ventajas del titanio en aplicaciones biomédicas, es su módulo de elasticidad de 110 GPa, la mitad que los aceros inoxidable o las aleaciones de cobalto. Siendo el módulo elástico del hueso de 20 GPa, se comprende que el titanio es más compatible elásticamente con el tejido natural que las otras dos aleaciones. Sin embargo, no hay que olvidar que este sigue siendo mayor al del hueso, lo que puede llegar a producir, a largo plazo, el fenómeno conocido como “*stress shielding*”. El “*stress shielding*”, o apantallamiento de tensiones, se produce cuando se utilizan implantes metálicos, como placas y tornillos para huesos, para reparar fracturas o en una cirugía de reemplazo de articulaciones. Aunque las placas metálicas rígidas estabilizan el sitio de la fractura, ayudan a mantener el contacto entre los fragmentos óseos y permiten una carga temprana del peso y la movilidad del paciente, la mayor rigidez del implante provoca la



pérdida ósea como resultado de la disminución de la carga fisiológica del hueso (ver ilustración 4).

La aleación Ti-6Al-4V es la más utilizada entre todas las de titanio para aplicaciones biomédicas, ya que presenta unas excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y se pueden modificar sus propiedades, mediante tratamiento térmico. Sin embargo, no presenta una buena resistencia al desgaste, pudiendo presentar desgaste incluso con el rozamiento con tejidos blandos. Por este motivo, en general cuando se utiliza en prótesis de cadera se suele combinar con bolas de óxido de aluminio o por medio de diferentes procesos de endurecimiento, como son nitruraciones mediante implantación iónica o mediante difusión de nitrógeno.

La presencia de vanadio en la aleación, la hace bifásica ($\alpha + \beta$) mejorando de manera muy significativa la conformación por deformación plástica de los diferentes tipos de prótesis articulares. La microestructura después de forja, se denomina “*mill annealed*”, y consiste en granos equiaxiales de fase α y placas de Widmanstätten de fase α de pequeño tamaño. La fase β rodea los granos y las placas de α .

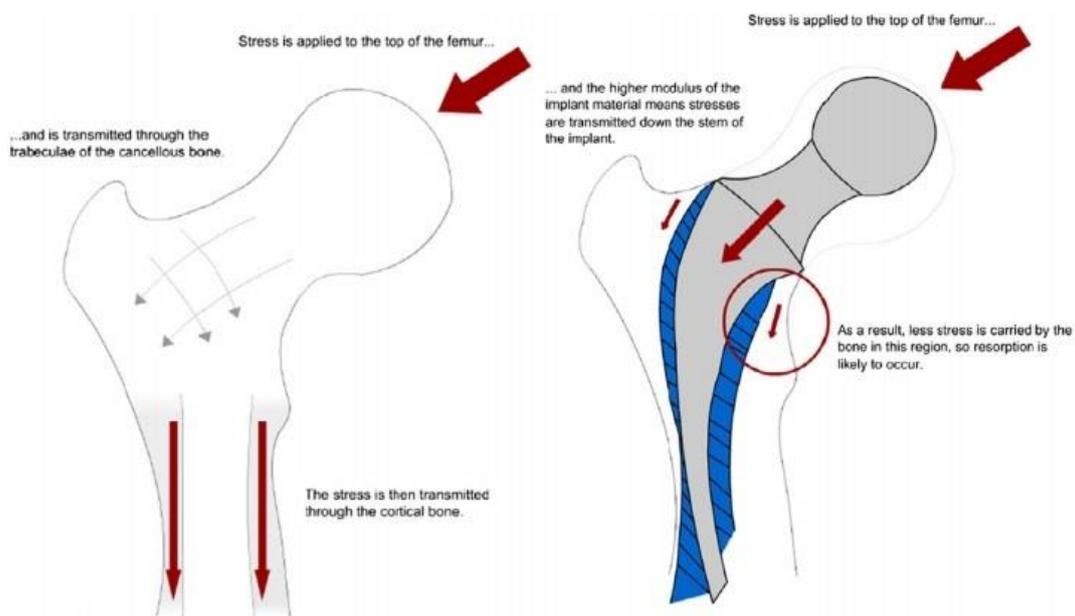


Ilustración 4. Representación gráfica de stress shielding.



Cuando este material se somete a tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la b-transus ($T = 1040^{\circ}\text{C}$), los granos se convierten en fase β y al enfriar lentamente se obtiene una estructura totalmente de placas α de Widmanstätten rodeadas de fase β . La microestructura “*mill annealed*” tiene una menor tenacidad y resistencia a fatiga, pero la estructura tratada térmicamente presenta una menor velocidad de grietas por fatiga debido a que la grieta es sensible a la microestructura y en general su camino de propagación es sinuoso debido a que sigue preferencialmente la interfase $\alpha - \beta$.

3.4. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAP) es un mineral y material biológico formado por fosfato de calcio cristalino (ver ilustración 5), cuya fórmula ideal es $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$. Es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también la encontramos en la dentina y el esmalte dental. Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos. La HAP se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimiento de superficies de metales para implantes, refuerzo en materiales compuestos y como liberador de medicamentos, entre otros. Para una aplicación determinada se requieren diferentes características de la HAP, como pueden ser su capacidad de reabsorción o bioactividad.



Ilustración 5. Mineral de hidroxiapatita.



El estudio de la HAP se ha realizado desde hace varias décadas; Aaron y Posner (1958) propusieron su estructura cristalina a partir del análisis de un monocristal. Este fosfato cristaliza en el sistema hexagonal. El carácter iónico de la HAP la hace una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor que 1500 °C. Además, este carácter iónico le proporciona la capacidad de la sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar (PO_4^{3-} por HPO_4^{2-} , Ca^{2+} por K^+ o Mg^{2+} , OH^- por F^- , Cl^- , Br^-) y le proporciona su propiedad de insolubilidad. La relación ideal Ca/P es 10:6 (1,6667), su densidad calculada es de 3,219 g/cm³ y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de manufactura; la HAP policristalina tiene un módulo elástico alto, entre 40 y 117 GPa. [4]

El método más común para la obtención de HAP es el de precipitación, con el que se obtienen cantidades apreciables del material de forma económica y fácilmente reproducible. En este método, sin embargo, se deben controlar el pH, la temperatura de reacción, el tiempo de la reacción, la atmósfera de tratamiento y la relación Ca/P de los reactivos, para impedir la aparición de otras fases como los ortofosfatos. Una HAP apropiada para cualquier aplicación específica debe controlar su composición, las impurezas, morfología, cristalinidad, tamaño del cristal y de las partículas. Las variaciones pequeñas en las anteriores características ocasionan diferentes comportamientos del material implantado, tanto en su bioactividad y rango de disolución como en su reabsorción. [4]

Varios grupos de investigadores han realizado estudios para determinar el comportamiento de diversos fosfatos de calcio en solución fisiológica, sin llegar a ninguna conclusión definitiva; sin embargo, pocos estudios se han realizado para determinar la respuesta en disolución de la HAP sintética obtenida mediante diferentes tratamientos térmicos. [4]

Cuando se implanta en un sitio óseo, se reabsorbe lentamente, dejando así una reserva de fosfato y calcio disponible para los procesos de biomineralización y regeneración ósea. El proceso de regeneración de tejido óseo necesita tres componentes claves: una señal osteoinductiva, un sustrato que actúa como andamio para la nueva formación ósea y finalmente, células del huésped capaces de diferenciarse en células óseas. Estudios in vitro indicaron que la HAP es un fuerte estimulador del ligamento periodontal y que, además, actúa como un estimulador de la proliferación celular, lo que está relacionado con la



activación del receptor del factor de crecimiento epidérmico (EGFR), la MAP kinasa (ERK1/2) y la vía de la proteína kinasa B. [5]

La HAP se comenzó a utilizar en aplicaciones clínicas en 1981, distribuida comercialmente como un granulado para el relleno de lesiones periodontales. En esa década, siguieron los usos de bloques de relleno y revestimiento de implantes dentales y ortopédicos. De estos comienzos, se obtuvieron datos biológicos, comunes para diferentes materiales fosfocálcicos implantados, y favorables, dada la ausencia de toxicidad local o sistemática, la ausencia de respuesta inflamatoria o de cuerpo extraño al material sólido o particulado, la ausencia de respuesta pirógena, la ausencia de interposición fibrosa entre implante y hueso, y la habilidad de unirse al hueso directamente. [6] Estudios experimentales a largo plazo confirmaron esta biocompatibilidad, con lo que se afianzó la impresión de que las cerámicas fosfocálcicas son los materiales más compatibles, en cuanto a la respuesta del hueso al implante. El seguimiento a largo plazo de los implantes en aplicaciones clínicas ha confirmado largamente estos estudios previos. La biodegradación de la HAP es un factor inherente a la compatibilidad del material, ya que entra en los procesos naturales del organismo para regular el contenido mineral y su distribución. Se han propuesto dos mecanismos para esta degradación: la solubilidad (química) y la fagocitosis (celular). [7]

Estudios in vitro e in vivo demuestran la diferente degradación que sufren las cerámicas fosfocálcicas, y que depende del pH del medio y también de la composición del biomaterial (impurezas, relación Ca/P), de su estructura cristalográfica y de su porosidad. Se ha detectado biodegradación del recubrimiento de HAP a los 3 meses del implante experimental, asociada a la aposición de hueso en las mismas áreas, lo que sugiere una participación del implante en la misma remodelación que el tejido óseo. La capacidad osteoconductor de la HAP se debe a que el material puede proporcionar el entramado que facilite la penetración del nuevo hueso en el implante. La incorporación del implante implica la aposición del hueso, y este principio ha favorecido la investigación sobre revestimientos de HAP que potenciarán la osteointegración. Sin embargo, los factores que favorecen la osteoconducción no son sólo químicos. El crecimiento de yemas fibrovascular desde el tercer o cuarto día depende de la porosidad del material y de la interconectividad entre los poros, aunque la unión del hueso al poro será después similar a la que se obtiene entre el hueso y el material de HAP no poroso. Estudios comparados de porosidad subrayan que, tras



completarse la osteoconducción primera, la arquitectura del poro tiene un papel secundario en el mantenimiento de la unión material-hueso. De ello se concluye la importancia de la fabricación del material sobre todo para potenciar la osteoconducción, a la búsqueda de una osteointegración del implante.

3.5. Biocompatibilidad

Una amplia variedad de materiales está siendo actualmente empleada en la práctica médica para el tratamiento de pacientes, en los cuales éstos entran en contacto directo y prolongado con los tejidos corporales. Algunos ejemplos típicos son los implantes óseos y dentales, lentes de contacto e intraoculares, marcapasos y válvulas cardíacas, prótesis maxilofaciales, estimuladores neurológicos, corazones artificiales, entre otros. Pero dado que el cuerpo humano está bien preparado para rechazar cualquier objeto extraño, ya sea una bacteria o una simple astilla de madera, los materiales que deben permanecer en un ambiente fisiológico tan hostil deben ser cuidadosamente seleccionados. Es relativamente fácil encontrar, en el amplio espectro de materiales conocidos (metales, cerámicos, polímeros, compuestos), aquellos que poseen las propiedades físicas, químicas o mecánicas que satisfagan determinados requerimientos funcionales (resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, transparencia óptica, conductividad eléctrica, etc.). Sin embargo, es muy difícil hallar aquellos que sean capaces de continuar realizando esas funciones por períodos de tiempo prolongados (más de veinte años en algunos casos) sin que el material se degrade o sin que induzca efectos indeseables en el cuerpo humano.

La propiedad trascendental en la interacción biomaterial - cuerpo humano es la biocompatibilidad, o sea, la ausencia de reacción fisicoquímica perniciosa del biomaterial implantado, con los tejidos y los fluidos biológicos corporales. La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico creando en forma progresiva, irritación, inflamación o infección, a tal grado que se debe remover el implante para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la función de los órganos cercanos con graves consecuencias en la salud del paciente.

Se sabe que el ambiente fisiológico, compuesto de una solución acuosa de varios aniones, cationes y macromoléculas biológicas, es extremadamente agresivo para los metales. Los fenómenos de corrosión son bien conocidos en la práctica médica y solamente los metales más nobles, tales como oro y algunos elementos del grupo platino, o metales que se



pasivan, tales como titanio, cromo, niobio, tantalio, se corroen a velocidades aceptablemente lentas. Sin embargo, excepto en algunos casos de corrosión – fatiga, la mayoría de los fracasos no es causada por fallas del biomaterial en sí mismo, sino por la liberación de los productos de corrosión en los tejidos adyacentes.

Para evaluar si un material es biocompatible se han establecido ensayos normalizados que permiten determinar los grados de compatibilidad o en su caso de toxicidad. Esta compatibilidad puede ser analizada desde varios niveles de interacción:

- ✓ La interacción entre el material y los tejidos.
- ✓ La reacción resultante de la degradación del material.
- ✓ Factores mecánicos (elasticidad, tenacidad, entre otros).

A partir del desarrollo de los biomateriales, es posible definir cuatro tipos de biomateriales según la respuesta del organismo:

- ✓ Tipo I. Inerte: materiales implantables que generan poca o ninguna respuesta.
- ✓ Tipo II. Interactivo: materiales implantables que están diseñados para generar una respuesta específica y beneficiosa.
- ✓ Tipo III. Viable: materiales implantables, posiblemente con incorporación de células vivas, que son tratados por el organismo como tejido normal y son reabsorbidos o remodelados raras veces.
- ✓ Tipo IV. Replante: materiales implantables consistentes de tejido nativo, desarrollado in vitro a partir de células previamente obtenidas por el paciente.

La caracterización física de las propiedades requeridas de un material para aplicaciones médicas, varía de acuerdo con la aplicación particular. Debemos considerar que las pruebas fisicoquímicas de los materiales para implante in vivo son difíciles, sino imposibles. Las pruebas in vitro deben ser realizadas antes del implante, para asegurar el correcto funcionamiento del mismo.

La implantación de un biomaterial lleva consigo una lesión en los tejidos vivos, reaccionando estos frente a la lesión, siendo su primera reacción una inflamación, a la que le seguirá un proceso reparador y finalmente la cicatrización de la incisión. [8]

El proceso inflamatorio consta de dos etapas. Primero una inflamación aguda como respuesta inmediata a la lesión, produciéndose dilataciones vasculares, con aumento de permeabilidad capilar. En esta etapa las células sanguíneas fagocitan las sustancias extrañas.



Posteriormente, se produce la inflamación crónica siendo una respuesta exudativa en la cual predominan los fibroblastos (células que pertenecen al tejido conectivo) acompañada de leucocitos y macrófagos. En el proceso reparador las células que por excelencia estarán presentes serán los fibroblastos. La cicatrización lleva consigo una exudación de leucocitos (neutrófilos) que protegen al cuerpo de microorganismos, y posteriormente aparece la fibrina portando células de tejido conectivo. [9]

La respuesta del tejido conectivo a la implantación puede producir una fibrosis mínima, que sería el caso de un sólido monolítico no tóxico, no habiendo degradación de tejidos y siendo el proceso inflamatorio de respuesta semejante al de cicatrización de una incisión. Sin embargo, la presencia del implante prolonga el proceso inflamatorio y de reparación, produciéndose desviaciones de la respuesta fibrótica mínima, lo que da lugar a la formación de una cápsula fibrótica, debida a una reacción continuada, consecuencia de una reacción fibrosa con presencia de macrófagos. También podría darse el caso de una reacción continuada consecuencia de una reacción mínima, pero muy prolongada, debida a los productos de corrosión, degradación o abrasión. En este caso se aprecian fibroblastos y fagocitos provocando la presencia de un granuloma, asociado a la presencia de edema y células gigantes. [9]

La respuesta de los tejidos duros a la implantación depende del hueso y la relación entre el hueso y el implante, pero en todos los casos tiende hacia un crecimiento o remodelación ósea.

El titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad. Si bien no es un material necesario en el organismo humano, tampoco forma parte de procesos vitales que lo hagan indispensable para la vida.

La primera experiencia in vivo del empleo de titanio en el campo médico fue realizada por Bothe y coautores en 1940 quienes implantaron este metal en el fémur de una rata y no encontraron reacciones adversas. Luego de varias décadas de estudio ha sido reiteradamente mencionado que el titanio es un material inerte y de excelente biocompatibilidad dentro del cuerpo humano, dado que forma un óxido (TiO_2) muy estable y adherente. Sin embargo, está bien establecido que ningún material es absolutamente inerte cuando es implantado dentro del cuerpo humano, y debería ser clasificado más apropiadamente como un elemento pseudoinerte, ya que ha sido demostrada la liberación de



iones de titanio a través de la capa de óxido y su acumulación en los tejidos circundantes en períodos de tiempo relativamente cortos.

Un dato que sí es relevante es el hecho de que podemos encontrarlo en el organismo en grandes concentraciones, mayores que las de los otros metales necesarios para la vida. Esto da fe de su buena biocompatibilidad con el organismo y los tejidos.

Existe en la literatura una prevención especial sobre la biocompatibilidad del vanadio, aunque, de hecho, no existe ningún estudio que demuestre que dicho elemento pueda ser nocivo cuando se encuentra combinado en la aleación Ti-6Al-4V.

3.6. Fijación del implante

Un implante forma una unidad compuesta con el hueso huésped, pero el implante es inerte y el hueso se encuentra en constante remodelación. El implante puede alterar o condicionar estos procesos remodeladores y ocasionar osteólisis, o reabsorción de hueso en contacto con el implante, que lleva al aflojamiento. Además de la reacción a cuerpo extraño que induce osteólisis periprotésica secundaria a la activación celular por el material particulado (polietileno, polimetil metacrilato, metales) en el curso del desgaste, existen diferentes factores mecánicos que han causado aflojamiento aséptico precoz de implantes cementados y no cementados. [10]

El mayor problema mecánico de los implantes es conseguir una transferencia de cargas al hueso, manteniendo la estructura y la vascularización de éste. La estructura del hueso, condicionada a las tensiones que recibe, puede sufrir fractura por fatiga en el hueso desvascularizado, reabsorción ósea intensa por desviación de tensiones (stress-shielding) o reabsorción por sobrecarga puntual. Esta alteración estructural del hueso puede no llevar al aflojamiento, pero, en cualquier caso, motiva una pérdida de hueso que dificulta en gran medida una cirugía de recambio. También la micro movilidad del implante, por inadecuada fijación primaria o por aflojamiento secundario, lleva a la osteólisis. Factores generales, como la edad, el desuso o la osteoporosis, pueden interferir con la fijación del implante por reabsorción ósea.

Diferentes estudios clínicos y morfológicos indican que, para un mismo diseño, los mejores resultados se obtienen en los implantes “osteointegrados”, con o sin cemento. La osteointegración se define como el contacto directo del implante con el hueso en más del 90% de la superficie del implante frente al hueso cortical y en más del 50 % frente al hueso



esponjoso. Para llegar a la osteointegración de un implante bioinerte, es necesario la máxima estabilidad inicial y el mayor ajuste del implante con el hueso, obtenidos ambos en el momento de la cirugía. La máxima estabilidad inicial y el mayor ajuste se consiguen con la fijación cementada. Sin embargo, la relativa fragilidad del polimetil-metacrilato y su prematuro fallo por fatiga se han invocado como responsables del aflojamiento precoz en pacientes jóvenes. [7]

Los implantes no cementados, barajados a partir de los años 80 como alternativa, dependen de la fijación a presión (press-fit), la interferencia mecánica y el crecimiento del hueso (bone in growth). Este crecimiento, en la porosidad del implante, produce un bloqueo mecánico secundario, llamado “fijación biológica”. La porosidad del implante se ha logrado por diferentes procedimientos, como la sinterización de esferas y fibras, la rugosidad de superficie por moldes de cera o por spray, etc. Sin embargo, las zonas de poro que pueden ser ocupadas por hueso no exceden del 20-30 % de la superficie del implante, y el crecimiento de hueso en esas zonas es inconstante. La osteointegración se ha obtenido con macroporos de varios milímetros, siempre que el ajuste inicial haya sido perfecto para evitar la formación de membrana fibrosa. De esta experiencia, se ha concluido que la evolución biomecánica del compuesto hueso-implante viene determinada por la estabilidad del implante, la interfaz y la transferencia de tensiones al hueso. En estos factores, la influencia del implante descansa en su diseño, sus características superficiales, la calidad de la interferencia hueso-implante y el entorno biomecánico. [7]

3.7. Osteointegración

El implante mejor diseñado puede fallar si no está rígidamente fijado al hueso. Pequeños movimientos (< 1 mm) en la interfase hueso – implante pueden causar suficiente sufrimiento como para provocar el fracaso clínico. Por estas razones, Charnley y Mckee introdujeron a comienzos de la década de 1960 el uso de polimetil-metacrilato auto curable para cementar las prótesis. En 1969, investigadores de Batelle Pacific Northwest Laboratories, desarrollaron junto con ortopedistas de la Universidad de Washington, los implantes cerámicos porosos. Tales materiales logran una sujeción biológica del implante al hueso mediante el crecimiento de neohueso entre los intersticios superficiales, evitando la interfase de cementación. Esta técnica ha aumentado notablemente la durabilidad de los implantes. Entre los procesos más utilizados para la obtención de estas superficies porosas



podemos citar: sinterización de microesferas, soldadura de alambres y recubrimiento por la técnica de plasma spray. En la ilustración 6, se puede ver un implante dental osteointegrado gracias a un recubrimiento bioactivo.



Ilustración 6. Osteointegración de implante dental de titanio con recubrimiento bioactivo.

Los materiales del sustrato pueden ser aleaciones base cobalto o base titanio, mientras que el material de aporte puede ser el mismo del sustrato o algún tipo de material cerámico biocompatible (hidroxiapatita, alúmina, etc.). El procedimiento de adherencia de alambres a una base del mismo material es un proceso de soldadura por difusión en estado sólido, donde las partes se mantienen en contacto bajo presión y a temperaturas elevadas. Dado que el titanio es un metal altamente reactivo, el proceso debe realizarse en vacío o en una atmósfera inerte.

La osteointegración no es más que la conexión funcional y estructural directa entre el hueso vivo y la superficie de un implante endóseo cargado funcionalmente; se produce una unión mecánica directa y estable, sin interposición de tejido conectivo, identificable con microscopio óptico, y por tanto, no hay movilidad. [11]

La calidad de la osteointegración mejora con el paso del tiempo. Es decir, durante las primeras semanas desde que colocamos el implante no hay todavía osteointegración. Tres meses después de la colocación del implante ya se ha producido la unión entre este y el hueso, la cual se hace más firme y resistente a partir de los seis meses.

La osteointegración es un proceso que, una vez realizado el implante de la forma y con el material adecuados, sigue su curso natural ya que es un proceso biológico. No obstante, hay varios factores que influyen en la duración y la efectividad del resultado. Algunos dependen de la fisiología ósea específica de cada paciente, otros tienen que ver con



el profesional y los materiales utilizados, y otros con nuestros hábitos y con el tratamiento que sigamos. Por lo tanto:

- ✓ El implante utilizado debe haber pasado estudios clínicos a largo plazo y garantizar un éxito clínico dentro de los estándares establecidos científicamente para cada caso específico.

- ✓ La técnica quirúrgica se debe llevar a cabo bajo estrictos protocolos de desinfección y esterilización.

- ✓ En el caso de enfermedades periodontales, estas deben estar totalmente controladas antes de proceder a realizar el implante.

- ✓ El tabaco influye muy negativamente en la osteointegración, ya que ralentiza la cicatrización y puede provocar infecciones en la zona tratada.

- ✓ La higiene bucodental es esencial en cualquier persona, pero todavía más en pacientes que se acaban de someter a una intervención de implantología, ya que las infecciones o enfermedades bucales derivadas de la mala higiene pueden afectar a la osteointegración.

- ✓ Algunas enfermedades como la diabetes pueden provocar que los implantes no se integren correctamente en el hueso. El profesional responsable deberá establecer los protocolos pertinentes.

Por lo demás, un procedimiento con las tecnologías avanzadas, materiales de alta calidad y un cirujano con dilatada experiencia en intervenciones de implantología de carga inmediata pueden ser factores decisivos en el éxito de los implantes, y por consiguiente de la osteointegración.

El éxito del proceso depende de la función de dos procesos previos: la osteoinducción y la osteoconducción (tabla 4). La osteoinducción es el proceso a través del cual las células madre se diferencian en las células osteogénicas que forman el tejido óseo (ilustración 7a). La deposición de nuevo hueso por parte de estas células se conoce como osteogénesis (ilustración 7b). Existen dos tipos de osteogénesis: osteogénesis a distancia y osteogénesis de contacto. En la primera, el tejido óseo se forma desde la superficie del hueso circundante. En la segunda, la formación de tejido óseo se produce desde la superficie del implante (ilustración 7b). Es decir, la formación de hueso en la región peri-protésica tiene dos

direcciones: desde la superficie del hueso circundante hacia el implante y desde la superficie del implante hacia el hueso circundante.

Tabla 4. Mecanismos de control óseo en la interfase hueso – implante.

<i>Mecanismo</i>	<i>Descripción</i>
Osteoinducción	Transformación de células precursoras en células osteogénicas.
Osteogénesis	Proceso en el que las células osteogénicas forman sitios de deposición de nuevo hueso.
Osteoconducción	Formación de hueso sobre la superficie del implante.

Sin embargo, y a pesar que la osteogénesis de contacto forma tejido óseo a una velocidad 30 % mayor que la osteogénesis a distancia, la formación desde la superficie del implante implica que dicha superficie permita su colonización por parte de células de origen mesenquimal. Esta colonización, denominada osteoconducción, corresponde a la formación de hueso sobre una superficie de material bioactivo (ilustración 7c). Este fenómeno depende esencialmente de la biocompatibilidad del material y de sus características superficiales.

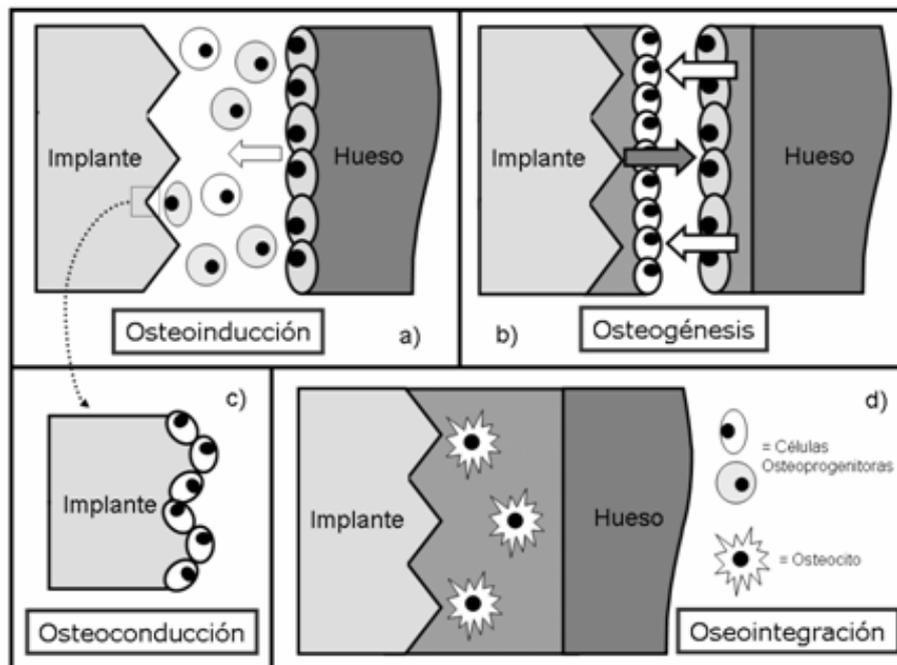


Ilustración 7. Osteoinducción, osteogénesis, osteoconducción y osteointegración.



Como consecuencia de la colonización de la superficie del implante por parte de las células osteoprogenitoras, se forma una interfase de contacto entre el implante y los tejidos que lo rodean. [6]

Este contacto puede ser de dos tipos: el contacto con el hueso o tejido duro, y el contacto con el tejido fibroso o suave. Se ha reportado que el contacto directo entre el hueso vivo y la superficie del implante forma una fuerte matriz extracelular de unión tanto estructural como funcional que incrementa con el tiempo, promueve la osteogénesis reparativa en la interfase y permite la fijación del implante gracias a su mineralización. En el caso de la interfase con el tejido suave, se ha reportado que las células epiteliales forman un fuerte collar alrededor del implante que carece de signos de respuesta inflamatoria y que crea una fina capa de tejido conectivo poco vascularizada en las cercanías de la superficie del implante a partir de la cual comienza la regeneración tisular.

Estos contactos entre el tejido biológico y el implante están relacionados con las características topográficas en la superficie del implante. Existen tres escalas de topografía superficial (mm, μm y nm), cada una con ventajas respecto al comportamiento del implante y la formación de la interfase hueso-implante. Se ha establecido que las modificaciones superficiales en las dimensiones menores a un micrómetro tienen influencia en la morfología, orientación y adhesión celular, mientras que las dimensiones entre uno y cien micrómetros están asociadas con la formación de hueso, y las dimensiones superiores a los cien micrómetros, especialmente la topografía roscada, están relacionadas con el soporte y estabilidad del implante frente a la acción mecánica. [6]

3.8. Hueso, estructuras y propiedades

El tejido óseo combina dureza con flexibilidad. La dureza del hueso se debe a las sales inorgánicas de que está impregnado mientras que su flexibilidad está dada por el componente orgánico de la matriz y en particular por las fibras colágenas. La matriz ósea responsable de las propiedades biomecánicas del hueso, está formada por iones de fosfato de calcio depositados en forma de cristales de HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) entre las fibras de colágeno. En líneas generales, la fase mineral del hueso le confiere resistencia a la compresión y corte, mientras que el colágeno le proporciona resistencia a la tracción. El hueso está compuesto de dos tipos de tejidos diferentes; en el exterior el hueso cortical, denso



y compacto y en el interior el hueso trabecular poroso celular. En la ilustración 8, se muestra un esquema de la estructura ósea. [12]

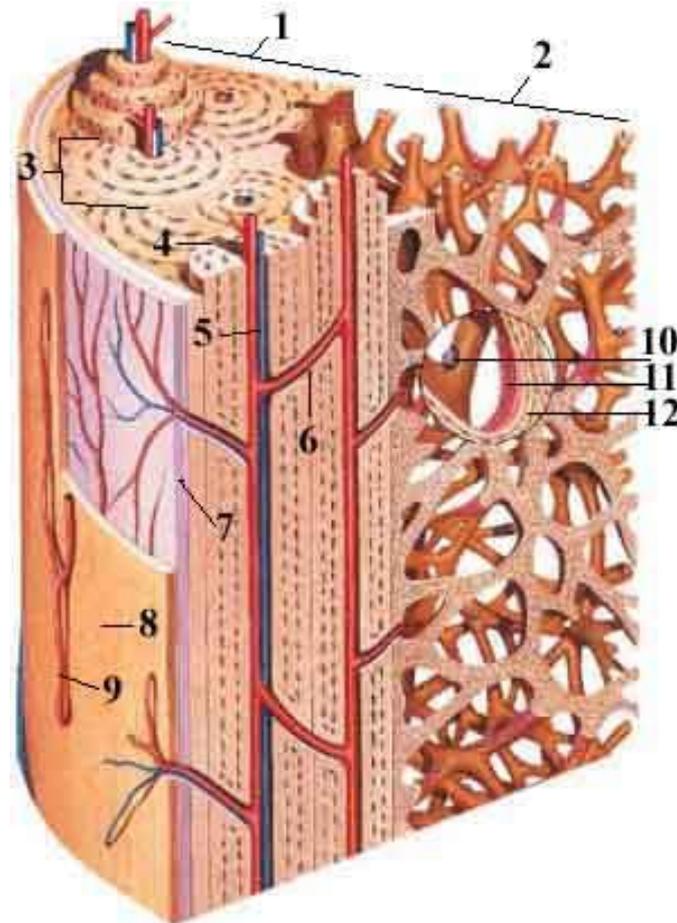


Ilustración 8. Estructura ósea. 1-Hueso cortical, 2- Hueso trabecular, 3- Sistema de Havers, 4- Vaso sanguíneo, 5- Canal de Havers, 6- Canal de Volkmann, 7- Periostio, 8- Revestimiento óseo, 9- Vasos del periosteo, 10- Osteoclastos, 11- Osteoblastos, 12- Osteocitos.

El hueso cortical es compacto y contiene osteomas organizadas cilíndricamente, arreglo conocido como sistema Haversiano. El hueso trabecular es altamente poroso y está formado por una red interconectada de trabéculas que tienen un diámetro entre 50 y 300 μm . Ambos tipos de hueso difieren en densidad y porosidad, mientras que la densidad aparente del hueso cortical es de 1,99 g/cm^3 y su porosidad del 5 % al 10 %, la densidad del hueso trabecular es de 0,05 a 0,10 g/cm^3 y su porosidad de 75 % y 90 %. El hueso trabecular es el principal constituyente de las epífisis de los huesos largos y del interior de la mayor parte de los huesos planos. Los huesos poseen una adecuada vascularización a través de una red de vasos sanguíneos que son canales que penetran en el hueso esponjoso y cortical y permiten el intercambio de nutrientes con los osteocitos y la remoción de residuos celulares. El hueso



esponjoso soporta principalmente cargas de compresión, en cambio, el hueso cortical debe soportar cargas de compresión, tracción y corte.

El hueso es un material anisotrópico y sus propiedades mecánicas dependen de su ubicación anatómica y de la dirección de carga. Se informa en la bibliografía, para los huesos corticales, valores de límite de fluencia entre 104 y 224 MPa y módulo de elasticidad entre 10 y 30 GPa y para los huesos trabeculares valores mucho más variables, entre 0,1 y 35 MPa para límite de fluencia y 0,1 a 4 GPa para el módulo de elasticidad. La resistencia al impacto es la cantidad que puede absorber un material de energía debida a la fuerza ejercida sobre él por un golpe, es decir, por una fuerza grande en magnitud aplicada durante un tiempo muy corto. Ésta es otra de las pruebas que tiene que pasar un material que se requiere para implantación, los requisitos sobre la medida dependerán del uso que se le dé. La dureza es una medida de la deformación plástica, y se define como la fuerza por unidad de área de penetración o indentación en el material. Para determinarla de manera experimental, es claro que el método dependerá del tipo de material de que se trate; en el caso de metales, por ejemplo, se incrusta una punta de diamante en forma de pirámide en la superficie del material, con una fuerza conocida, y se mide la penetración que alcanza. Si se trata de un polietileno, se utiliza una esfera de acero inoxidable sobre la superficie, midiéndose la penetración que alcanza para una carga dada. Otra propiedad importante del material es la de termofluencia, es decir, la deformación que sufre con el tiempo al someterse a una carga conocida. La deformación elástica que sufre inicialmente el material ante una carga dada, es seguida de una termofluencia (algo así como el corrimiento entre las capas atómicas que lo constituyen, similar a lo que sucede con los fluidos), antes de que se presente la fractura. El desgaste de un material de implantes tiene importancia en especial si se trata de reemplazar uniones. El desgaste del material está estrechamente relacionado con la fricción entre los dos materiales. Es importante considerar el área real de la superficie que entra en contacto en la unión requerida ya que, en general, es mucho menor de lo que aparenta; ésta puede incrementarse con el peso que se aplica para los materiales dúctiles y para los elásticos. En las prótesis de uniones entre huesos, el desgaste es muy importante, y resulta del movimiento y recolocación de los materiales usados. Hay diferentes tipos de desgaste: el corrosivo, debido a la actividad química de alguno de los materiales de la unión; el de fatiga superficial, debido a la formación de pequeñas grietas que pueden dar lugar a un desprendimiento de



material, y el abrasivo, en el cual partículas de una superficie son empujadas hacia la otra en la que se adhieren, debido al movimiento que se tiene. [12]

Cuando hay lubricación entre dos superficies en contacto, la fricción y las propiedades de desgaste cambian drásticamente. En la mayoría de las aplicaciones a implantes existe algún tipo de lubricante.

3.9. Métodos de fabricación de prótesis

El proceso más común de conformación de materiales de titanio es el moldeo en una atmósfera inerte. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, éste elemento tiene una gran reactividad con el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno. La incorporación de estos elementos produciría un aumento muy brusco de la resistencia mecánica y un descenso muy importante en la ductilidad, adquiriéndose un comportamiento frágil. Para las aplicaciones que están destinadas, se necesitan muy buenas propiedades mecánicas, por lo que se realiza el forjado del material tras el moldeo. El titanio es muy difícil de trabajar en frío, por lo que se suele forjar en caliente a unos 950 °C.

Por otra parte, un aspecto muy importante de la fabricación es la mecanización de la prótesis, que debe tener un acabado preciso para evitar picaduras, grietas y restos de material no deseado.

3.9.1. Tratamientos y recubrimientos

Las propiedades de fricción de la aleación de titanio no son suficientemente buenas para una superficie articular. Por eso se les tendrá que aplicar algún tratamiento de endurecimiento para aumentar su resistencia al desgaste, se comentarán las alternativas a continuación.

Los principales tratamientos para la mejora de las propiedades superficiales del material son:

- ✓ Implantación iónica
- ✓ Deposición en fase vapor
- ✓ Recubrimientos por proyección
- ✓ Tratamientos por láser o por difusión

El método de deposición en fase vapor no está extendido para substrato de titanio, ya que sobre ellas presentan habituales problemas de adhesión. En cuanto a los tratamientos por



láser, presentan los inconvenientes de que en su implementación se puede formar porosidad o grietas en la capa fundida, obteniéndose una elevada rugosidad superficial. Por otra parte, la difusión conlleva la elevación del material a temperaturas superiores a 800 °C y su mantenimiento un cierto tiempo. Esto puede llevar a la modificación de otras propiedades del material. Por estas razones, la implantación iónica es la técnica comercialmente más empleada para mejorar la resistencia al desgaste del titanio y sus aleaciones. Consiste en la implantación de iones de nitrógeno y carbono para aumentar la dureza superficial y así el comportamiento al desgaste. El endurecimiento superficial es consecuencia de las tensiones residuales de compresión debido a la formación de una fina dispersión de precipitados de TiN en una matriz rica en nitrógeno. [13]

3.9.2. Aplicación de recubrimiento poroso y bioactivo

Para aplicar recubrimientos porosos y bioactivos se encuentran varios métodos, que dan lugar a superficies de distintas características:

✓ Sinterización: Este proceso consiste en la utilización de calor para unir las partículas que conforman el material poroso entre sí y a una base sólida. La porosidad obtenida se controla con el tiempo y la temperatura del proceso. Estos parámetros determinan las características de la unión, cuanto mayor sean, más fuerte y de mayor densidad será la unión resultante. La superficie porosa, por este proceso, tiene un tamaño de poro entre 150 y 300 μm y alrededor de 30 % de porosidad.

✓ Difusión: En la difusión se utiliza una almohadilla de malla fibrosa de titanio para crear la porosidad. Las almohadillas están hechas de titanio puro y se aplican sobre una aleación de titanio. Se construyen las mallas cortando alambre en filamentos, enroscándolos y después poniéndolos en un molde, donde son presionados para darle forma. Estas almohadillas son colocadas en superficies del sustrato y luego sinterizadas. De este proceso se obtiene un área de revestimiento poroso con un tamaño medio de poro de 350 μm . Se producirá el crecimiento óseo por los espacios vacíos de la malla metálica, de manera que los filamentos ocupan los espacios intertrabeculares.

✓ Espuma plasmática: Consiste en la fundición de material en polvo y su posterior rociado sobre una superficie lisa, dando lugar a porosidad. Se trata de pulverizar el material de revestimiento, que normalmente es titanio en polvo, sobre el sustrato de la superficie, que también es de titanio. En el spray hay polvo de titanio en estado de plasma y



gas presurizado. La atmósfera, temperatura y presión a la cual se aplican las partículas afectan a la textura del producto acabado. Las prótesis que utilizan este proceso tienen superficies irregulares con porosidad entre el 30-40 % y con tamaño de poro entre las 50 y 200 μm .

Cuando se tiene este recubrimiento poroso, se procede a aplicar el bioactivo, que puede ser algún compuesto que contenga calcio y fósforo, como ser la hidroxiapatita. Se aplica en última instancia ya que se busca que esté en contacto directo con el hueso y porque la rugosidad superficial ayuda a que quede fijada mecánicamente. Para su aplicación se requiere la utilización de tecnología de superficies.

El método más utilizado en la industria para recubrir prótesis es la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) o al vacío (VPS). Este método consiste en la producción de plasma de fosfato de calcio mediante potentes fuentes energéticas y su posterior proyección sobre el substrato metálico. Se proyecta a temperaturas superiores de 9000 °C en aire o en vacío. La técnica al vacío ofrece la posibilidad de variar la rugosidad y porosidad del implante. La microestructura de los recubrimientos de HAP varía dependiendo de la técnica utilizada en su fabricación. En este proceso, al proyectar las partículas de HAP a gran velocidad y temperatura, adoptan una forma esferoidal más o menos aplanada tras su impacto con el implante. Estas formas determinarán la porosidad de la capa de recubrimiento, que representa la presencia de pequeños huecos por donde pueden proliferar los osteoblastos para integrar el implante. [13]

3.10. Pulvimetalurgia del titanio

La pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio debido a que, tradicionalmente, el mayor consumidor de titanio ha sido la industria aeronáutica, que ha desarrollado materiales con un alto grado de fiabilidad que es más difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Además, el alto costo de los polvos de titanio disponibles actualmente, restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica. Del conjunto de la industria pulvimetalúrgica, sólo algunas empresas fabrican componentes de titanio, debido fundamentalmente al alto costo del material, a la falta de familiaridad de los diseñadores con el titanio y a la necesidad de instalaciones específicas para su procesado. Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas, ya sea prensado y



sinterización, inyección de polvos, compactación isostática en caliente, etc. Además, los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad constante del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología, pueden influir notablemente en el procesamiento del material y en las propiedades finales de los materiales sinterizados. Existen distintas variantes de polvo con características diferentes según sea el proceso de fabricación por el que han sido obtenidos. Los polvos de titanio se clasifican principalmente en: partículas de titanio esponja, polvo hidrurado-dehidrurado (HDH), polvos atomizados en gas, y polvos electrolíticos. [14]

El polvo de titanio esponja proviene de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll. En la ilustración 9 se aprecia la diferencia entre el método convencional y por pulvimetalurgia para fabricación de piezas de titanio. Las partículas de polvo son irregulares, por lo que son aptas para su prensado en frío. La principal desventaja del polvo de titanio esponja es que, generalmente, presenta contenidos de sales residuales (cloruros) que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales provocan burbujas de gas que crean porosidad interna que no puede ser eliminada durante el procesamiento isostático en caliente (HIP). Además, las sales residuales empeoran la soldabilidad del material. El polvo HDH suele presentar morfologías de tipo irregular o angular, y en general, tiene menor contenido de impurezas que el polvo esponja.

El polvo se obtiene mediante la hidruración de la esponja de titanio, que se fragiliza con el hidrógeno y que facilita la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de deshidrurado en vacío para retirar el hidrógeno del metal. Además del titanio elemental, también existen polvos pre aleados de titanio obtenidos mediante el proceso HDH. El polvo de titanio atomizado puede ser titanio puro o pre aleado, tiene morfología esférica y se obtiene mediante atomización de titanio fundido en un gas noble. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (HIP). El polvo electrolítico está en fase de desarrollo, existiendo plantas piloto para su fabricación, pero sin demostrar aún su viabilidad a escala comercial.

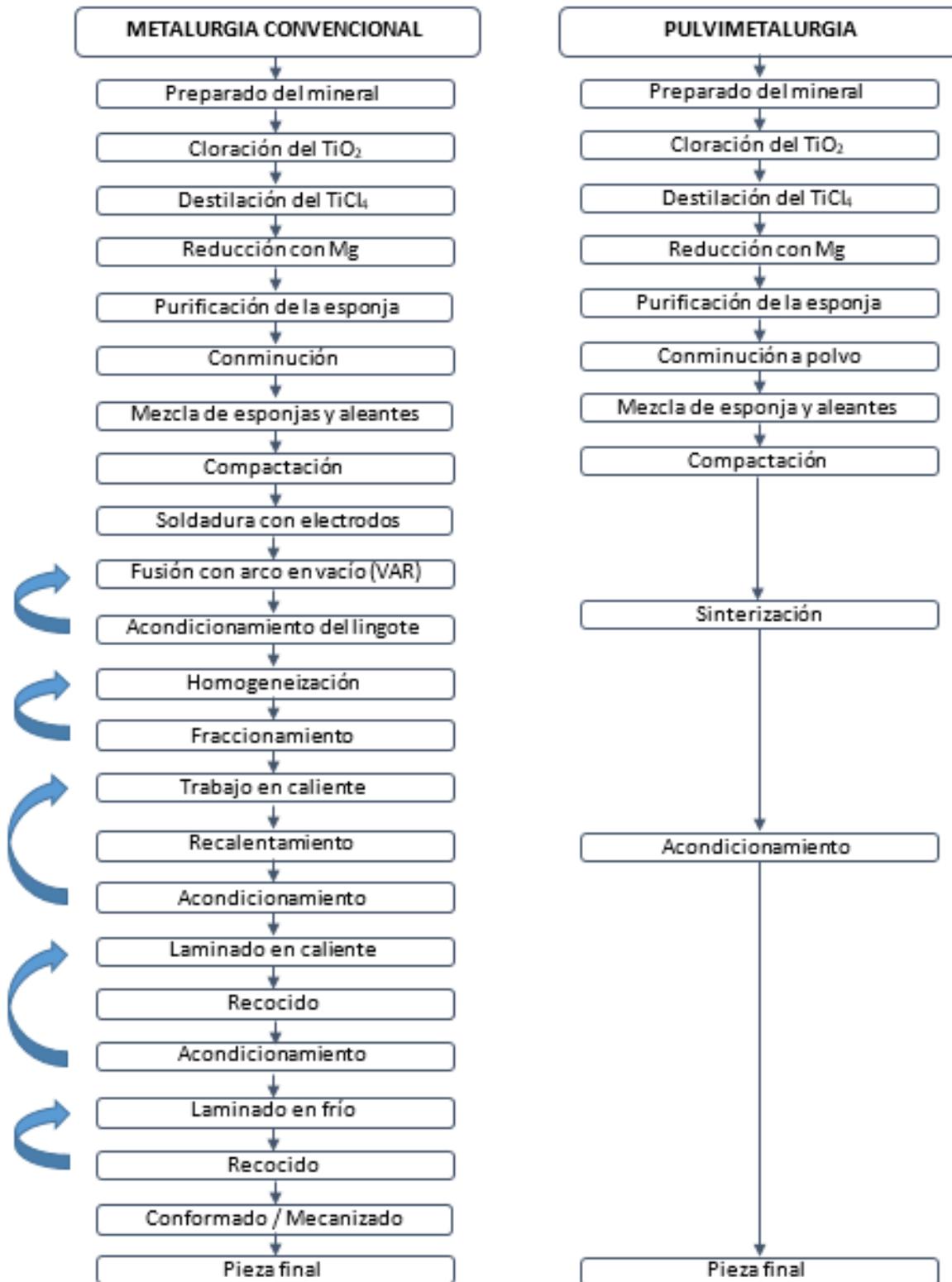


Ilustración 9. Comparación entre método convencional y pulvimetalurgia de titanio.



Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de titanio puro y polvos pre aleados, con composiciones que no son posibles de realizar mediante las demás técnicas, como es la introducción de elementos de aleación de alto punto de fusión o con densidades mayores a las del titanio. Como la técnica no requiere la fusión del material, se pueden introducir elementos de aleación muy diferentes al titanio sin que se produzcan segregaciones.

Las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del titanio se clasifican habitualmente en dos ramas principales: las técnicas que parten de mezclas de polvos elementales (BE - blended elemental powders) y las técnicas que parten de polvos pre aleados (PA - prealloyed powders). Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE) suelen seguir el procesado convencional pulvimetalúrgico, en las que fundamentalmente se realiza el prensado y sinterización de los materiales. Estas técnicas son las que potencialmente pueden obtener piezas “near-net-shape” con un menor costo de fabricación, especialmente si pueden evitarse post-procesados mediante prensado isostático en caliente. Además, esta técnica permite obtener aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas. Las técnicas que parten de polvos pre aleados (PA) se han empleado tradicionalmente en la producción de componentes para la industria aeronáutica, donde se requieren propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a fatiga, equivalentes a las aleaciones fabricadas por forja. En general, los polvos pre aleados, y más en particular, los polvos con morfología esférica (por ejemplo, obtenidos mediante atomización en gas) no son aptos para ser prensados convencionalmente debido a la dureza intrínseca del polvo, que hace que sea difícil de deformar plásticamente. Además, la morfología esférica no es eficiente en la creación de uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando compactos en verde poco resistentes. Los polvos pre aleados esféricos, sin embargo, pueden ser procesados eficazmente mediante técnicas como el moldeo por inyección de polvos (“Powder Injection Moulding”- PIM) y prensado isostático en caliente (“Hot Isostatic Pressing”- HIP). [14]

Otro método bastante difundido en la actualidad, y el que se usa en este proyecto final, es el denominado gel-casting. El proceso consiste en la dispersión de un polvo (metálico o cerámico) en una solución acuosa de monómero para formar un fluido en suspensión, moldeable que posteriormente se gelifica en el molde. El resultado es un cuerpo homogéneo húmedo con densidad y propiedades químicas uniformes, que contiene un bajo porcentaje de



aglutinante orgánico (aprox. 4 % en peso). Después del secado, tienen lugar la eliminación del aglomerante y sinterización. Las propiedades del material después de la sinterización son constantes en todo el cuerpo.

El gel-casting se encuentra dentro de los procesos de “Near-Net-Shape Forming”, donde la forma inicial del proceso es muy similar a la forma final del cuerpo, junto a los métodos “Slip-Casting” y moldeo por inyección (“Injection Moulding”).

A diferencia de estos últimos, el gel-casting posee mayor homogeneidad en el material (no hay diferencia en densidades) y solo usa pequeñas cantidades de aglutinante y en ocasiones agua como medio de suspensión, evitando tener que remover grandes cantidades de aglutinante.

Entre las ventajas de este método se encuentran las siguientes: capacidad de producir piezas complejas; bajo costos de inversión, uso de materiales económicos para moldes, capacidad de producción masiva, alta resistencia de la pieza en verde, permite la maquinabilidad de las piezas en verde, propiedades homogéneas, fácil remoción del aglutinante (debido a su bajo contenido) y permite su aplicación tanto para cerámicos como para metales.

El proceso de producción mediante la técnica del gel-casting cuenta con 3 principales etapas:

1. Mezcla del aglutinante para formar la pre-mezcla: en el comienzo del proceso se cuenta con el/los polvo/s que se quiere sinterizar junto con el aglutinante o polímero, que va a ser el encargado de conferirle la resistencia adecuada a la muestra en verde. Estos dos polvos se mezclan mediante agitación mecánica o bien manual, de manera tal que queden homogéneamente mezclados, para luego agregarles el medio líquido y formar la pasta buscada.

2. Agregado del líquido o monómero en cuestión para lograr obtener una suspensión: luego de obtener la pre-mezcla, se procede a mojar la misma y generar que las mismas queden en suspensión. Una vez obtenida la suspensión (en forma de pasta), la misma se la coloca en un molde con la forma de interés y se deja secar.

3. Obtención de la pieza: Una vez obtenida la pasta en el proceso anterior, se procede a colarla en un molde con la forma adecuada, donde ocurre el proceso de solidificación. Se le suele insuflar gas nitrógeno para des-airear la muestra previamente a



esto. Luego se la deja secar a temperatura ambiente. Una vez que se encuentre seca completamente la pieza se procede a desmoldarla, ya con la forma requerida para ser posteriormente sinterizada.

El monómero es el responsable de la formación de la cadena y la estructura reticulada. Se requiere un solo enlace doble de monómeros para formar la cadena de polímero lineal, mientras que se necesitan al menos dos enlaces dobles de monómeros para formar una molécula de polímero reticulado.

El iniciador juega un papel importante, ya que puede hacer que los monómeros reaccionen entre sí para formar moléculas de polímero. Ésta, activa la formación de cadenas poliméricas a partir de los enlaces dobles monoméricos. La formación de un polímero de alto peso molecular rellena los espacios entre las partículas creando una suspensión con el polvo. De esta manera el polvo forma una estructura del tipo “near-net-shape” con el polímero.

3.11. Tecnología por impresión 3D

La impresión 3D es un grupo de tecnologías de fabricación por adición donde un objeto tridimensional es creado mediante la superposición de capas sucesivas de material (ver ilustración 10). Las impresoras 3D son por lo general más rápidas, más baratas y más fáciles de usar que otras tecnologías de fabricación por adición, aunque como cualquier proceso industrial, están sometidas a un compromiso entre su precio de adquisición y la tolerancia en las medidas de los objetos producidos. Las impresoras 3D ofrecen a los desarrolladores de un producto la capacidad para imprimir partes y montajes hechos de diferentes materiales con diferentes propiedades físicas y mecánicas, a menudo con un simple proceso de ensamble. Las tecnologías avanzadas de impresión 3D pueden incluso ofrecer modelos que pueden servir como prototipos de producto.

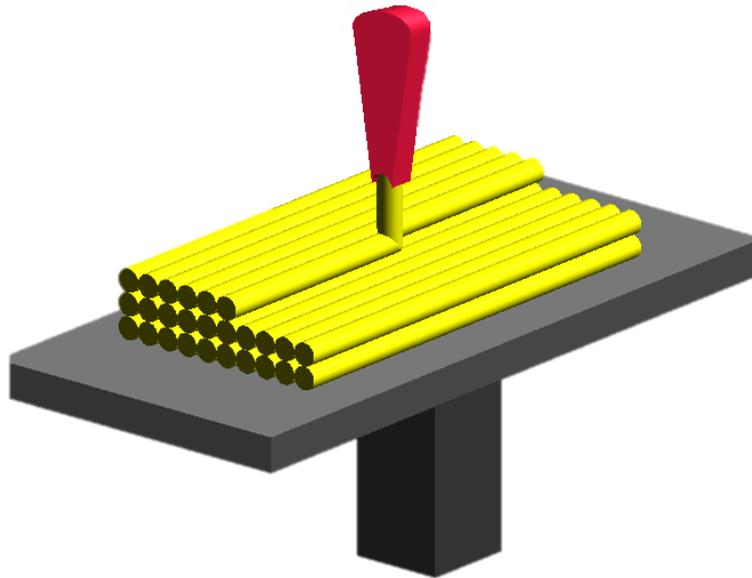


Ilustración 10. Mecanismo de superposición de capas en impresión 3D.

Desde 2003 ha habido un gran crecimiento en la venta de impresoras 3D. De manera inversa, el coste de las mismas se ha reducido. Esta tecnología también encuentra uso en campos tales como joyería, calzado, diseño industrial, arquitectura, ingeniería y construcción, automoción y sector aeroespacial, industrias médicas, educación, sistemas de información, geográfica, ingeniería civil y muchos otros.

El aditivo de fabricación se lleva a planos virtuales de diseño asistido por ordenador (CAD) o el software de modelado y animación, se encuentran en secciones digitales para la máquina para utilizar sucesivamente como una guía para la impresión. Dependiendo de la máquina que se utiliza, el material o un material de unión se deposita sobre el lecho de construcción o de la plataforma hasta que el material de estratificación/aglutinante se completa y el modelo 3D final ha sido "impreso". Una interfaz estándar de datos entre el software CAD y las máquinas de impresión es el formato de archivo STL (siglas provenientes del inglés "STereo Lithography"). Es un formato de archivo informático de diseño asistido por computadora (CAD) que define la geometría de objetos 3D, excluyendo información como color, texturas o propiedades físicas que sí incluyen otros formatos CAD. Un archivo STL se aproxima a la forma de una pieza o un ensamblaje utilizando facetas triangulares. Facetas más pequeñas producen una superficie de mayor calidad. CAPA es un formato de archivo de entrada analizador generado, y VRML (WRL) o archivos a menudo se



utilizan como entrada para las tecnologías de impresión 3D que son capaces de imprimir a todo color.

Existe un gran número de tecnologías disponibles para la impresión 3D que están en competencia. Sus principales diferencias se encuentran en la forma en la que las diferentes capas son usadas para crear piezas. Algunos métodos usan fundido o ablandando el material para producir las capas, por ejemplo, sinterizado de láser selectivo (SLS) y modelado por deposición fundida (FDM), mientras que otras depositan materiales líquidos que son solidificados con diferentes tecnologías. En el caso de manufactura de objetos laminados, se cortan capas delgadas para ser moldeadas y unidas juntas.

Cada método tiene sus propias ventajas e inconvenientes; por ello, algunas compañías ofrecen elegir entre polvos y polímero como material de fabricación de la pieza según sean las prioridades del cliente. Generalmente, las consideraciones principales son velocidad, coste del prototipo impreso, coste de la impresora 3D, elección y coste de materiales, así como capacidad para elegir el color (ver tabla 5).

En cuanto a las aplicaciones que tiene este tipo de tecnología, se encuentra un ámbito muy variado, desde usos en la educación, alimentación, arqueología, arte, moda, doméstico y usos en la medicina. En la actualidad existen empresas que imprimen implantes en aleaciones base titanio, incluso obteniéndolas con poros controlados para favorecer la osteointegración. La principal desventaja de este método, es el costo de máquinas y materia prima.

A continuación, se hará una breve explicación de cómo funciona una impresora 3D metálica.

El sinterizado láser selectivo (SLS), el sinterizado láser de metal directo (DMLS) y el binder jetting (3DP) usan como insumo de construcción polvos de diversos materiales. Se deposita una fina capa del material en polvo y, en el caso de SLS y DMLS, un láser dibuja la capa derritiendo el polvo y uniendo las partículas para generar la capa (ver ilustración 11). En 3DP, en cambio, se usa un líquido aglutinante que es depositado por un cabezal inkjet, como el de las impresoras de papel, en los lugares en que se quiere que el material quede rígido, y luego una luz cura el aglutinante generando la capa. Las piezas que genera son altamente funcionales y precisas. Se utiliza en grandes industrias como la aeroespacial y armamentística, ya que su costo es muy elevado para aplicaciones de industrias más pequeñas o prototipado.



Tabla 5. Tecnologías disponibles para la impresión 3D.

<i>Tipo</i>	<i>Tecnologías</i>	<i>Materiales</i>
Extrusión	Modelado por deposición fundida (FDM)	PLA, ABS, HDPE
Hilado	Fabricación por haz de electrones (EBF)	Cualquier aleación
	Sinterizado directo de metal por láser (DMLS)	Cualquier aleación
	Fusión por haz de electrones (EBM)	Aleaciones de titanio
Granulado	Sinterizado selectivo por calor (SHS)	Polvo termoplástico
	Sinterizado selectivo por láser (SLS)	Polvos metálicos/cerámicos
	Proyección aglutinante (DSPC)	Yeso
Laminado	Laminado de capas (LOM)	Papel, papel de aluminio
	Estereolitografía (SLA)	Fotopolímero
Fotoquímicos	Foto polimerización por luz ultravioleta (SGC)	Fotopolímero

En SLS se usa comúnmente Nylon y derivados del nylon con distintas propiedades, por ejemplo, con fibra de vidrio o sustancias que dan flexibilidad. Las piezas tienen alta precisión y detalle. El BJ (binder jetting) en algunos casos permite impresiones full color usando un cabezal de impresora sobre polvos cerámicos. En otros casos, en impresoras más sofisticadas, permite usar combinaciones de una variedad de resinas (poliamidas y derivados con cargas que le dan distintas propiedades) y una variedad de materiales en polvo (cerámicos y metálicos con aleaciones específicas para ciertas aplicaciones) permitiendo una variedad enorme de combinaciones y resultados que se adapten a las necesidades de la pieza a fabricar.

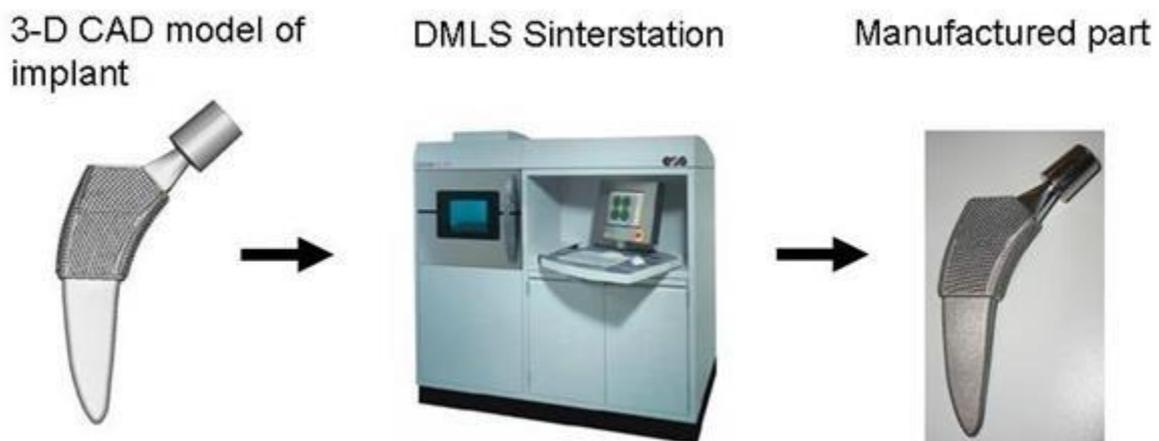


Ilustración 11. Método DMLS para impresión de prótesis.

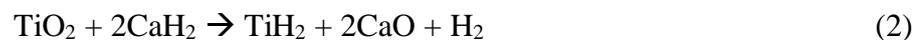


4. Materiales y métodos

4.1. Materiales utilizados

4.1.1. Hidruro de titanio

Se encuentra en forma de polvo, presenta apariencia gris oscuro. Se puede obtener por reacción directa de titanio e hidrógeno (1), o reducción con hidrógeno del dióxido de titanio usando hidruro de calcio (2).



La ventaja principal de la utilización del hidruro, es que puede trabajarse en condiciones atmosféricas sin presentar oxidación del titanio. Para obtener titanio metálico, es necesario elevar la temperatura en atmósfera controlada a bajas presiones (cuasi alto vacío), produciéndose así la sinterización.

Entre sus características más sobresalientes se encuentran:

- ✓ Punto de descomposición: 400 °C, en vacío 600 °C;
- ✓ Densidad relativa: 3,76
- ✓ Insoluble en agua
- ✓ Alta estabilidad química en aire
- ✓ Frágil

Se utilizó hidruro de titanio marca *Sigma Aldrich*^(E), con una pureza del 98 % y tamaño de partícula menor a 43 μm (ver ilustración 12).



Ilustración 12. Hidruro de titanio.

4.1.2. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita utilizada, en este trabajo, es de origen sintética, de la marca *Sigma Aldrich*^(E). En la ilustración 13 se muestra el producto utilizado.

De ella se ha prestado atención en el capítulo anterior, por lo que no se profundizará en más detalles.

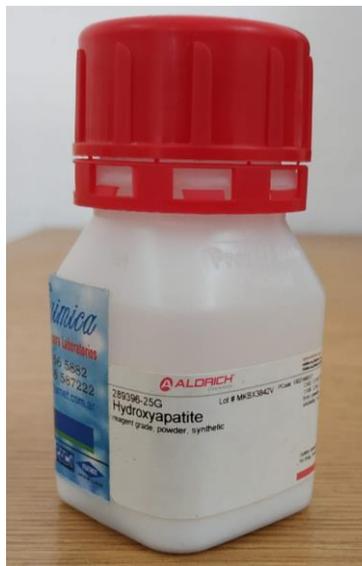


Ilustración 13. Hidroxiapatita sintética.



4.1.3. Resina acrílica

Las resinas acrílicas son polímeros a base de poli-metacrilato de metilo. Son plásticos derivados del etileno, que contienen un grupo vinilo. Las resinas acrílicas que más se utilizan son las derivadas del ácido acrílico y del ácido metacrílico. De los ésteres obtenidos de estos ácidos, unidos a diferentes radicales (metilo, etilo, fenilo), se obtienen los monómeros de dichas resinas: acrilato de metilo y metacrilato de metilo. La resina acrílica en polvo (ver ilustración 14) utilizada marca *CARDENT*, con un tamaño de partícula menor a 88 μm compuesta por: gránulos de polimetil-metacrilato (polímero), peróxido de benzoilo (iniciador) y sales de cadmio, hierro o pigmentos orgánicos (pigmentos).

Estos acrílicos en general tienen contracción (del 0,2 al 0,5 %). Tienen cierta capacidad para absorber o ceder agua, no son solubles en agua o saliva, pero sí lo son en disolventes orgánicos (acetona y benceno).



Ilustración 14. Resina acrílica en polvo.



4.1.4. Monómero

El metacrilato de metilo es un compuesto químico de fórmula $C_5H_8O_2$. Cuando el monómero de metacrilato de metilo se polimeriza, da lugar al PMMA que es un plástico amorfo, conocido cotidianamente como acrílico.

A temperatura ambiente se presenta como un líquido incoloro, tiene un olor afrutado, es de aspecto similar al agua, es tóxico e inflamable (ver ilustración 15). En nuestro proyecto utilizamos monómero autocurable de la marca *Subiton* (Laboratorios SL S.A.)

En cuanto a las propiedades, se caracteriza principalmente por su transparencia, alta resistencia al impacto, higroscópico, resistencia al envejecimiento, aislante térmico, acústico y eléctrico, dureza similar al aluminio, de fácil combustión, mecanizable y moldeable.



Ilustración 15. Monómero utilizado.

4.2. Equipos utilizados

4.2.1. Impresora 3D

El equipo de impresión 3D utilizado corresponde a la marca comercial *TRIDEO* (ver ilustración 16), modelo PrintBox MAX. Tiene un volumen de trabajo de 300 x 300 x 350 mm. con una cama calefaccionada que permite una buena adherencia de las piezas durante el trabajo. La resolución máxima en el eje Z es de 0,08 mm y el diámetro del depósito plástico es de 0,4 mm. Permite la utilización de los plásticos ABS, PLA y NYLON con un diámetro



de filamento 1,75 mm. En nuestro caso se utilizaron los dos primeros, ambos son termoplásticos, lo que significa que se vuelven maleables al aplicar calor. De este modo, se realiza la aplicación de capas sucesivas mientras estén calientes para crear la forma deseada, y luego se dejan enfriar para que conserven dicha forma.



Ilustración 16. Impresora 3D utilizada.

A continuación, se dan algunas características de los plásticos utilizados en nuestro desarrollo:

1- El *ácido poliláctico* (PLA) es un material termoplástico biodegradable, hecho a base de recursos renovables como el almidón de maíz o la caña de azúcar. Aparte de usarse en la impresión 3D, lo podemos ver principalmente en partes de implantes médicos, envases de alimentos y vajillas desechables. El principal beneficio que presenta el filamento PLA es que es fácil de extruir, ya que presenta una temperatura de fusión menor que el ABS.

2- El *acrilonitrilo butadieno estireno* (ABS) es un termoplástico derivado del petróleo, que se encuentra comúnmente en sistemas de tuberías, en revestimientos de automóviles, en cascos y en juguetes de encastre. Los objetos impresos con filamento ABS cuentan con una resistencia, flexibilidad y durabilidad ligeramente más elevadas que la de los objetos fabricados con filamento PLA, pero el proceso de impresión resulta un poco más



complicado, ya que presenta el inconveniente de la generación de humos durante la impresión.



Ilustración 17. Filamentos plásticos utilizados.

4.2.2. Bomba de alto vacío

Para la realización del proceso de sinterización, se decidió trabajar con atmósfera de vacío. Para esto se utilizó una máquina de alto vacío *EDWARDS* (ver ilustración 18), la cual posee dos módulos:

- 1- Bomba mecánica rotativa (10^{-2} Pa).
- 2- Bomba difusora de alto vacío (10^{-8} Pa).

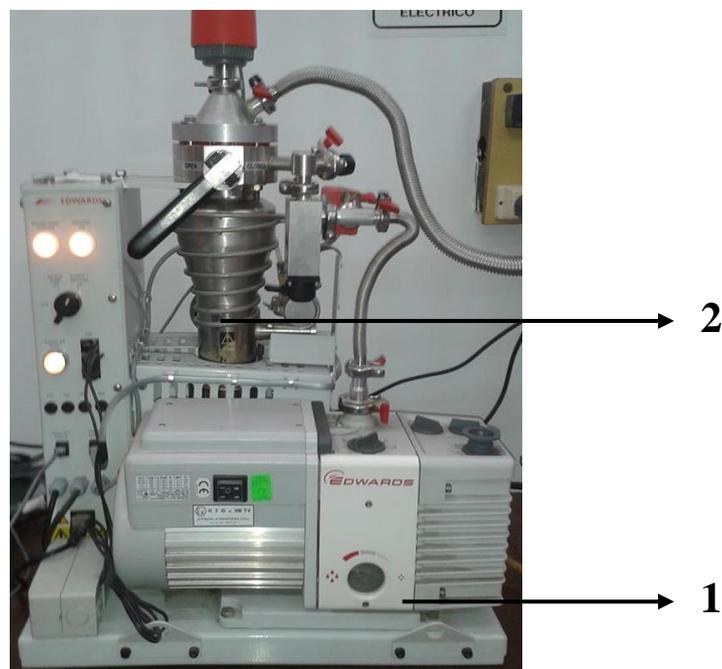


Ilustración 18. Bomba de vacío.



4.2.3. Horno eléctrico

Se ha utilizado un horno tubular horizontal preparado para el trabajo a alto vacío a temperaturas que rondan entre los 1200 °C y 1500 °C (ver ilustración 19).



Ilustración 19. Horno de vacío.

Los controles del sistema de vacío y temperatura se encuentran situados en la base del horno (1). Uno de los extremos del tubo de trabajo se conecta al sistema de vacío a través de un tubo flexible de acero inoxidable (2). El acceso al interior del tubo es a través del extremo opuesto, cuyo sistema de cierre está formado por una brida desmontable de aluminio (3). Las serpentinas anti radiaciones están montadas en ambos extremos del horno, para garantizar la uniformidad de la temperatura máxima con pérdida mínima de velocidad de evacuación del aire (4).

El tubo central del horno está fabricado de alúmina y está recubierto exteriormente para proporcionar un aislamiento al medio. Es calentado a través de resistencias de carburo de tungsteno, que se ubican en la periferia del mismo, proporcionando temperaturas hasta aproximadamente 1500 °C.

4.2.4. Elementos varios

✓ Navecilla: navecilla de combustión de porcelana fabricada en porcelana sin esmaltar. Ideal para procesos de combustión o fundir metales. La temperatura máxima de trabajo es de 1350 °C y cuenta con dimensiones de 88 x 10 x 13 mm.



Ilustración 20. Navecilla de porcelana.

✓ Espátula: Es uno de los instrumentos de laboratorio que se utiliza para tomar pequeñas cantidades de compuestos, en general, en forma de polvo. Posee sobre uno de sus extremos una forma cóncava correspondiente a una cuchara y sobre el lado opuesto una forma plana correspondiente a la espátula.



Ilustración 21. Espátula.

✓ Balanza: Una balanza analítica es un instrumento de laboratorio utilizado para la medición de pesos de diferentes compuestos. Ofrece una gran precisión que otros modelos de básculas quizás no puedan ofrecer. Su error se encuentra en la milésima de gramo.



Ilustración 22. Balanza digital.



✓ Crisol de porcelana: Los materiales de porcelana se utilizan para la separación de mezclas por evaporación y para someter al calor ciertas sustancias que requieren de elevadas temperaturas. En otras palabras, permite carbonizar sustancia y compuestos químicos, resiste elevadas temperaturas y sirve para calentar o fundir sustancias solidas o evaporar líquidos. En el desarrollo del proceso, estos fueron utilizados para la mezcla de los polvos de la resina acrílica, hidroxiapatita y el hidruro de titanio junto con el monómero líquido. También fueron utilizados para realizar los pesajes necesarios, en la balanza digital. En la ilustración 23 se muestran dichos recipientes.



Ilustración 23. Recipientes de porcelana.

✓ Mezcladora: Mezcladora mecánica rotatoria, con recipiente en forma de “Y” (ver ilustración 24), donde se introdujeron las diferentes mezclas. El tiempo de mezclado aproximado fue de 15 minutos.



Ilustración 24. Mezcladora con recipiente en forma de "Y".



4.3. Metodología

4.3.1. Flow-sheet

La metodología planteada para la fabricación de prótesis a escala se determinó en base a experiencias previas realizadas en trabajos de investigación del laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, como de trabajos y antecedentes bibliográficos. [12, 16, 17] En primera instancia, se desarrolló la fabricación de probetas cilíndricas para el estudio de las mismas. Esto fue así, debido a que las materias primas utilizadas son costosas. Además, la fabricación de este tipo de probetas facilitó la realización de los ensayos mecánicos de compresión.

La metodología elegida inicialmente se describe en el siguiente flow-sheet:

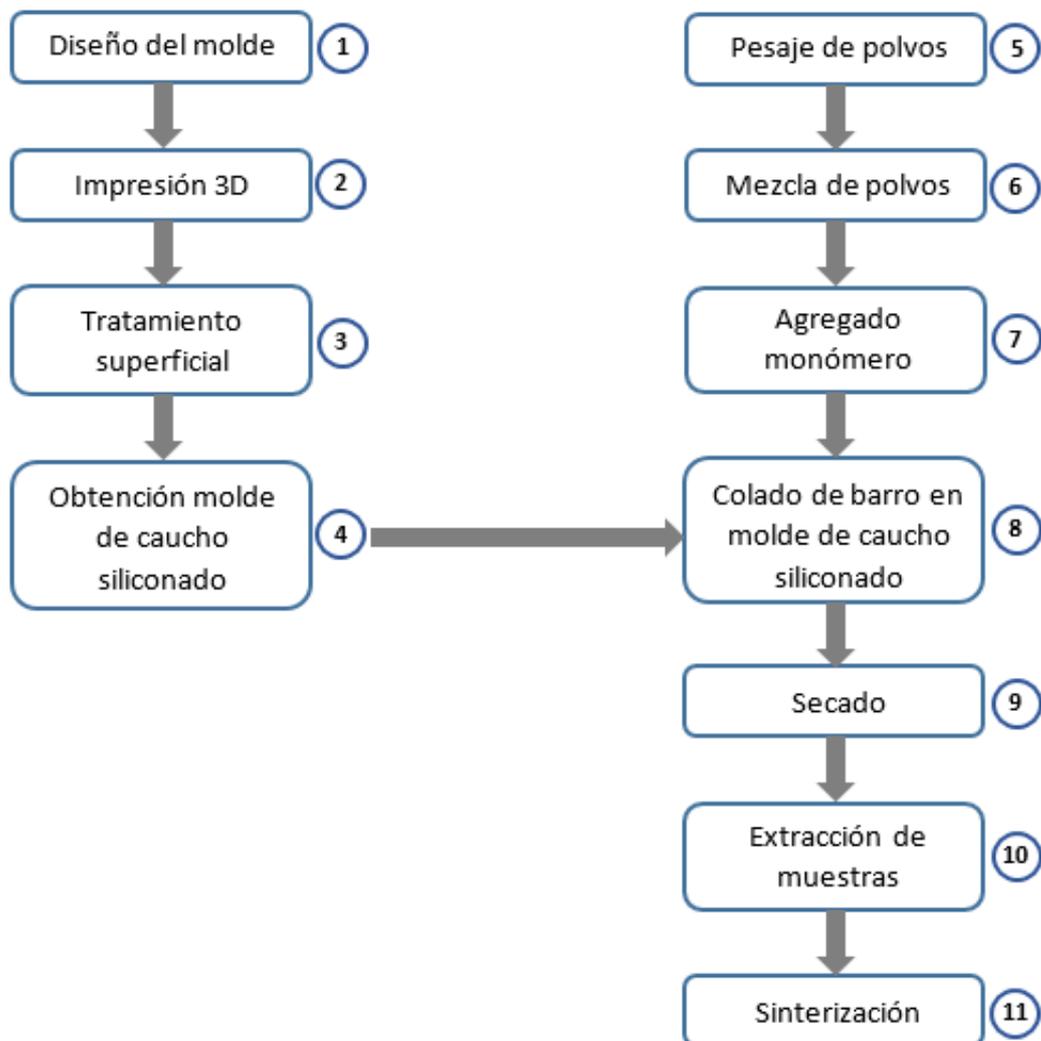


Ilustración 25. Flowsheet del proceso utilizado.



En la tabla 6 se describe las concentraciones de las mezclas utilizadas inicialmente para la fabricación de muestras y la designación que se empleará durante el desarrollo del trabajo.

Tabla 6. Concentraciones de las mezclas y designación de las muestras.

<i>Designación de la muestra</i>	<i>Concentración de TiH₂ [% P/P]</i>	<i>Concentración de resina [% P/P]</i>	<i>Concentración de hidroxiapatita [% P/P]</i>
88-7-5	88	7	5
86-7-7	86	7	7
83-7-10	83	7	10

4.3.2. Descripción del proceso utilizado

1- Diseño del molde: El primer paso es diseñar el molde para obtener las piezas con las dimensiones deseadas, mediante la utilización del software de diseño *SolidWorks (2015)*. Las probetas debían ser cilíndricas y medir 12 mm de alto y 8 mm de diámetro. La razón de ello era para obtener piezas que directamente puedan ser analizadas por ensayos de compresión. Los modelos se plasman en la ilustración 26.

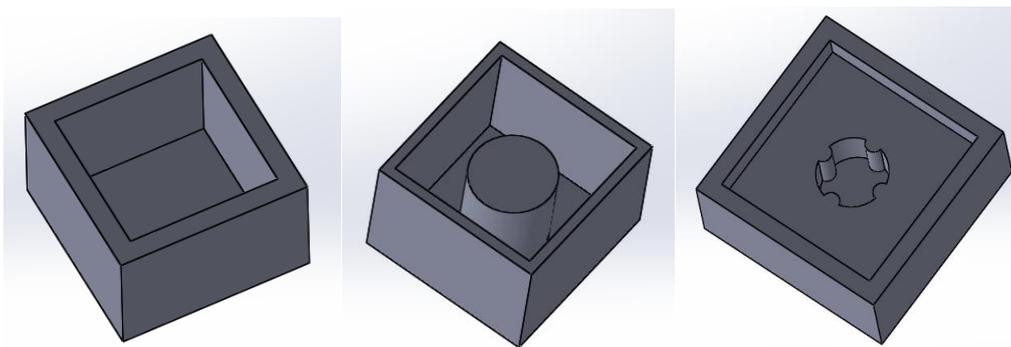


Ilustración 26. Modelos en 3D para obtención de los moldes de silicona por colado.

2- Impresión 3D: una vez obtenidos los diseños, se exportan los mismos en formato *STL*. Luego, los archivos generados a partir de cada diseño son editados mediante el software *Ultimaker Cura (V3.6.0)* para generar un nuevo archivo en formato *GCODE*, el cual contiene la información de las coordenadas y movimientos que efectuara la impresora 3D.



Los moldes obtenidos no presentaban una correcta terminación superficial, debido a las limitaciones en la resolución propias de la impresora. Esto se solucionó a través de la búsqueda e intercambio de información con distintas empresas que utilizan estas impresoras.

3- Tratamiento superficial: Dependiendo el material, la pieza podría ser impregnada con cloroformo o acetona, dejándolas secar por 2 horas aproximadamente. Esto mejoraba la terminación superficial de la misma, evitándose las líneas propias de la impresión.

4- Moldes de caucho siliconado: En primera instancia, se intentó obtener las probetas a través de moldes de caucho siliconados y tapas de cierre de los moldes impresas por impresión 3D. Este método presentaba las siguientes desventajas:

✓ Dificultades en el desmolde, debido a que las probetas quedaban adheridas a la tapa, lo que llevaba a tener que romper las tapas de cierre para extraerlas.

✓ La terminación superficial no era buena, ya que se observaban líneas propias de la impresión. Esto fue solucionado posteriormente con tratamientos superficiales con acetona y cloroformo.

✓ Obtención de pocas piezas, debido a que el barro perdía su consistencia óptima para el moldeo.

Estas desventajas pueden observarse en la ilustración 27.

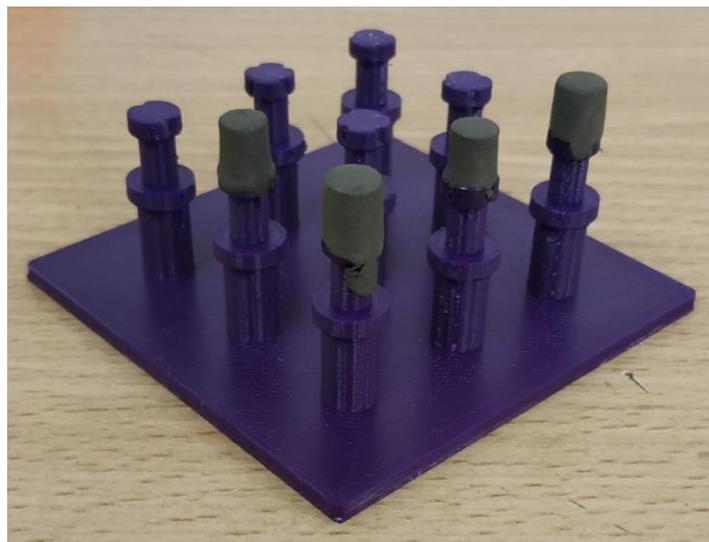


Ilustración 27. Defectos obtenidos en muestras en verde.



Al observar que el problema se presentaba en la tapa de cierre de los moldes, se reemplazó el material de la misma por caucho siliconado. Se realizaron moldes individuales para prevenir que el barro se seque, con una contención para que no se produzca abarrilamiento. La obtención de los moldes de caucho siliconado se realizó a partir de los negativos de las piezas, mediante impresión 3D. Estos diseños son los mostrados en la ilustración 26.

Luego se realizó el tratamiento superficial con acetona o cloroformo (dependiendo si el material era ABS o PLA respectivamente), dejando secar la misma durante 2 horas aproximadamente. Una vez llevado a cabo esto, se vertió el caucho siliconado con catalizador, dejando secar durante 24 horas. Desde ese momento, el molde estaba apto para su utilización.

En la ilustración 28, se observa el modelo final utilizado para la obtención de muestras en verde.



Ilustración 28. Moldes en negativo para obtención de muestras en verde.

5- Pesaje de los polvos: La finalidad del pesaje es establecer las distintas relaciones [peso/peso] de TiH_2 – RA – HAP. Para la realización de esta operación se utilizó una balanza digital de laboratorio, junto a un recipiente de porcelana en el cual eran depositados los polvos y una espátula de laboratorio para suministrar los mismos. Las relaciones utilizadas corresponden a las mencionadas en la tabla 6.



6- Mezcla de los polvos: Luego de pesadas las cantidades correspondientes, los polvos se pre-mezclaron para obtener un producto homogéneo en distribución de partículas.

Los polvos fueron introducidos en un recipiente de vidrio en forma de “Y”, el cual era impulsado por un motor eléctrico a bajas revoluciones (45 rpm). El tiempo de mezcla utilizado fue entre 15 y 20 minutos.

7- Agregado del monómero: Una vez obtenida la pre-mezcla con la relación TiH_2 – RA – HAP correspondiente, se procede al agregado del monómero. Las etapas de la polimerización son las siguientes:

✓ **Iniciación:** corresponde a la etapa de inducción en la cual se activa al iniciador ya sea por medio de energía química, física o radiación luminosa (ultravioleta o luz visible). Se efectúa la apertura de dobles o triples enlaces de cada molécula o unidad estructural.

✓ **Propagación:** la ligadura libre activa a la molécula contigua y se produce una reacción en cadena. La actividad molecular genera una producción de calor (25-30 °C).

✓ **Terminación:** la propagación continúa hasta el momento en que ya no se encuentren radicales libres.

✓ **Transferencia de cadena:** activación de una cadena a otra ya terminada, generando nuevo crecimiento en dicha cadena, aumentando el peso molecular.

Inhibición de la polimerización: el proceso de polimerización no termina, particularmente por la presencia casi siempre del monómero libre.

Este proceso fue realizado en un recipiente de porcelana (símil vaso de Apen), donde se coloca la pre-mezcla y se le agrega el monómero mediante un gotero. Esta solución es mezclada manualmente con una espátula de laboratorio, con el fin promover el proceso de polimerización y homogeneizar la mezcla (ver ilustración 29).

Una vez que la mezcla alcanza una consistencia pastosa (viscosa), que permita la fácil manipulación, se procede al llenado del molde.



Ilustración 29. Barro producido luego de mezclar los polvos con el monómero.

8- Colocación del “barro” en el molde: Una vez alcanzada la consistencia deseada en el punto anterior se procede al llenado del molde. Este se realiza depositando el “barro” obtenido sobre los orificios del molde, de manera tal que este cubra todo el volumen correspondiente. Una vez colado el barro, se procede a colocar los moldes con la mezcla en una mesa vibratoria durante aproximadamente 10 minutos. Luego se tapa, generando una leve presión sobre el mismo.

9- Secado de las piezas en el molde: Esto se realizó a temperatura ambiente, dejándolas reposar por un lapso de 24 horas. Este fue el tiempo necesario para lograr la completa polimerización con la máxima resistencia de las muestras en verde.

10- Extracción de muestras: Luego de transcurrido el tiempo de secado, en donde el proceso de polimerización se encuentra completo, se procede a la extracción. Esto se realiza quitando la tapa, y luego volteando el molde realizando unos suaves golpes. La probeta en verde no produce una adherencia fuerte sobre las paredes del molde, por lo que la extracción se realiza con facilidad.

11- Proceso de sinterizado: El proceso de sinterizado consta de tres fases:

✓ **Evaporación de la resina (1):** En esta fase, se busca eliminar la resina acrílica utilizada. Este proceso se realiza a 200 °C durante un periodo de 30 minutos. A esta temperatura el polímero se carboniza liberando compuestos gaseosos como CO₂ y CO (estos gases son succionados mediante la bomba de vacío). El objetivo de la evaporación de la



resina acrílica, es la de generar espacios libres dentro de la estructura, con el fin de obtener una estructura porosa.

✓ **Descomposición del hidruro de titanio (2):** A la temperatura de 600 °C se produce la descomposición del hidruro de titanio en titanio metálico e hidrógeno gaseoso.



La duración de esta fase es de 45 minutos para lograr una completa descomposición. El hidrógeno gaseoso era también retirado de la cámara, mediante la bomba de vacío.

✓ **Sinterización de la muestra (3):** En esta fase es donde se logra la “microsoldadura” de las partículas de titanio, por un proceso difusional. De aquí deriva una muestra metálica, con incrustaciones de partículas de hidroxiapatita y con porosidad, debido a los gases liberados en las etapas anteriores.

Este proceso es realizado en hornos con atmósferas controladas o de vacío, debido a la alta afinidad que posee el titanio con el oxígeno presente en el aire. Al oxidarse, forma óxido de titanio (rutilo), el cual funde a temperaturas de 1830 °C, difíciles de alcanzar. La temperatura utilizada para este proceso es de 780° C, con una duración de 420 minutos. La temperatura de trabajo se eligió para evitar la descomposición de la hidroxiapatita, la cual ocurre a partir de los 800° C.

A continuación, se detalla el ciclo de trabajo utilizado y definido en el proceso de sinterizado para nuestro estudio:

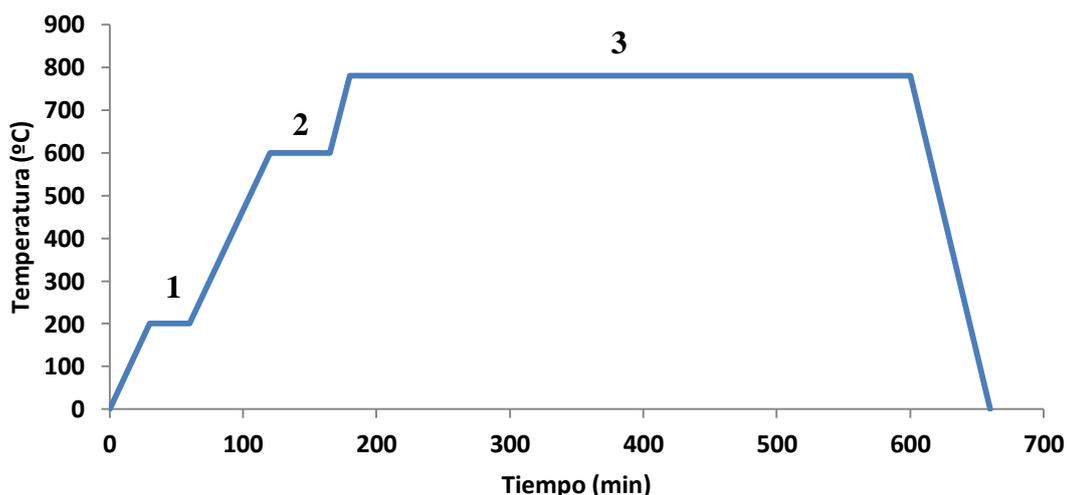


Ilustración 30. Ciclo de sinterizado.



Una vez puesto a punto el proceso, en la cual se obtuvieron piezas cilíndricas con buenas terminaciones superficiales y sinterizadas, se procedió al desarrollo del tallo femoral. Los pasos a seguir son similares, por lo que solo se hará hincapié en aquellos que corresponden al diseño y obtención del mismo.

4.3.3. Desarrollo y diseño de prótesis a escala

El desarrollo del diseño partió de un archivo CAD de un tallo femoral completo que se encontraba en una base de datos en internet. El software de diseño utilizado para este apartado es *CATIA* (v5-6R. 2017). Cabe aclarar algunas consideraciones que se tuvieron en cuenta a la hora del diseño, como ser la simplificación de la geometría del mismo y la reducción a una escala de 1:2; esto último debido a dos limitaciones: costo de la materia prima y dimensiones de la cámara de vacío del horno. Las consideraciones mencionadas pueden observarse en las ilustraciones 31 y 32 respectivamente.

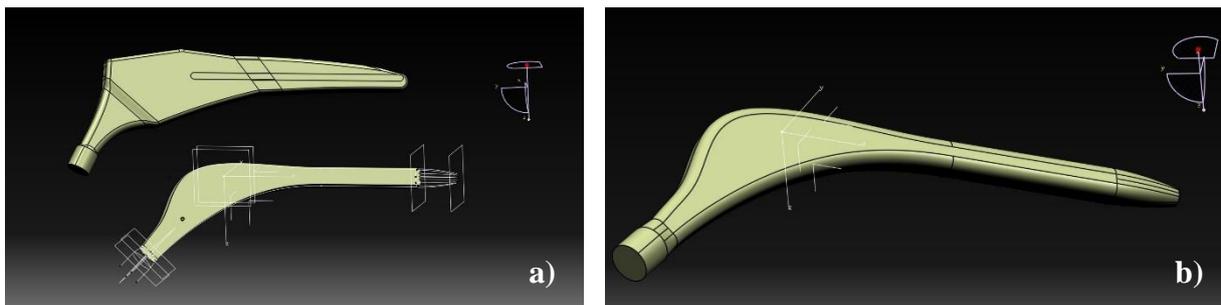


Ilustración 31. a) Diseño primitivo y evolución. b) Diseño final de tallo femoral.

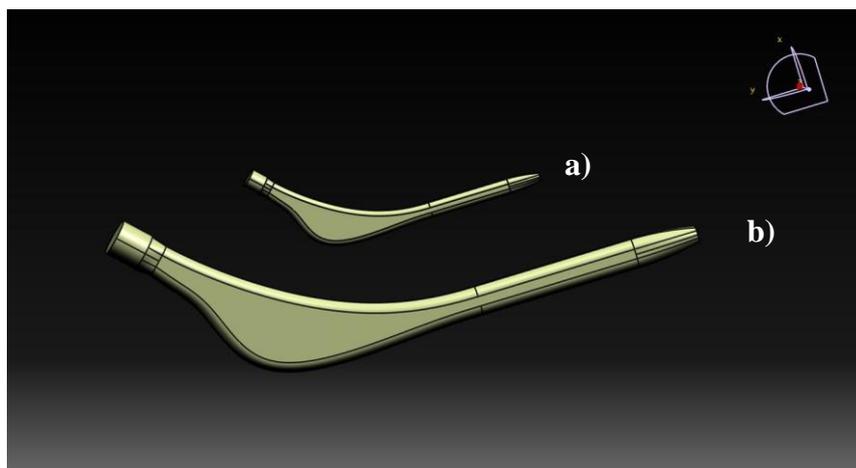


Ilustración 32. Tallo femoral a) en escala 1:2 y b) en escala 1:1.



Una vez obtenido el modelo, se procedió a realizar el diseño de los negativos de los moldes, para así poder obtener piezas de material compuesto Ti-HAP-Poros. Las piezas en celeste son aquellas que iban a obtenerse por impresión 3D, mientras que las blancas se lograron a través del vertido de caucho siliconado en los negativos de los moldes. Esto se aprecia en la ilustración 33.



Ilustración 33. Diseños de negativos para obtención de prótesis de tallo femoral.

Puede observarse también que se realizaron dos canales de colada cónicos en los extremos, cuyo fin es para realizar el ingreso y egreso del barro dentro del molde, y así poder llenar todas las cavidades.

4.3.4. Impresión de modelos

En la ilustración 34, se muestran las piezas obtenidas por impresión 3D.



Ilustración 34. Negativos de moldes obtenidos por impresión 3D.



Las propiedades inherentes a cada clase de plástico dan parámetros diferentes entre sí, como por ejemplo la temperatura, pero los demás que no tienen en cuenta al material son equivalentes para ambos. En el caso particular de la altura de capa, se utilizaron 3 variables diferentes según la zona del molde, para zonas superficiales, en donde se requería la máxima calidad se utilizó el valor de 0,01 mm. Para el resto, se utilizaron los demás. En la tabla 7, se muestran los parámetros de impresión utilizados:

Tabla 7. Parámetros de impresión.

Parámetros	PLA	ABS
Temperatura de extrusión	200 °C	220 °C
Temperatura de cama	60 °C	90 °C
Altura de capa	Fino 0,01 mm	
	Normal 0,02 mm	
	Grueso 0,03 mm	
Ancho de capa	0,4 mm	
Velocidad de extrusión	60 mm/s	
Densidad de relleno	50 – 100 %	

Ambos plásticos, durante la impresión, tuvieron excelentes respuestas ante la exigencia que precisábamos respecto a la geometría y tamaño de los moldes. Pero por cuestiones prácticas sobre la temperatura, se utilizó PLA.

La dificultad que se nos presentó fue al generar los moldes negativos de caucho siliconado. Este material tiene buena fluidez y excelente colabilidad. Con lo cual, las imperfecciones de la superficie de los moldes impresos en 3D quedaban reflejados sobre los moldes de caucho siliconado (ver ilustración 35). La solución fue realizar un tratamiento superficial con la aplicación de sucesivas capas de cloroformo alternada entre 1 a 2 horas. De esta forma se eliminaron las imperfecciones de los moldes de caucho logrando una superficie más continua.

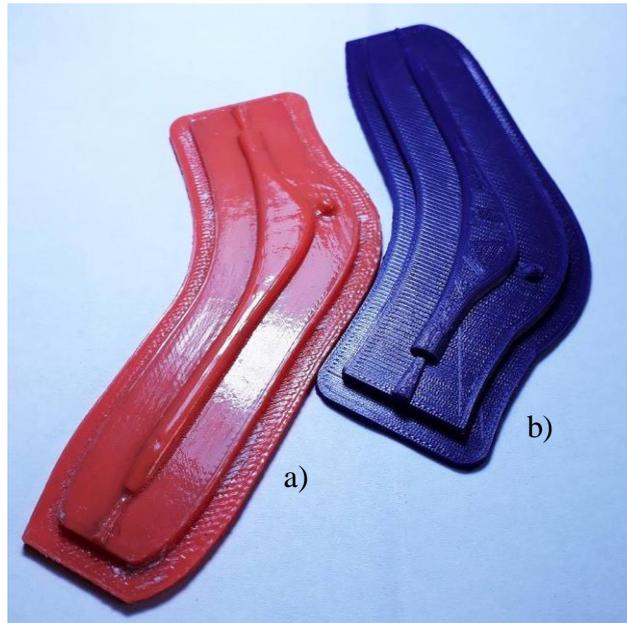


Ilustración 35. Matrices impresas con PLA. a) Con tratamiento superficial de cloroformo y b) sin tratamiento.

A partir de ello, pueden obtenerse los moldes de caucho siliconado, que van a ser la base para obtener el tallo femoral.

La matriz de inyección de caucho siliconado fue la que mejor resultados dio, ya que al igual que en las piezas cilíndricas, luego de curar la resina, la adherencia con el caucho fue mínima, simplificando la extracción de la pieza. Los diseños se encuentran reflejados en la ilustración 36.

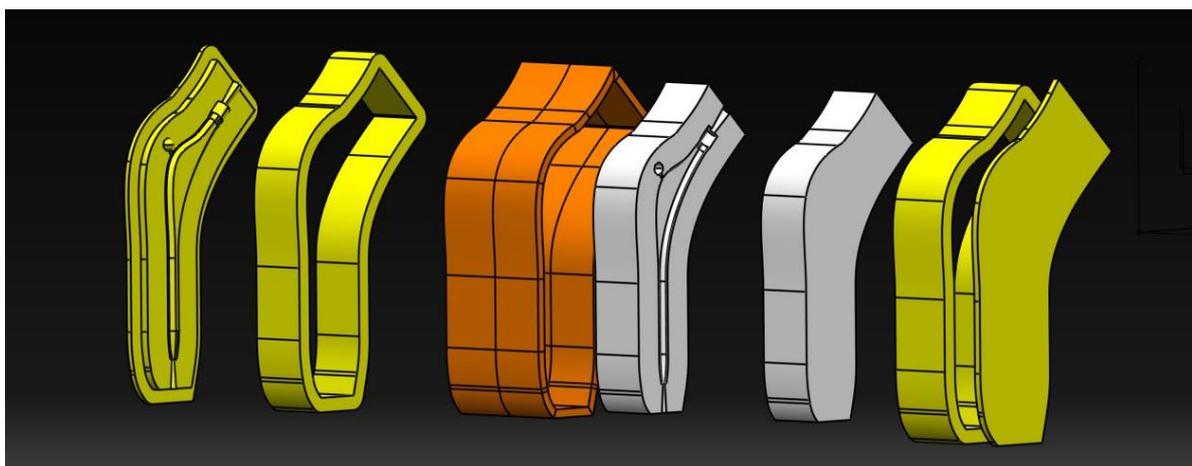


Ilustración 36. Despiece de matriz para obtención de tallo femoral.



5. Resultados y discusión

5.1. Análisis visual

5.1.1. Probetas en verde

Las probetas en verde se muestran en las ilustraciones 37 y 38. La presencia de exceso de material en el prototipo es para asegurar un correcto llenado del molde. Se puede observar que las piezas se obtienen con buena terminación superficial, y con características mecánicas que facilitan su manipuleo.



Ilustración 37. Probeta cilíndrica en verde.



Ilustración 38. Tallo femoral a escala antes de la sinterización.



5.1.2. Probetas sinterizadas

En la ilustración 39, puede observarse que las piezas luego de ser sometidas al proceso de sinterización presentan un color oscuro (periferia). Este color se debe a la presencia de una capa muy fina de hollín, producto del quemado de la resina dentro de la cámara de vacío en los primeros minutos de operación, quedando estos residuos carbonosos adheridos a la pieza. El hollín puede ser removido por limpieza de forma manual con lija fina.



Ilustración 39. Prototipo de tallo femoral a escala sinterizado.

Puede observarse en el tallo femoral sinterizado, la presencia de discontinuidades internas producto de oclusiones gaseosas. Las posibles causas en la generación de este defecto son:

- ✓ Al momento del colado ingresa una gran cantidad de material sin la suficiente fuerza y presión, como ocurre con algunas aleaciones en procesos similares.
- ✓ Utilización de exceso de monómero, por lo que el barro se encuentra casi en estado líquido. Al momento del secado, las zonas más alejadas de las paredes del molde son las que contienen monómero aun, por lo que se producen las oclusiones.
- ✓ Exceso de aire en el molde, tanto del que ya existe como el que se introduce durante la inyección del barro con la jeringa. Ambos no se pueden eliminar mediante el método utilizado.
- ✓ La solidificación se origina desde las paredes hacia el centro, y por contracción durante esta etapa tiende a generar cavidades en el interior.

A pesar de las posibles causas mencionadas, no se llegó a una conclusión firme sobre el origen de las oclusiones. En las probetas cilíndricas, estas oclusiones prácticamente no se generaban.



5.2. Estructura metalográfica

Los primeros estudios realizados para la caracterización del material compuesto fueron metalográficos. En las microfotografías se observa una correcta sinterización del titanio, los poros se encuentran distribuidos de manera homogénea, al igual que las partículas de hidroxiapatita. En las siguientes ilustraciones se demuestra lo anteriormente mencionado.

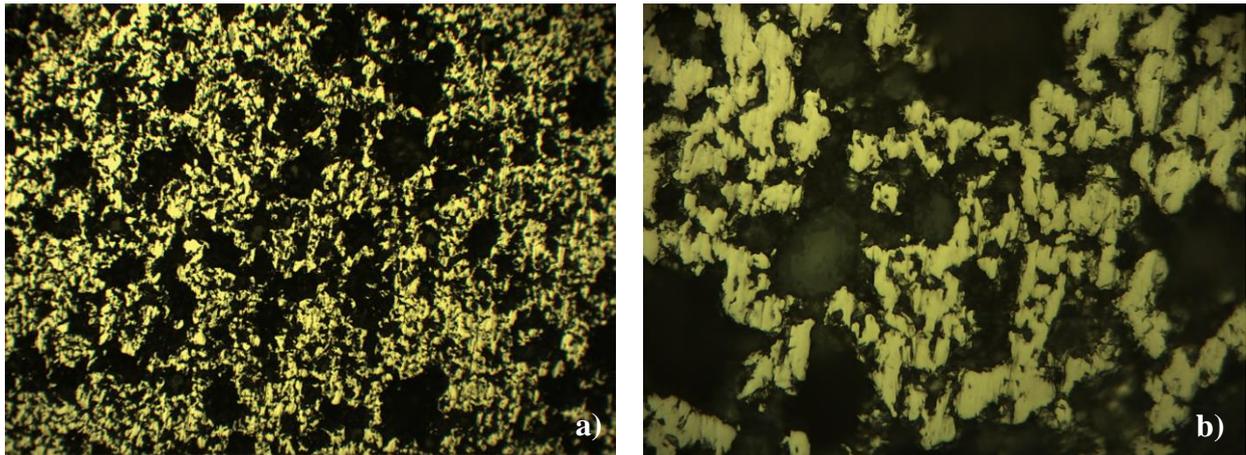


Ilustración 40. a) Microfotografía de muestra 88-7-5 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.

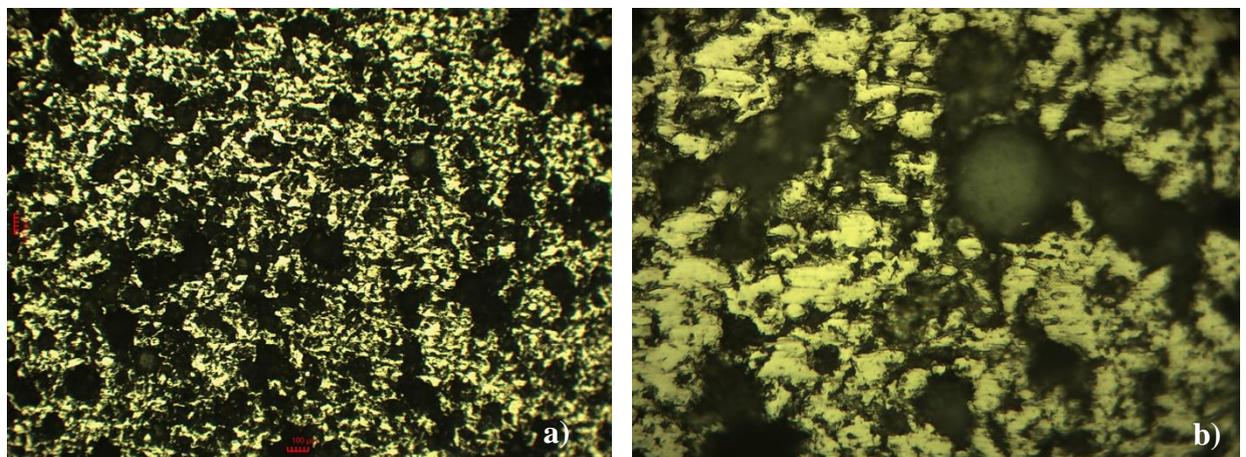


Ilustración 41. a): Microfotografía de muestra 86-7-7 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.

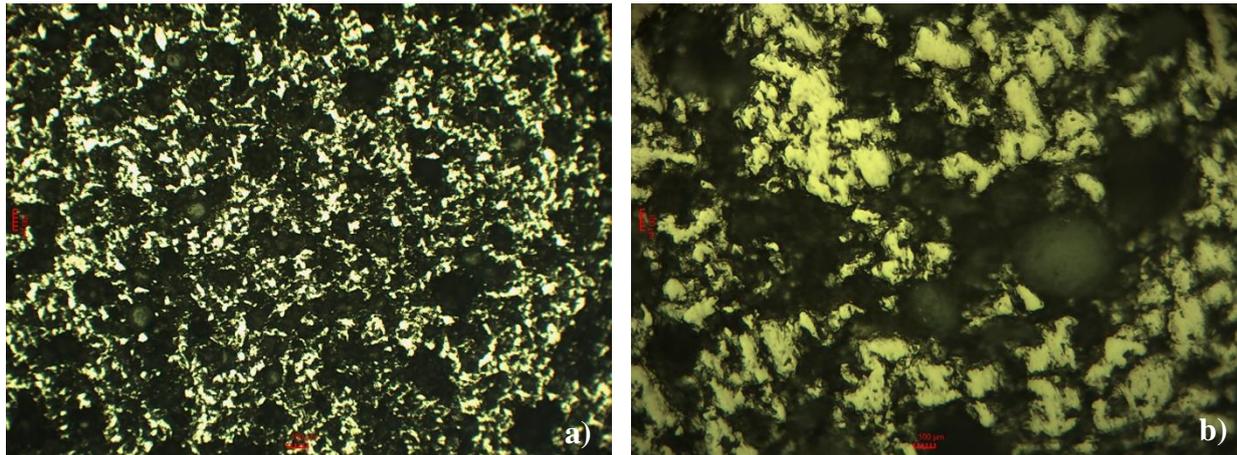


Ilustración 42. a) Microfotografía de muestra 83-7-10 con amplificación de 100X. b) Misma microfotografía con amplificación de 400X.

En las microfotografías tomadas en microscopio óptico se observa una matriz continua de Ti de color brillante, en la cual se encuentran distribuidos poros de color oscuro y partículas esféricas de HAP de color gris pardo. A medida que aumenta el contenido en peso de la hidroxiapatita en la mezcla se verifica su mayor presencia en las microfotografías. En cuanto a porosidad es similar en tamaño y distribución en todos los casos, siendo lo óptimo ya que la cantidad de resina acrílica es igual para los tres análisis.

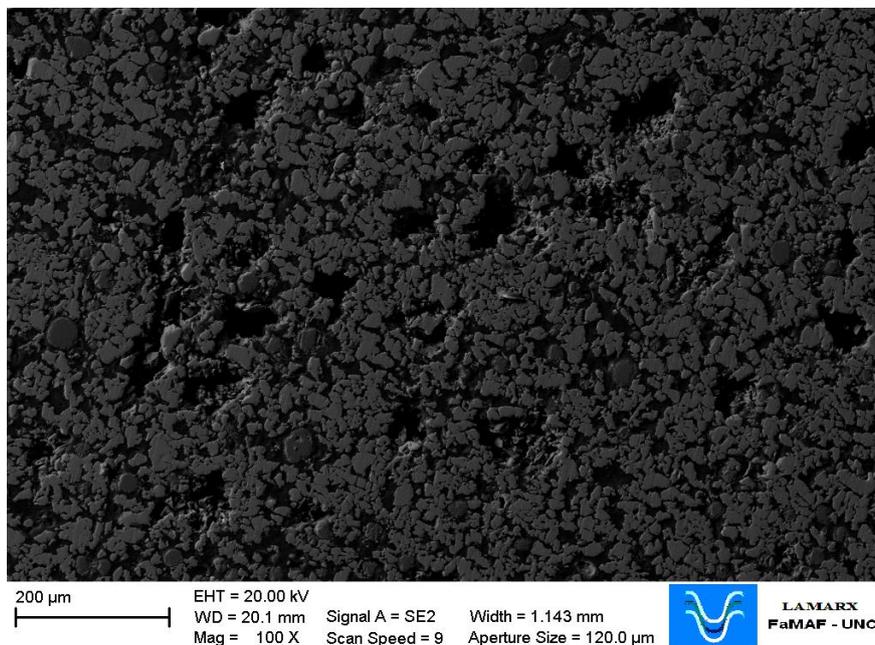


Ilustración 43. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 88-7-5.

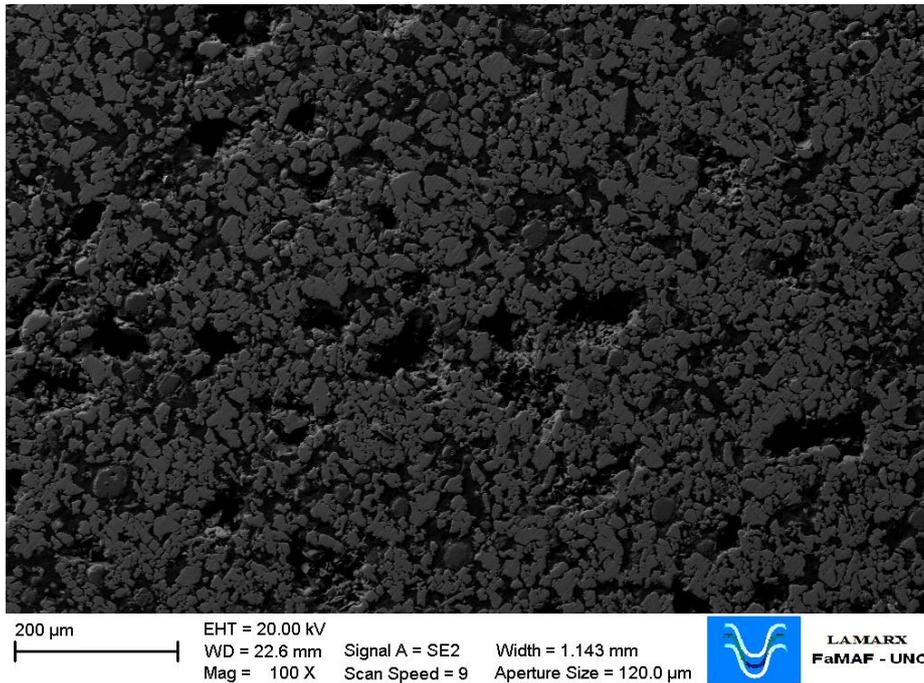


Ilustración 44. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 86-7-7.

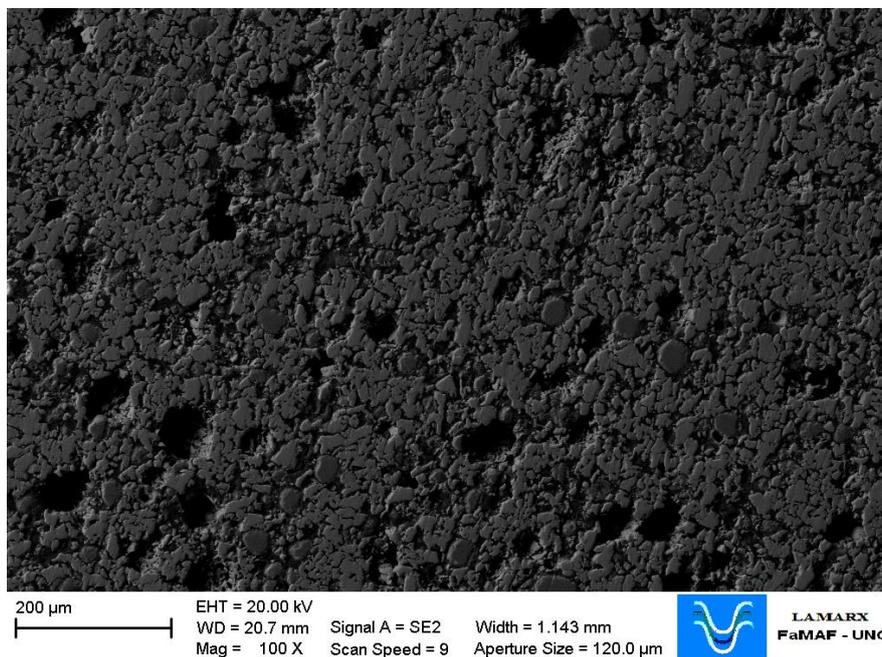


Ilustración 45. Microfotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Muestra 83-7-10.



En las microfotografías correspondientes a las ilustraciones 43, 44 y 45 se verifica lo observado en el microscopio óptico, pero en este caso los elementos presentes tienen otro aspecto visual. Siendo la matriz continua de Ti de color gris claro, en la cual se encuentran los poros de color negro y las partículas de HAP en color gris oscuro. Resulta de igual manera un correcto tamaño y distribución de poros e hidroxiapatita en las muestras.

5.3. Composición química

Uno de los puntos principales a analizar era verificar si el ciclo planteado producía la descomposición de la HAP en sus subproductos. A partir de los 600°C la cristalinidad del mineral óseo se incrementa dando como resultado una mejor caracterización de la HAP, determinado por estudios de rayos X. Los autores reportan también que hay una descomposición parcial de la fase de HAP a óxido de calcio por encima de los 1000°C, de alfa fosfato tricálcico a beta fosfato tricálcico y fosfato de óxido de calcio entre los 1200°C y 1400°C, lo que indica que la fase original de la apatita es deficiente en calcio con contenidos de carbonato. [12] En la bibliografía se indica que la temperatura de descomposición de la HAP se encuentra alrededor de los 800° C en vacío, por lo que la temperatura máxima de trabajo escogida es de 780° C (ver ilustración 30). A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la composición química de la hidroxiapatita sintética utilizada, y de la hidroxiapatita en el material compuesto.

Para analizar químicamente las muestras se recurrió a microscopía de barrido electrónica (SEM, de Scanning Electron Microscopy) y espectroscopia por energía de dispersión de electrones (EDS), equipo perteneciente a la UNC-FAMAF.

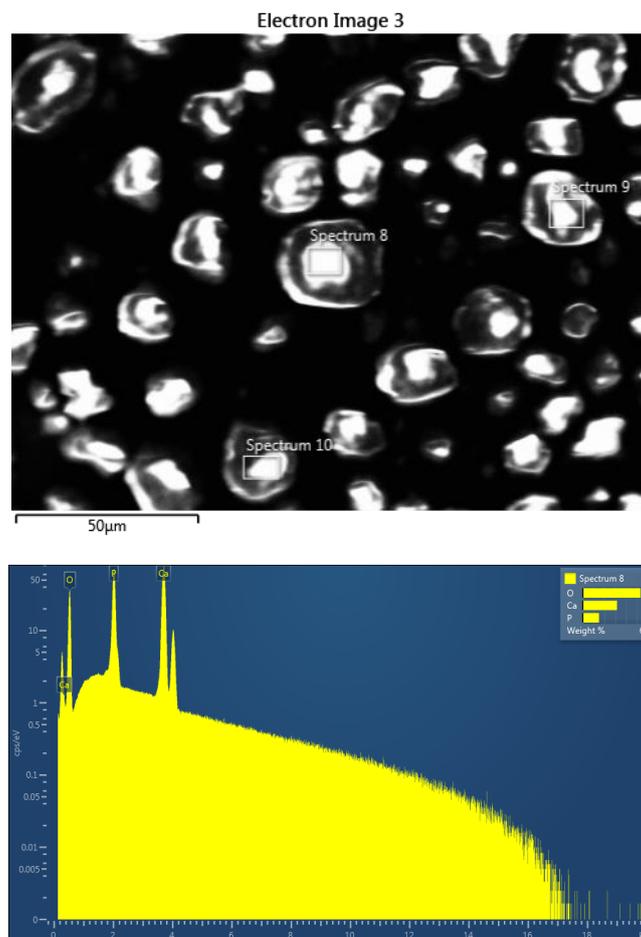


Ilustración 46. Resultados de la composición química de la HAP.

La principal característica que se utiliza para determinar si existe descomposición de la hidroxiapatita, es la relación existente entre el Calcio y Fósforo.

Estudios realizados por Ducheyne y Cols aseguran que el valor estequiométrico de la hidroxiapatita es de 1,67. Sin embargo, más recientemente Zaichick y Tzaphlidou han atribuido a la hidroxiapatita un valor estequiométrico de 2,16 y además en sus resultados las ratios Ca/P obtenidas mediante análisis de activación de neutrones, oscilan entre 0,98 y 2,85 para el tejido óseo lamelar adulto. [15]

La relación obtenida para la hidroxiapatita sintética es de 2,28, mientras que para la hidroxiapatita en el material compuesto luego de la sinterización (promedio de 8 muestras) es 2,13. Los datos obtenidos se muestran en las siguientes tablas:



Tabla 8. Resultados obtenidos en análisis de muestra HAP.

<i>% en peso Calcio</i>	<i>% en peso Fósforo</i>	<i>Relación Ca/P</i>
30,4	14,47	2,10
33,36	15,31	2,18
31,61	14,95	2,11
39,4	15,69	2,51
40,18	15,71	2,56
33,94	15,35	2,21
36,36	15,97	2,28

Tabla 9. Resultados obtenidos en análisis de diferentes muestras.

<i>Muestra</i>	<i>Relación Ca/P</i>
88-7-5	2,14
88-7-5	2,07
88-7-5	2,01
86-7-7	2,18
86-7-7	2,17
86-7-7	2,06
83-7-10	2,12
83-7-10	2,30

Así, se confirma que la hidroxiapatita no sufrió transformación alguna.

Por otra parte, se realizó estudio de composición química sobre todos los elementos que componen el material compuesto. Los resultados se muestran en las siguientes ilustraciones:

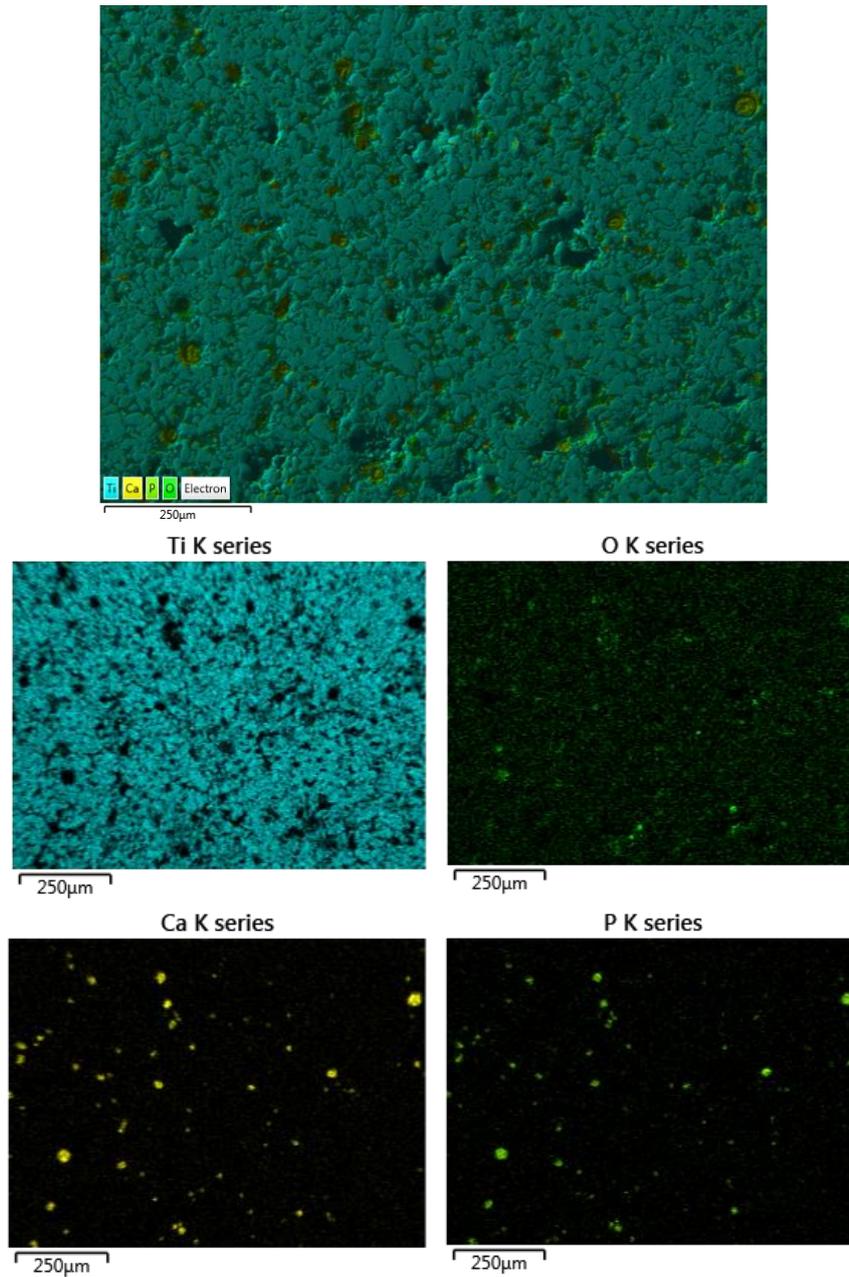


Ilustración 47. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 88-7-5.

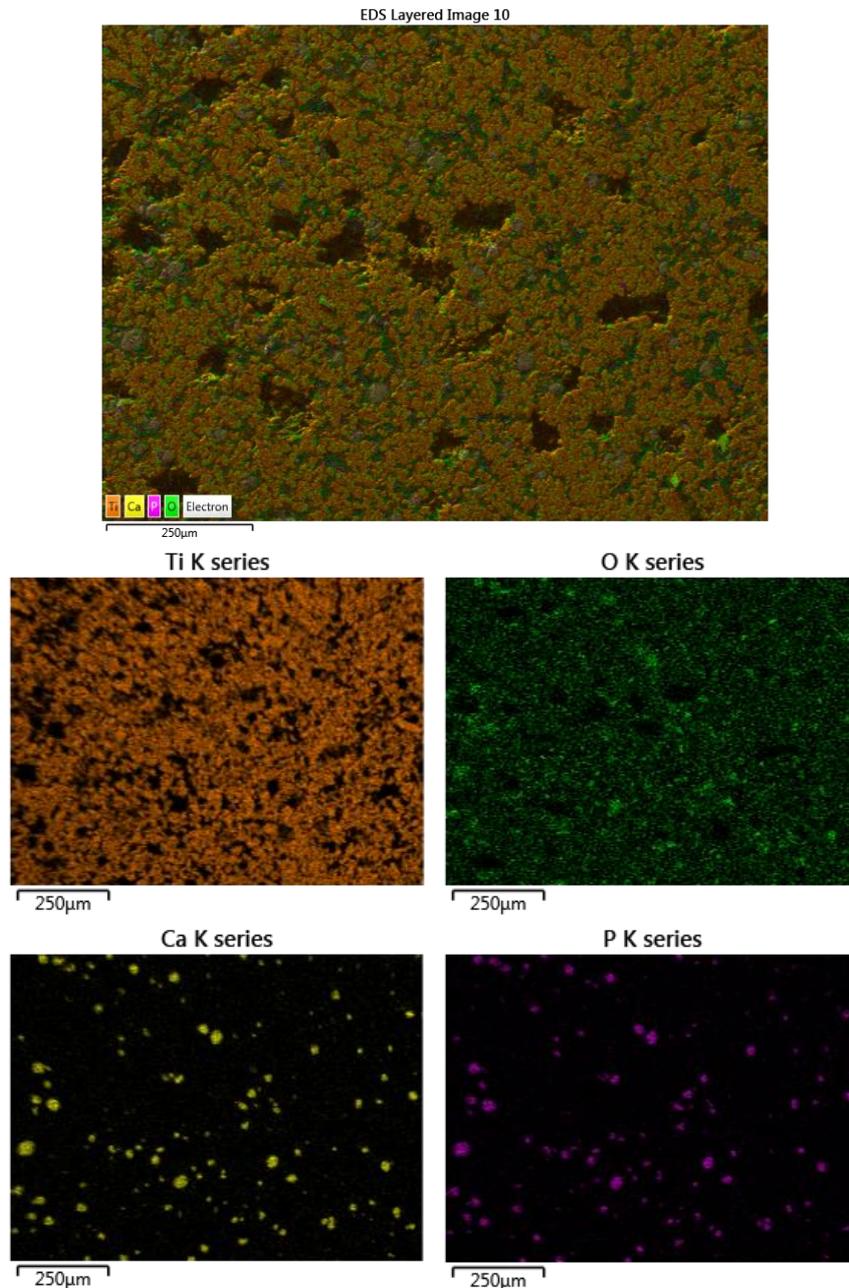


Ilustración 48. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 86-7-7.

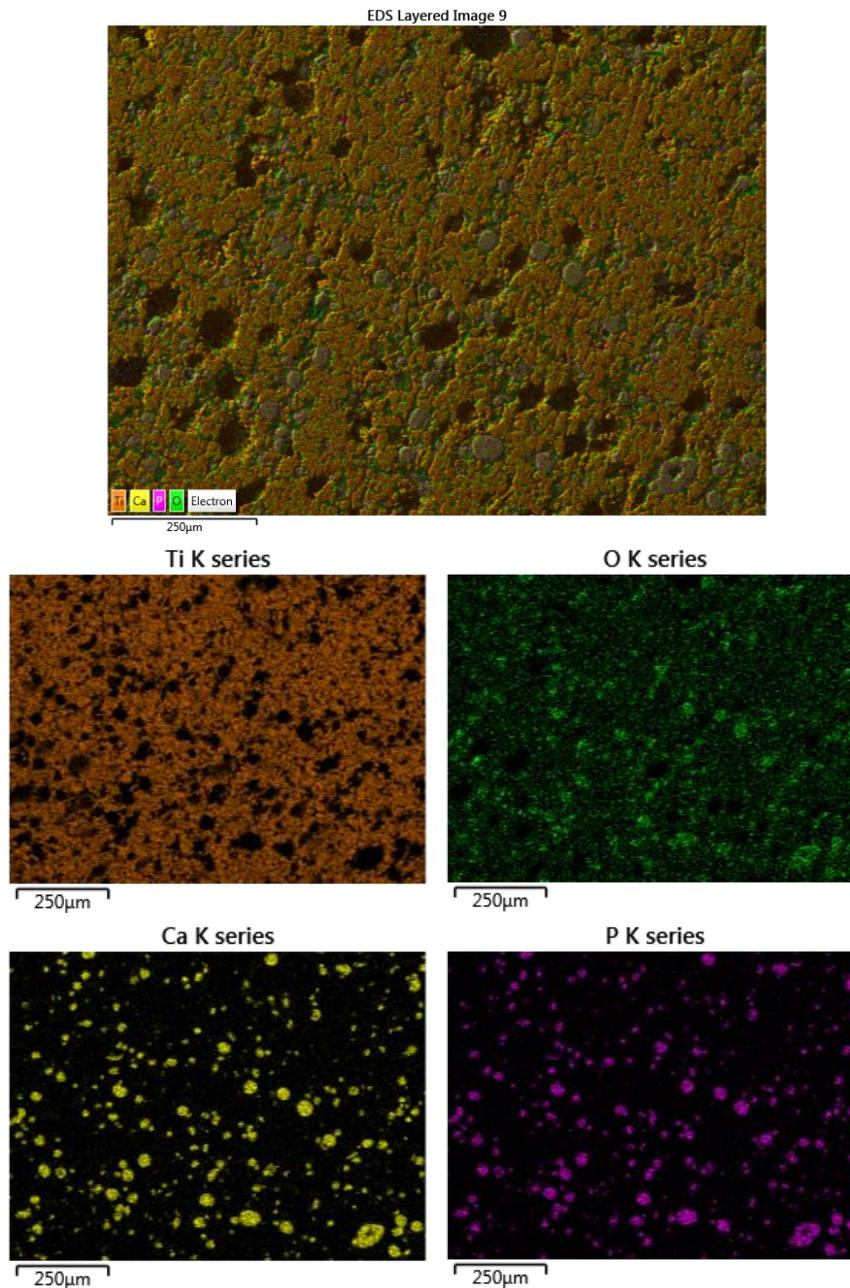


Ilustración 49. Mapa de composición y distribución de elementos Ti, O, Ca, P en área de estudio. Probeta correspondiente a la composición 83-7-10.

A pesar de que en la composición 83-7-10 tenemos el doble de presencia de hidroxiapatita que en la 88-7-5, la distribución de la misma se mantiene uniforme sobre toda la muestra. Esto también confirma que el tiempo de mezclado de los polvos en la fase de preparación es satisfactoria.

Finalmente, la sinterización también se considera satisfactoria, ya que existe una continuidad en la matriz de titanio.



5.4. Análisis dimensional

El análisis dimensional se llevó a cabo para demostrar el comportamiento del material luego del proceso de sinterizado. Se realizó sobre las probetas cilíndricas por la geometría de las mismas.

Los parámetros analizados son: altura, diámetro, sección y masa. Los resultados obtenidos son:

Tabla 10. Valores de altura antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.

<i>Probeta</i>	<i>Altura inicial [mm]</i>	<i>Altura final [mm]</i>	<i>Variación [%]</i>
88-7-5-1	12,15	11,60	4,53
88-7-5-2	12,70	12,00	5,51
86-7-7-1	12,10	11,35	6,20
86-7-7-2	11,65	11,10	4,72
83-7-10-1	11,85	10,80	8,86
83-7-10-2	12,00	11,20	6,67

Tabla 11. Valores de diámetros antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.

<i>Probeta</i>	<i>Diámetro inicial [mm]</i>	<i>Diámetro final [mm]</i>	<i>Variación [%]</i>
88-7-5-1	7,35	6,70	8,84
88-7-5-2	7,30	6,50	10,96
86-7-7-1	7,10	6,65	6,34
86-7-7-2	7,75	7,25	6,45
83-7-10-1	7,50	6,85	8,67
83-7-10-2	7,40	6,85	7,43



Tabla 12. Valores de volumen antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.

<i>Probeta</i>	<i>Volumen inicial [mm³]</i>	<i>Volumen final [mm³]</i>	<i>Variación [%]</i>
88-7-5-1	515,51	408,97	20,67
88-7-5-2	531,54	398,20	25,09
86-7-7-1	479,06	394,21	17,71
86-7-7-2	549,57	458,24	16,62
83-7-10-1	523,52	398,01	23,97
83-7-10-2	516,10	412,75	20,02

Tabla 13. Valores de masa antes y después del proceso de sinterizado, y su respectiva variación porcentual.

<i>Probeta</i>	<i>Masa inicial [g]</i>	<i>Masa final [g]</i>	<i>Variación [%]</i>
88-7-5-1	1,0088	0,8453	16,21
88-7-5-2	0,9306	0,6829	26,62
86-7-7-1	1,1625	0,9726	16,34
86-7-7-2	0,9355	0,7436	20,51
83-7-10-1	1,0213	0,7606	25,53
83-7-10-2	1,0313	0,8379	18,75

Los resultados arrojan valores interesantes. En todos los casos, las variaciones porcentuales de cada característica entre las distintas probetas son similares, encontrándose variaciones entre un 5 y 10%. Teniendo en cuenta que las dimensiones de las probetas son pequeñas, esta variación también lo es. El resultado era esperado, ya que todas las muestras presentan la misma cantidad de resina. Además, las piezas a sinterizar tienden a contraerse, por lo que también es un resultado razonable.

5.5. Propiedades mecánicas

5.5.1. Ensayo de compresión

Los ensayos de compresión tienen por objetivo conocer las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas con el ciclo de sinterizado propuesto.



Principalmente nos interesa conocer el módulo elástico y límite de fluencia de nuestras, ya que buscamos que esta propiedad sea lo más próxima a los valores encontrados en huesos corticales y trabeculares. Para los huesos corticales, se tienen valores de límite de fluencia entre 104 y 224 MPa y módulo de elasticidad entre 10 y 30 GPa y para los huesos trabeculares valores mucho más variables, entre 0,1 y 35 MPa para límite de fluencia y 0,1 a 4 GPa para el módulo de elasticidad.

Tabla 14. Dimensiones de probetas analizadas por compresión.

<i>Probeta</i>	<i>Diámetro inicial [mm]</i>	<i>Longitud inicial [mm]</i>	<i>Sección inicial [mm²]</i>
88-7-5-1	6,25	11	30,68
88-7-5-2	6,50	12	33,18
86-7-7-1	6,65	11,35	34,73
86-7-7-2	-	-	-
83-7-10-1	6,85	10,80	36,85
83-7-10-2	6,85	11,20	36,85

Tabla 15. Resultados obtenidos en ensayos de compresión.

<i>Probeta</i>	<i>Carga máxima aplicada [N]</i>	<i>Resistencia a la compresión [MPa]</i>	<i>Acortamiento porcentual [%]</i>	<i>Módulo de elasticidad [GPa]</i>	<i>Límite de fluencia [MPa]</i>
88-7-5-1	785,5	26,06	11,09	0,24	22,53
88-7-5-2	380,2	11,67	7,39	0,17	11,58
86-7-7-1	1226	35,26	8,04	0,53	22,04
86-7-7-2	-	-	-	-	-
83-7-10-1	1079,1	29,79	8,85	0,44	24,90
83-7-10-2	586,3	15,91	5,71	0,44	10,12
Hueso cortical	-	-	-	10 – 30	104 – 224
Hueso trabecular	-	-	-	0,1 – 4	0,1 – 35



La probeta 86-7-7-2 no pudo ser ponderada debido a problemas ocasionados al momento de llevar a cabo el ensayo.

Las muestras contienen partículas de HAP y poros, por lo que las propiedades mecánicas obtenidas caen a valores muy por debajo de los que se obtendrían si solo fuera una matriz continua de titanio. Esto es una ventaja para nuestro desarrollo, ya que si los valores serían similares a los del Ti. C.P., los implantes tendrían problemas en cuanto a la transmisión de esfuerzos, generándose el apantallamiento de tensiones.

Por ende, deseamos obtener un material lo más próximo posible, en cuanto a límite de fluencia y módulo elástico, al hueso. Los resultados obtenidos muestran que nuestro proceso podría utilizarse para producir prótesis de reemplazo óseo trabecular.

5.5.2. Dureza

La dureza obtenida es un promedio entre las durezas de las siguientes fases: matriz de titanio, partículas de HAP y los poros. Se tomó dureza Rockwell 15T, resultando los siguientes valores:

Tabla 16. Valores de dureza obtenidos sobre probetas sinterizadas.

<i>Probeta</i>	<i>HR15T</i>
88-7-5-1	24,5
88-7-5-2	16,0
86-7-7-1	23,4
86-7-7-2	27,4
83-7-10-1	25,5
83-7-10-2	17,1
Tallo Femoral	13,9

Los valores de durezas presentan valores muy similares para todas las probetas, estando atribuido esto a la correcta sinterización que presentaban las muestras. Por otro lado, se observa que la dureza no disminuye significativamente al disminuir el contenido de matriz de Ti debido al aumento de HAP. Siendo la matriz, la responsable de soportar las cargas.

Se concluyó que la disminución en los valores dureza se debe a la presencia de oclusiones gaseosas en el interior de las probetas cilíndricas y el tallo femoral, generando que al momento de efectuar la penetración se desmoronara la estructura en su interior.



5.6. Análisis de porosidad

El análisis de la cantidad porcentual de porosidad se realizó en cada una de las composiciones, sobre imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido (ilustraciones 43, 44 y 45), mediante el software comercial *MATLAB 9.2 (R2017a)*. Gracias a la ayuda de investigadores de Ingeniería Mecánica, se desarrolló un algoritmo para poder realizar dicho análisis, obteniendo:

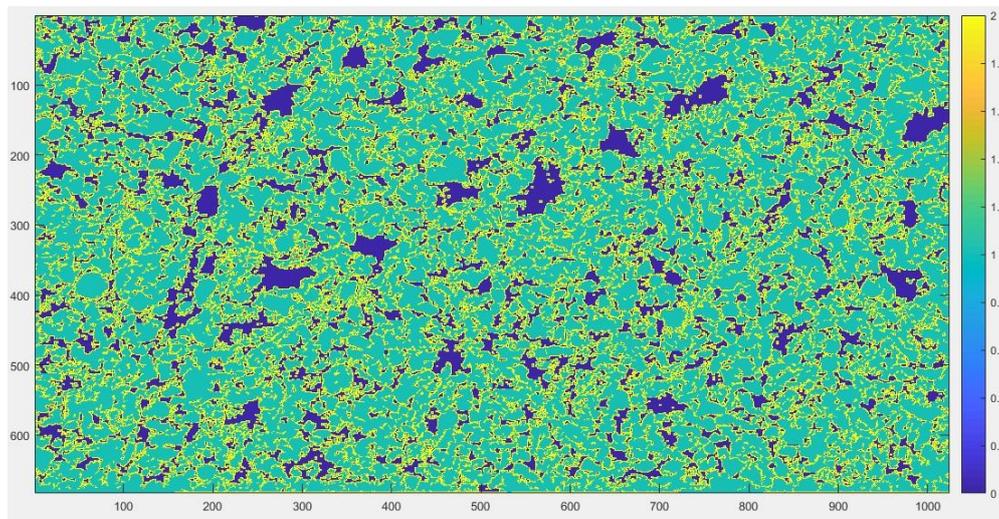


Ilustración 50. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 88-7-5.

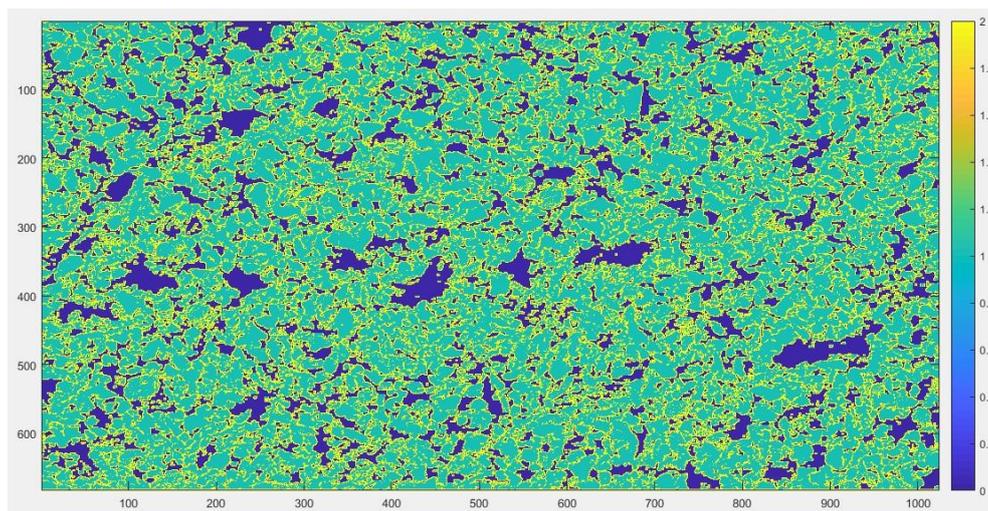


Ilustración 51. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 86-7-7.

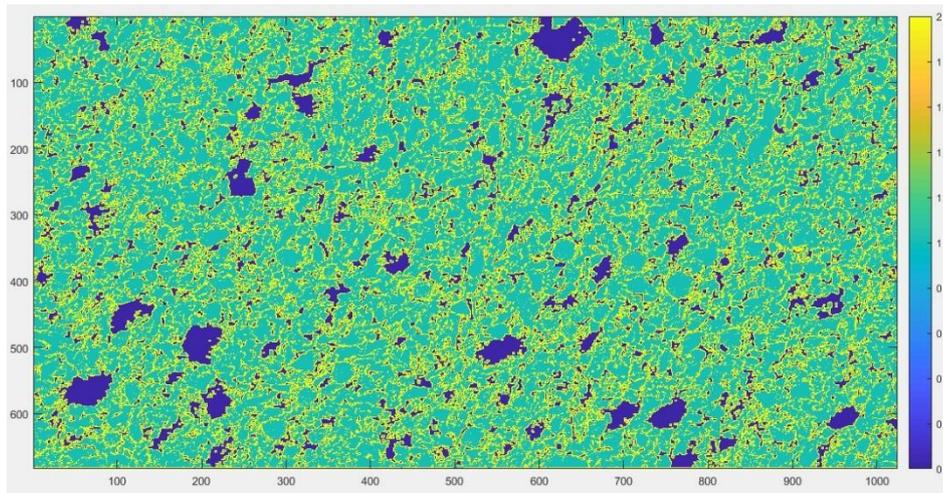


Ilustración 52. Análisis de porosidad sobre muestra de composición 83-7-10.

Tabla 17. Cantidad porcentual de porosidad medidas en las probetas con Matlab.

<i>Probeta</i>	<i>Porosidad [%]</i>	<i>Variación [%]</i>
88-7-5	37,14	
86-7-7	36,74	3,87
83-7-10	33,27	

Puede observarse en las imágenes de análisis (ilustraciones 50, 51 y 52) que los poros presentan distribución homogénea y un tamaño relativamente constante. Además, se observa que la porosidad disminuye con el aumento de HAP, lo cual es de esperarse ya que es menor el contenido de matriz de Ti y parte de esta última se encuentra ocupada por la HAP.

Los valores medidos tienen similitud con los análisis previos realizados sobre estos materiales, resultando favorable la porosidad alcanzada durante el proceso de sinterizado. [17].

5.7. Análisis de HAP

Similar al apartado anterior, la cantidad porcentual de hidroxiapatita se evaluó con el mismo software e igual método de análisis. Pero para este caso se utilizaron las imágenes correspondientes al mapa de composiciones y distribución de elementos de Ca y P (ilustraciones 47, 48 y 49), siendo los resultados:



Tabla 18. Cantidad porcentual de HAP medidas en las probetas con Matlab.

<i>Probeta</i>	<i>HAP [%]</i>
88/7/5	1,42
86/7/7	4,25
83/7/10	7,51

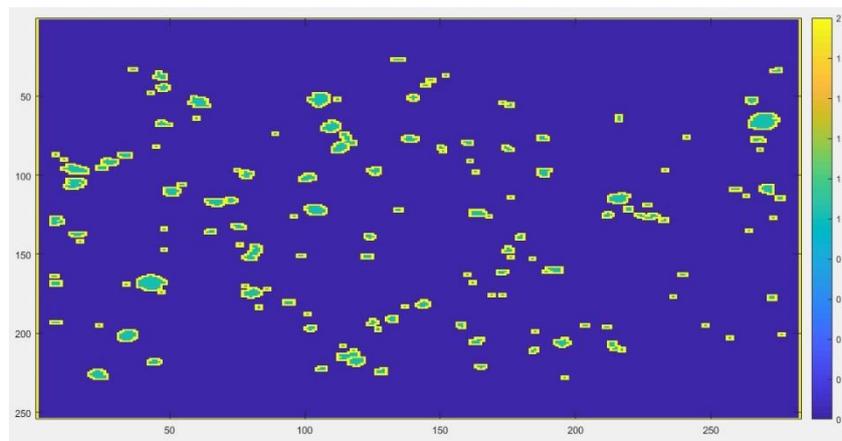


Ilustración 53. Análisis de HAP sobre muestra de composición 88-7-5.

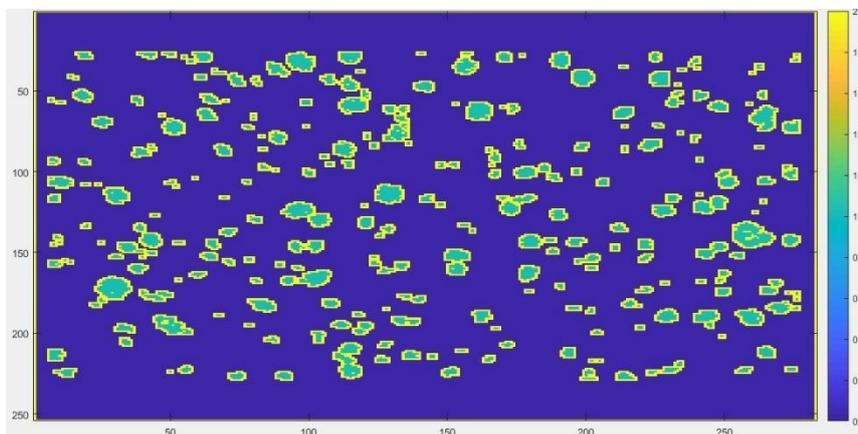


Ilustración 54. Análisis de HAP sobre muestra de composición 86-7-7.

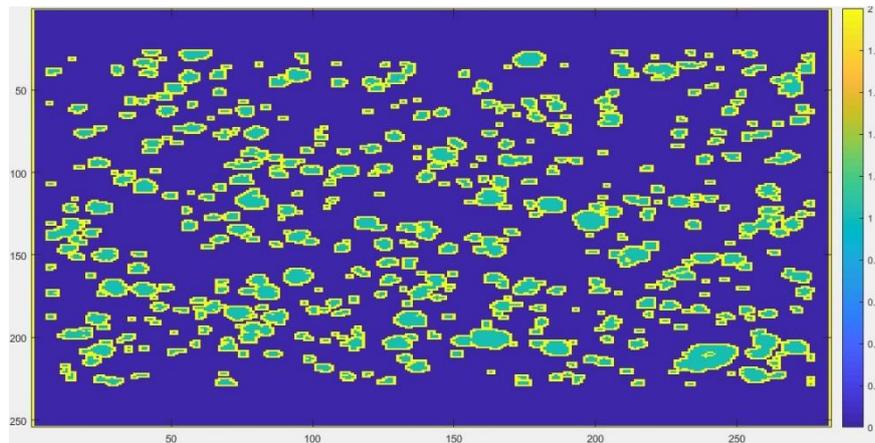


Ilustración 55. Análisis de HAP sobre muestra de composición 83-7-10.

Se observa en los valores medidos, que la cantidad porcentual de HAP en las imágenes de análisis se encuentra próximo al contenido en peso que contienen las mezclas de las probetas. Esa variación se puede atribuir a la localización de las zonas analizadas sobre la superficie de la probeta. El tamaño y distribución de las partículas es homogéneo a lo largo de toda la imagen de análisis.



6. Conclusiones

6.1. Conclusiones generales

Mediante la metodología planteada para el desarrollo de una prótesis mediante pulvimetalurgia asistida por impresión 3D, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Es posible adecuar la técnica de impresión 3D en polímeros para el desarrollo de implantes. Esto se produce mediante la combinación del diseño CAD, posterior fabricación de modelos y moldes en polímeros y caucho siliconado, que permitieron obtener tanto muestras como prótesis con geometrías controladas.
- La pulvimetalúrgica del titanio y el empleo de la técnica de gel-casting con posterior sinterización en vacío, permitieron desarrollar materiales compuestos de Ti-HAP-Poros que pueden ser empleados como biomateriales.
- Se consiguieron muestras y prótesis a escala con la geometría controlada. Sin embargo, se encontraron dificultades que radican en conseguir un adecuado llenado, fraguado y desmolde de la muestra o prótesis producida en verde por gel-casting, así como el diseño correcto de los moldes para compensar los fenómenos de contracción del material durante el proceso de sinterización.

6.2. Conclusiones específicas

- Mediante la técnica de preparación a partir de polvos de H_2Ti – Resina Acrílica - HAP y posterior vertido en moldes de caucho siliconado, se obtuvieron muestras y prototipos de prótesis en verde con geometría controlada y buena terminación superficial, dimensiones y resistencia mecánica adecuadas para el proceso de sinterización posterior.
- Se establecieron los parámetros y variables del proceso de sinterización de las muestras preparadas con la tecnología del gel-casting, que permitieron evitar la descomposición de la hidroxiapatita y obtener titanio metálico a partir de hidruro de titanio.
- Las propiedades mecánicas en los materiales compuestos obtenidos son similares al hueso trabecular, por lo que podrían ser empleados para el reemplazo de huesos con dichas características.



6.3. Recomendaciones para estudios futuros

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se plantean las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Continuar los estudios para optimizar la técnica de gel-casting aplicada a la fabricación de biomateriales compuestos de Ti-HAP-Poros.
- Caracterizar el comportamiento de estas estructuras porosas bajo cargas de fatiga.
- Efectuar análisis in vitro de citotoxicidad y estudios in vivo de los materiales obtenidos.
- Modificar las condiciones de diseño de moldes y modelos para evitar las oclusiones de aire y contracciones indeseadas.
- En base a los valores medidos de contracción durante la sinterización, realizar las modificaciones pertinentes en los moldes para lograr las dimensiones finales deseadas.



7. Lista de referencias y bibliografía

- [1] Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. J. Lario-Fermenía, A. Amigó-Mata. Universitat politècnica de Valencia, Instituto de Tecnología de Materiales. Valencia. Año 2016.
- [2] Materiales y materias primas, Capítulo 8: Biomateriales. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. 2011.
- [3] La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica. M. V. García-Garduño; J. Reyes-Gasga. Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, vol. 9, núm. 2, diciembre, 2006.
- [4] Características cristal químicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. M. Londoño, A. Echavarría, F. De La Calle. Escuela de ingeniería de Antioquia. Junio 2006.
- [5] Eficacia de la hidroxiapatita en la cicatrización de injertos óseos e implantes dentales: una revisión sistemática de la literatura. Pereira A., Oliva P. Facultad de Odontología, Universidad del Desarrollo, Concepción, Chile. 2014.
- [6] Generalidades de la interfase hueso-implante dental. Vanegas J., Landinez N. Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas. Septiembre 2009.
- [7] Biomateriales: aplicación a cirugía ortopédica y traumatológica - Beatriz Pérez Rojo - Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Mecánica. Universidad Carlos III de Madrid.
- [8] Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas. Delgado Garcia-Menocal, Morejón J. Centro de biomateriales, Universidad de La Habana, Cuba. 2003. pp. 46-52.
- [9] Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Gil F. J. y Planell J. A. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politècnica de Catalunya.
- [10] Biomateriales y biomecánica en los implantes oseointegrados. Bohórquez L., Rodríguez D. Departamento de ciencias básicas de la facultad de odontología de la universidad de Carabobo.
- [11] Comportamiento del proceso de osteointegración en implantes transalveolares inmediatos. Gonzalez Beriau Y., Castillo Betancourt E., Mesa Reinaldo B. Hospital general universitario Dr. Gustavo Aldereguía Lima, Cienfuegos, Cuba. Febrero de 2016.
- [12] Desarrollo de biomateriales base titanio activados con hidroxiapatita. Bocco, Fernando G. y Colazo, Jerónimo A. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Agosto de 2017.



- [13] Diseño de una prótesis liviana de cadera con la posibilidad de incorporar medicación. Losa Tapico, P. Universidad Politécnica de Madrid. Febrero de 2018.
- [14] Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. Esteban P. G., Bolzono L., Ruiz-Navas E. M. y Gordo E. Revista de metalurgia. Marzo-Abril de 2011. ISSN: 0034-8570.
- [15] Análisis semi cuantitativo del calcio y fosforo en los tejidos calcificados de la mandíbula. Henríquez-Tavara N., García-Molina J. y otros. Departamento de Anatomía y embriología humana. Universidad de Barcelona, España. Año 2002.
- [16] Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible, obtenidas por pulvimetalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica – UTN-FRC. López Padilla R.
- [17] Fabricación y caracterización de estructuras de titanio porosas. Cantero, Santiago M. y Roure, César A. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. UTN – FRC. Año: 2017.
- Biomateriales híbridos: poliuretano-nanohidroxiapatita, síntesis y caracterización. A. B. Martínez Valencia. Julio, 2011.
- Biomateriales metálicos endoprotésico: biocompatibilidad y biodegradación. O. García Bodelón. Madrid, 2015.
- Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos. M. Vallet Regí. Departamento de química inorgánica y bioinorgánica. Facultad de farmacia. Universidad Complutense. 28040-Madrid.
- Desarrollo de materiales compuestos de titanio – hidroxiapatita mediante Gel-Casting y sinterización. S. cantero, C. Roure, R. Lucci, N. Segura, V. García y F. Bocco. 7^{mo} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales – JIM 2019. Rosario, Santa Fe. 5 y 6 de septiembre de 2019.
- <http://aliso.pntic.mec.es/cmal0029/PLASTICOS/Generalidades.html>
- http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_14.htm
- http://www.difusioncultural.uam.mx/casadeltiempo/28_iv_feb_2010/casa_del_tiempo_eIV_num28_55_58.pdf
- <http://www.r3ald.com/que-es-la-impresion-3d>
- <https://ahoa.es/que-es-la-osteointegracion/>
- <https://es.scribd.com/doc/287444225/04-BIOMATERIALES>
- https://es.wikipedia.org/wiki/Impresi%C3%B3n_3D
- <https://es.wikipedia.org/wiki/Osteointegraci%C3%B3n>
- <https://latinoamerica.autodesk.com/solutions/3d-printing>
- <https://trimaker.com/la-proxima-revolucion-metalurgica-llegara-la-mano-la-impresion-3d/>



- https://www.academia.edu/15691285/Biomateriales_-_El_Titanio_en_Odontolog%C3%ADa
- https://www.academia.edu/27680759/TITANIO_Y_ALEACIONES_DE_TITANIO_1._TITANIO_1.1._GENERALIDADES_DEL_TITANIO?auto=download
- <https://www.impresoras3d.com/breve-historia-de-la-impresion-3d/>
- https://www.iofbonehealth.org/sites/default/files/media/PDFs/Fact%20Sheets/2014-Factsheet-Burden_Osteoporosis-A4-ES.pdf
- <https://www.lifeder.com/hidroxiapatita/>
- <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6032/08CAP6.pdf?sequence...>
- <https://all3dp.com/es/filamento-abs-filamento-pla>
- <https://www.trideo3d.com/printbox-max>
- Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review. A. Arifin – A. Bakar – N. Muhamad – J. Syarif. Septiembre 2014.
- Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros - F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell. Biomecánica, VII, 13 (73-78), 1999.
- Obtención y caracterización de titanio poroso para implantes dentales. José Manuel Recio López. Departamento: Ingeniería Mecánica y de los Materiales. Sevilla, junio de 2009.
- Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogénesis - Vassilis Karageorgiou, David Kaplan. Septiembre 2005.
- Prototipado de un implante metálico, mediante el uso de tecnología de impresión 3D y pulvimetalurgia. C. Roure, S. Cantero, R. Lucci, J. Angós y L. Soria. 7^{mo} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales – JIM 2019. Rosario, Santa Fe. 5 y 6 de septiembre de 2019.
- Responses of musculoskeletal tissues to disuse and remobilization. D. Millis. Canine Rehabilitation and Physical Therapy (second edition). 2014.
- Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications – A. Szcześ, L. Hołysz, E. Chibowski. Noviembre 2017.
- Trabecular titanium – Overview of the biomedical applications of an advanced cellular solid biomaterial. L. Massari, A. Causero, A. Bistol, P. Grillo. Octubre 2018.



8. Anexos



Anexo I

Fecha: 6/12/13

SOLICITUD DE TEMA DE TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director de Departamento:

Me dirijo a Ud. a fin de solicitar la aprobación del tema de TRABAJO FINAL que propongo a continuación:

TEMA:

Nombre: Desarrollo de implantes biomédicos base Titania asistidos con impresión 3D

Descripción: (agregar Apéndice con descripción técnica detallada, diagrama de bloques y otros datos que permitan una interpretación completa del tema a desarrollar)

Tutor de Trabajo Final: (si el trabajo cuenta con dos o más tutores, repetir este formulario de datos).

Nombre: Santiago Marcelo Cantero

Cargo: Apoyante de primera

Dirección Personal o Laboral: Esposos Corie 1370

Tel: 3541651478 e-mail: santiagomcantero@hotmail.com

Firma del Tutor:

Datos del Alumno: (si el trabajo es realizado por dos alumnos, repetir este formulario de datos).

Nombre y Apellido: Nicolás Segura

Carrera: Ingeniería Metalúrgica

Matrícula: 65839

Materias que faltan aprobar: Proyecto final

Dirección: Bell Vista 110

Localidad: Villa Nueva, Provincia: Córdoba

Tel: 03542-653292 e-mail: segura.nico@hotmail.com

Firma del Alumno:

Confidential C



Anexo I

Fecha: 6/12/19

SOLICITUD DE TEMA DE TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director de Departamento:

Me dirijo a Ud. a fin de solicitar la aprobación del tema de TRABAJO FINAL que propongo a continuación:

TEMA:

Nombre: Desarrollo de implantes biomédicos
 base: Titanio asistidos con impresión
 3D.

Descripción: (agregar Apéndice con descripción técnica detallada, diagrama de bloques y otros datos que permitan una interpretación completa del tema a desarrollar)

Tutor de Trabajo Final: (si el trabajo cuenta con dos o más tutores, repetir este formulario de datos).

Nombre: César Andrés Poure

Cargo: Ayudante de primera

Dirección Personal o Laboral: F. de Toledo Pimentel n° 261 B° Marquez de Sobremonte

Tel: 0351-152695588 e-mail: cesar.poure@hotmail.com.ar

Firma del Tutor:

Datos del Alumno: (si el trabajo es realizado por dos alumnos, repetir este formulario de datos).

Nombre y Apellido: Nicolás Segura

Carrera: Ingeniería Metalúrgica

Matrícula: 65839-

Materias que faltan aprobar: Proyecto final

Dirección: Bello Visto 110

Localidad: Villa Allende Provincia: Córdoba

Tel: 03593-15532920 e-mail: segura.nico@hotmail.com

Firma del Alumno:



Anexo I

Fecha: 6/12/13

SOLICITUD DE TEMA DE TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director de Departamento:

Me dirijo a Ud. a fin de solicitar la aprobación del tema de TRABAJO FINAL que propongo a continuación:

TEMA:

Nombre: Desarrollo de implantes biomédicos
base Titania asistidos con impresión 3D.

Descripción: (agregar Apéndice con descripción técnica detallada, diagrama de bloques y otros datos que permitan una interpretación completa del tema a desarrollar)

Tutor de Trabajo Final: (si el trabajo cuenta con dos o más tutores, repetir este formulario de datos).

Nombre: Santiago Marcelo Cantero
Cargo: Ayudante de primera
Dirección Personal o Laboral: Esposos Curie 1370
Tel: 3541651478 e-mail: santiago.m.cantero@hotmail.com
Firma del Tutor:

Datos del Alumno: (si el trabajo es realizado por dos alumnos, repetir este formulario de datos).

Nombre y Apellido: Leo Gastón Soria
Carrera: Ingeniería Metalúrgica
Matrícula: 68312
Materias que faltan aprobar: 1 (una)
Proyecto Final
Dirección: Alonso de Reinosa 3651
Localidad: Córdoba Provincia: Córdoba
Tel: 3513334764 e-mail: leo.g.soria@gmail.com

Firma del Alumno:



Anexo I

Fecha: 6./12./19

SOLICITUD DE TEMA DE TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director de Departamento:

Me dirijo a Ud. a fin de solicitar la aprobación del tema de TRABAJO FINAL que propongo a continuación:

TEMA:

Nombre: Desarrollo de implantes biomédicos base Titanio asistidos con impresión 3D.

Descripción: (agregar Apéndice con descripción técnica detallada, diagrama de bloques y otros datos que permitan una interpretación completa del tema a desarrollar)

Tutor de Trabajo Final: (si el trabajo cuenta con dos o más tutores, repetir este formulario de datos).

Nombre: Cesar Andres Rave
 Cargo: Ayudante de primera
 Dirección Personal o Laboral: F. de Toledo Pimental n° 261 B° Marquez de Sobremonte
 Tel.: 0351-15269558 Email: cesararave@hotmail.com.ar
 Firma del Tutor:

Datos del Alumno: (si el trabajo es realizado por dos alumnos, repetir este formulario de datos).

Nombre y Apellido: Leo Gastón Soria
 Carrera: Ingeniería Metalúrgica
 Matrícula: 60312
 Materias que faltan aprobar: 1 (una)
 Proyecto Final
 Dirección: Alonso de Remoso 3651
 Localidad: Córdoba Provincia: Córdoba
 Tel.: 351 3334764 e-mail: leog.soria@gmail.com

Firma del Alumno:

Confidential C



Anexo II

Fecha: 6/12/19

TRIBUNAL DE ACEPTACIÓN DE TEMA PARA EL DESARROLLO DE TRABAJO FINAL DE GRADO

Tema: Desarrollo de implantes biomédicos base Titanio asistidos con impresión 3D.

Integrantes:

- 1 Presidente: Diego Suarez
2 Integrante: Leandro Sánchez
3 Integrante: Roberto Lucchi

Sr. Profesor

De mi mayor consideración:

Me dirijo a Ud. con la finalidad de solicitarle analice la descripción del tema de trabajo final de grado propuesto por el alumno: Segura Nicolás y Soria Leo Gastón

De acuerdo al sistema vigente, como integrante del tribunal, deberá **analizar** el tema propuesto para su **aceptación, rechazo y/o realización de observaciones**, de acuerdo al Anexo III.

La aprobación del tema propuesto es requisito imprescindible, para que los alumnos puedan dar inicio a su trabajo final, de manera que agradeceré devolver su opinión dentro de los próximos **7 (siete) días**.

Asimismo de acuerdo a lo establecido en el reglamento vigente:

- 5.a) - El tema del trabajo final de grado será de elección del alumno y podrá pertenecer a cualquiera de las áreas de la profesión a la cual se postula.
- 5.b) - En cuanto a su originalidad y antecedentes, el tema podrá ser:
- Parte integrante de un desarrollo más complejo, para ser continuado o completado en el futuro, o como continuador de otra u otras Trabajos Finales desarrollados anteriormente.
 - Original y desarrollado integralmente, sin dejar previsto futuras ampliaciones
- 5.c) - Se define como "original" al realizado por el alumno (no es un plagio). Esto es, cuando no existe otro de las mismas características entre los trabajos finales ya realizados. Por lo tanto, podrán proponerse también, trabajos finales con temas ya realizados, siempre y cuando se propongan nuevos enfoques, o técnicas o aplicaciones respecto a los anteriores (aplicación de nuevas tecnologías, nuevos métodos, profundización de algún tema desarrollado anteriormente, etc.).

Sin otro particular, saludo a Ud. muy atentamente.

Director de Departamento:

ING. DIEGO M. SUÁREZ
Director Depto. de Ing. Metalúrgica
U.T.N. - F.R.C.

Confidential C



Anexo IV

Fecha: 06/12/19

PRESENTACIÓN DEL INFORME DEL TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director Departamento

De mi consideración:

Habiendo finalizado la confección del informe de mi trabajo final de grado, me dirijo a Ud. a fin de solicitar la evaluación del mismo, de acuerdo al artículo. 10.b) del "REGLAMENTO GENERAL DE TRABAJO FINAL DE GRADO".

Firma del Alumno: 

Visto Bueno:

Firma del Tutor: 



Anexo IV

Fecha: 6 / 12 / 19

PRESENTACIÓN DEL INFORME DEL TRABAJO FINAL DE GRADO

Sr. Director Departamento

De mi consideración:

Habiendo finalizado la confección del informe de mi trabajo final de grado, me dirijo a Ud. a fin de solicitar la evaluación del mismo, de acuerdo al artículo. 10.b) del "REGLAMENTO GENERAL DE TRABAJO FINAL DE GRADO".

Firma del Alumno:

Visto Bueno:

Firma del Tutor:



Anexo V

Fecha: 6./12/19

SOLICITUD DE EVALUACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE GRADO

Tema: Desarrollo de implantes biomédicos base Titonio asistidos con impresión 3D.

Alumno/s: Segura Nicolas - Soria Leo Gastón

Integrantes del Tribunal:

- 1- Presidente de la Mesa: Diego Suarez
- 2- Integrante de la Mesa: Leandro Sanchez
- 3- Integrante de la Mesa: Roberto W...

Sr. Profesor

De mi mayor consideración:

Me dirijo a usted con el fin de acercarle la copia del presente trabajo final de grado. De acuerdo a la reglamentación, como integrante de la Mesa, deberá corregir el trabajo realizando las observaciones pertinentes y confeccionando un informe de acuerdo al formulario adjunto. El tiempo establecido para la corrección es de **quince (15) días**, transcurrido el mismo se deberá devolver el informe con la correspondiente evaluación (Anexo VI).

Asimismo, solicito me indique su disponibilidad de horarios para combinar la realización del examen final.

Sin otro particular, saludo a Ud. muy atentamente.

Director de Departamento

ING. DIEGO H. SUÁREZ
 Director Depto. de Ing. Metalúrgica
 U.T.N. - F.R.C.

Confidential C



Anexo VI

Fecha: 6./12./19

INFORME DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE GRADO

Título del Trabajo: Desarrollo de implantes biomédicos base Titanio asistidos con impresión 3D.

- El trabajo debe aceptarse en su forma actual sin modificaciones.
- El trabajo debe aceptarse pero el/los autor/es deberá/n considerar las correcciones opcionales sugeridas.
- Rechazar.

Observaciones:

.....

ING. DIEGO H. SUÁREZ
 Director Dpto. de Ing. Metalúrgica
 U.T.N. F.R.C.
 Presidente Mesa
 Firma

2º Integrante Mesa
 Firma

3º Integrante Mesa
 Firma

Horarios disponibles para el examen :