



Desarrollo de resina calcinable de impresión 3D a 385nm y 405nm para aplicaciones dentales

Julian Esteban Llano Ríos

Informe correspondiente a la modalidad de semestre de industria presentado como requisito parcial para optar al título de:

Ingeniero Químico

Asesor interno

Juan Miguel Marín Sepúlveda, Doctor en Ciencias Químicas

Asesor externo

Henry Alberto Rodríguez Quirós, Ingeniero Químico

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería

Departamento de ingeniería química

Medellín, Colombia

2022

Cita	(Llano Ríos, 2022)
Referencia	Llano Ríos, J. (2022). <i>Desarrollo de formulación de resina calcinable de impresión 3D a 385nm y 405nm para aplicaciones dentales</i> [Práctica empresarial]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Proyecto desarrollado gracias a la gerencia de investigación y desarrollo, equipo de trabajo de investigación y gestión tecnológica de la compañía New Stetic S.A. y la coordinación de prácticas académicas del departamento de ingeniería química de la facultad de ingeniería de la Universidad de Antioquia.



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a:

Dios principalmente, a él me he encomendado durante toda mi vida y me ha dado fuerzas y valores suficientes para ser quien soy y poder culminar de la mejor manera cada labor.

A mi madre, quien es mi todo, el motor de mi vida y quien ha estado en los momentos buenos y también en los difíciles, siendo mi soporte, mi luz y mi guía, esa voz de aliento que me ayuda a salir adelante; quien al igual que yo ha hecho demasiados esfuerzos para que el día de hoy esto sea una realidad.

A Sergio, quien ha sido un pilar fundamental en mi hogar, haciéndome ver lo que valgo como persona y brindándome un apoyo incondicional y sin ninguna clase de interés.

A mi familia por el apoyo moral que me brindaron y por parte de su trabajo que dedicaron hacia mí para que culminara esta etapa de mi vida.

A mi hermano y mis amigos de la universidad, sin los cuales indudablemente no estuviera en el punto que estoy, ellos fueron y son un apoyo moral y educativo y son demasiados los aprendizajes que me llevo de cada uno y el cariño que les tengo es muy grande.

Agradecimientos

Mi más profundos y sinceros agradecimientos a mi querida Alma Máter, al departamento de ingeniería química de la Universidad de Antioquia y a aquellos maestros que aportaron sus conocimientos para mi desarrollo educativo.

A mi asesor interno de prácticas académicas por la atención constante durante esta etapa del pregrado, por enseñarme técnicas de una vida a la cual no me había enfrentado.

A New Stetic S.A y el área de investigación y gestión tecnológica por haberme abierto las puertas de tan grande compañía y magníficos seres humanos y permitirme crecer como persona y como profesional.

Finalmente, quiero expresar mis más profundos agradecimientos a los ingenieros Henry Rodríguez, Andrés Vásquez, Angélica Giraldo y por supuesto a Andrea Aguirre por siempre haber estado en disposición de ayudarme y quienes con su dirección y conocimiento hacen parte del desarrollo de este trabajo.

Tabla de contenido

Resumen	11
Abstract	12
Introducción	13
1 Objetivos	15
1.1 Objetivo general	15
1.2 Objetivos específicos	15
2 Marco teórico	16
2.1 Manufactura aditiva	16
2.2 Estereolitografía	16
2.2.1 Mecanismo de curado	16
2.2.2 Proceso	18
2.3 Tipos de resina	19
2.3.1 Resinas fenólicas	19
2.3.2 Resinas amino	19
2.3.3 Resinas de furano	20
2.3.4 Resinas epóxicas	20
2.3.5 Resinas de poliéster insaturado	21
2.3.6 Resinas viniléster	21
2.3.7 Resinas calcinables	21
2.4 Análisis termogravimétrico TGA	22
2.4.1 Factores que afectan el TGA	22
2.5 Espectroscopía UV-vis	23
2.6 Pruebas de desempeño	23
2.6.1 Curva de trabajo	23

2.6.2 Profundidad de penetración de la luz	24
2.6.3 Energía crítica	24
2.6.4 Grosor de la capa	24
2.6.5 Sobrecurado	25
2.7 Colado dental o fundición a la cera perdida	25
2.7.1 Creación de modelos	25
2.7.2 Creación de un molde	25
2.7.3 Producción de patrones de cera	26
2.7.4 Montaje del patrón de cera	26
2.7.5 Aplicación de materiales de revestimiento	26
2.7.6 Quemado	26
2.7.7 Vertido	26
2.7.8 Retirada de la caja de moldeo	27
2.7.9 Acabado	27
2.7.10 Fundición a la cera perdida, diseño digital e impresión 3D	27
2.8 Aplicaciones de la fundición a la cera perdida con tecnologías digitales	27
2.8.1 Joyería	27
2.8.2 Odontología	28
2.9 Inyección cerámica	28
3 Metodología	30
3.1 Revisión bibliográfica, avances preliminares y capacitaciones	30
3.2 Selección de la formulación de la resina base	30
3.3 Desarrollo de las formulaciones de la resina calcinable	31
3.4 Selección de la formulación de la resina calcinable	31
3.5 Evaluación de formulaciones	32

3.6 Espectroscopía UV/Vis	33
3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)	33
3.8 Colado dental e inyección cerámica	33
3.9 Coloración de la resina	34
4 Resultados y análisis	36
4.1 Formulación base de la resina calcinable	36
4.2 Diseño de las formulaciones de la resina calcinable	40
4.3 Caracterización de las formulaciones	41
4.3.1 Espectroscopía UV/Vis	41
4.3.2 Curva de trabajo	44
4.4 Selección de la formulación de la resina calcinable	48
4.5 Evaluación de las formulaciones de la resina calcinable	51
4.5.1 Análisis termogravimétrico	51
4.5.2 Desempeño en el uso	53
4.5.2.1 Colado metálico	53
4.5.2.2 Inyección cerámica	57
4.6 Coloración de la resina de New Stetic	58
5 Conclusiones	64
6 Recomendaciones	65
Referencias	66
Anexos	68

Lista de tablas

Tabla 1 Formulaci3n base de la resina calcinable para el uso en la impresora de 405nm.	37
Tabla 2 Formulaci3n base de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.	38
Tabla 3 Dise1o de formulaciones de la resina calcinable para la impresora de 405nm.	40
Tabla 4 Reformulaci3n resina calcinable 385nm.	41
Tabla 5 Parametrizaci3n por curvas de trabajo de las formulaciones dise1adas de la resina calcinable para uso en impresora 3D de 405nm.	45
Tabla 6 Parametrizaci3n por curvas de trabajo de las formulaciones de resina calcinable para impresi3n 3D a 385nm.	47
Tabla 7 Par1metros de las formulaciones de la resina calcinable para el uso en la impresora de 405nm.	49
Tabla 8 Par1metros de las formulaciones de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.	50
Tabla 9 Resistencia a la flexi3n probetas con y sin aditivo para evitar la degradaci3n de color sin someter a estabilidad.	62
Tabla 10 Resistencia a la flexi3n probetas con y sin aditivo para evitar la degradaci3n de color sometidas a estabilidad.	63

Lista de figuras

Figura 1	Impresora 3D de 405nm de longitud de onda.	36
Figura 2	Impresora 3D de 385nm de longitud de onda.	38
Figura 3	Espectro UV/Vis formulaciones diseñadas para la impresora de 405nm y fórmula base	42
Figura 4	Espectroscopía UV/Vis formulaciones resina calcinable de 405nm en un rango entre 400nm-410nm.	43
Figura 5	Espectro UV/Vis formulaciones resina calcinable 385nm.	44
Figura 6	Curva de trabajo formulaciones de resina calcinable 405nm.	46
Figura 7	Curva de trabajo de las formulaciones de resina calcinable para operación a 385nm.	48
Figura 8	Probetas de impresión de calibración de la formulación de la resina calcinable de 405nm seleccionada.	49
Figura 9	Diseño digital de las probetas de calibración.	50
Figura 10	Probeta de caracterización de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.	51
Figura 11	Resultados análisis termogravimétrico resinas 385nm.	52
Figura 12	Coronas impresas para colado metálico con la resina de New Stetic.	54
Figura 13	Colado metálico corona impresa con la resina desarrollada por New Stetic para la impresora de 385nm.	54
Figura 14	Tramo dental impreso con la resina calcinable de New Stetic en la impresora de 385nm para colado metálico.	56
Figura 15	Colado metálico de tramos dentales de 4 piezas.	56
Figura 16	Evaporación de resina calcinable tramos de 4 piezas dentales.	57
Figura 17	Inyección cerámica resina de New Stetic.	58
Figura 18	Degradación de color resina de New Stetic.	59
Figura 19	Evaluación del compuesto para evitar la degradación de color de la resina calcinable.	59

Figura 20 Prueba de resistencia a la flexión de la resina de New Stetic con y sin aditivo para evitar la degradación de color en la máquina universal de ensayos.

Siglas, acrónimos y abreviaturas

APA	American Psychological Association
cm	Centímetros
nm	Nanómetros
C_d	Profundidad de curado
E_c	Energía crítica
D_p	Profundidad de penetración de la luz
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
E	Energía máxima de exposición a la luz
mm	Milímetros
T_g	Temperatura de transición vítrea
SLA	Aparato de estereolitografía (Stereolithography apparatus)
TGA	Análisis termogravimétrico
Ini	Archivo digital de impresión 3D
3D	Tres dimensiones
I.Q	Ingeniero químico
UdeA	Universidad de Antioquia

Resumen

El objetivo de este trabajo es lograr el desarrollo de la formulación de una resina calcinable para su uso en impresoras 3D de 405nm y 385nm de longitud de onda, por el método de estereolitografía SLA para aplicaciones dentales mediante el mejoramiento de esta a partir de desarrollos anteriores realizados por la compañía New Stetic S.A. Para cumplir con el objetivo del trabajo se comenzó con la formulación base obtenida previamente por personal de la empresa, la cual estaba conformada por monómeros di y tri funcionales y especies fotoiniciadoras; a partir de esto se evaluó una especie absorbidora de luz UV como aditivo en la resina variando su porcentaje dentro de la formulación base y se realizaron pruebas de impresión en las impresoras de 405nm y 385nm, para las formulaciones desarrolladas y para resinas comerciales de otras casas, por medio de probetas de calibración y caracterización para evaluar la calidad y precisión de detalles de las piezas modificando los parámetros de impresión, además de pruebas de caracterización fisicoquímicas como la espectroscopía UV-Visible y análisis termogravimétrico, TGA; y pruebas de desempeño en el uso (colado dental e inyección cerámica) en laboratorios dentales para evaluar la funcionalidad de la resina desarrollada. También se realizó el proceso de coloración de la resina en desarrollada por New Stetic S.A. De acuerdo con las pruebas realizadas se llegó a una formulación óptima en cuanto a la composición de la especie absorbidora de luz UV y parámetros de impresión para el uso en cada impresora.

Palabras clave: Impresión 3D, estereolitografía, resina calcinable, colado dental, inyección cerámica, espectroscopía UV-Visible, TGA.

Abstract

The objective of this project is to achieve the development of the formulation of a burn-out resin used in 3D printers of 405 nm and 385 nm wavelength, by the stereolithography method (SLA) for dental applications by improving it from previous developments made by the company New Stetic S.A. To fulfill the objective of this work, the activities started with the base formulation previously obtained by company personnel, which was made up of di and tri-functional monomers and photoinitiating species. From this, an UV light absorbing species was evaluated as an additive in the resin, varying its percentage within the base formulation and printing tests were carried out in the 405 nm and 385 nm printers, for the developed formulations and for commercial resins from other companies, by means of calibration and characterization test tubes to evaluate the quality and precision of details of the pieces by modifying the printing parameters, in addition to physicochemical characterization tests such as UV-Visible spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA), and performance tests in use (dental casting and ceramic injection) in dental laboratories to evaluate the functionality of the developed resin. The coloring process of the resin developed by New Stetic S.A. was also carried out. According to the tests made, an optimal formulation was reached in terms of the composition of the UV light absorbing species and printing parameters for use in each printer.

Keywords: 3D Printing, Stereolithography, castable resin, dental casting, ceramic injection molding, UV-Vis spectroscopy, TGA.

Introducción

La fabricación o manufactura aditiva ofrece ventajas significativas en términos de productividad, costos, personalización y tiempos de fabricación de piezas; es por tal motivo que, en la actualidad, el sector odontológico es uno de los que más utiliza la impresión 3D como una de las técnicas de manufactura aditiva para la elaboración directa de piezas. La impresión 3D por estereolitografía SLA o DLP ofrece una resolución más alta, con niveles significativos de detalle y materiales biocompatibles como lo son las resinas líquidas (“3D Natives,” 2021). Las resinas calcinables son un tipo de resina utilizado en impresión 3D; y estas son capaces de quemar sin cenizas ni residuos, dando como resultado detalles nítidos y superficies lisas.

La compañía New Stetic S.A es una organización que ofrece soluciones integrales odontológicas y médico quirúrgicas para el cuidado de la salud; es por ello que presenta interés en el desarrollo de resinas líquidas o resinas calcinables fotopolimerizables con aplicaciones dentales, debido a que se trata del desarrollo de un producto que ofrece múltiples beneficios a la industria dental, principalmente al trabajo conjunto realizado por consultorios dentales y laboratorios de prótesis dentales con el objetivo de brindar mejores resultados al paciente en cuanto a tiempo, costos y precisión en las piezas elaboradas.

Así pues, el objetivo de este proyecto es el desarrollo de la formulación de la resina calcinable con aplicaciones dentales que presente las propiedades más adecuadas para su uso en aplicaciones dentales por medio de impresión 3D a 405nm y 385nm de longitud de onda, donde se parte de una formulación inicial desarrollada previamente por la compañía y a la que se le realiza variaciones del porcentaje de un aditivo hasta llegar a los mejores resultados por medio de pruebas de caracterización con probetas de calibración en cada impresora y por medio de pruebas fisicoquímicas para evaluar el desempeño de las formulaciones y la viabilidad de estas para su uso en aplicaciones dentales.

Finalmente se llega a resultados satisfactorios en cuanto al desarrollo de la formulación de la resina calcinable para uso en la impresora 3D de 385nm y también en la impresora de 405nm, donde queda como ítem pendiente la coloración de la resina dado que el colorante evaluado presentó degradación de color y una disminución en sus propiedades mecánicas de resistencia a la flexión; y, solucionando esto, y realizando otras pruebas de desempeño en el uso, la compañía probablemente podrá ampliar su catálogo de productos en el mercado nacional e internacional e

ingresar a un mercado competitivo con nuevas tecnologías que aportan ampliamente en el campo de la salud oral.

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Mejorar, a partir de una resina base, la formulación de una resina calcinable para aplicaciones dentales, la cual presente las características más adecuadas en definición de detalles y propiedades fisicoquímicas y mecánicas para el uso en impresoras 3D de 405nm y 385nm.

1.2 Objetivos específicos

- Realizar una revisión de desarrollos anteriores en la compañía para el proceso de resina 3D calcinable para la selección de la formulación base de la resina.
- Desarrollar diferentes formulaciones de la resina calcinable 3D para el uso en la impresora de 405nm.
- Desarrollar la formulación de la resina calcinable 3D para el uso en la impresora de 385nm a partir de la formulación seleccionada para la impresora de 405nm.
- Evaluar cualitativa y cuantitativamente, por medio de impresiones de prueba, análisis fisicoquímicos y mecánicos la o las mejores formulaciones para el trabajo en impresoras 3D de 405nm y 385nm.

2 Marco teórico

2.1 Manufactura aditiva

La manufactura aditiva es un método de producción digitalizada que consiste en fabricar objetos previamente modelados mediante la deposición de capa por capa de material, hasta conformar un objeto tridimensional (Christoph, Muñoz, & Hernández, 2017). Es un sistema de producción que emplea el diseño por ordenador, CAD (Computer-Aided Design), y escáneres 3D (“MECALUX,” 2021).

2.2 Estereolitografía

La estereolitografía es una de las tecnologías de manufactura aditiva más importantes disponibles en la actualidad. Esta tecnología implica el curado o solidificación de un polímero líquido fotosensible mediante el uso de una fuente de irradiación de luz, que suministra la energía necesaria para inducir una reacción química (reacción de polimerización), uniendo un gran número de moléculas y formando un polímero altamente reticulado.

Los procesos estereolitográficos transforman un prepolímero multifuncional en un polímero reticulado a través de una reacción en cadena iniciada por especies reactivas (radicales libres o iones) generados por la exposición a la luz. Debido a que la mayoría de monómeros o prepolímeros no producen especies iniciadoras tras la irradiación, es necesario introducir moléculas orgánicas de bajo peso molecular (iniciadores) que iniciarán la polimerización, mediante procesos fotofísicos y fotoquímicos (Bartolo, 2011).

2.2.1 Mecanismo de curado

La reacción de curado (solidificación) de las resinas estereolitográficas es un proceso de polimerización exotérmico caracterizado por reacciones químicas de reticulación que crean redes 3D insolubles y altamente reticuladas.

Dos eventos principales ocurren durante la reacción de curado: gelación (solidificación) y vitrificación.

La gelación es un suceso no reversible y corresponde a la formación incipiente de una red molecular infinita (gelación molecular), la cual es asociada con un incremento excesivo en la viscosidad (gelación macroscópica). En este punto, el sistema no fluirá y coexisten dos fases: una fase gel y una fase sol. La fase gel es la parte gelificada, insoluble en solventes no degradantes, mientras que la fase sol, la cual permanece soluble, puede extraerse con solventes. La gelación molecular es definida como la formación incipiente de moléculas ramificadas de infinito peso molecular, y ocurre en una conversión fraccionaria particular para cada sistema, lo que depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. La gelación macroscópica es asociada con un incremento significativo en la viscosidad y una disminución correspondiente en la procesabilidad (Bartolo, 2011).

La abrupta transformación, desde un líquido viscoso hasta un gel elástico o goma, corresponde al punto de gel y define el inicio de la gelación. A medida que avanza la reacción, la cantidad de fase sol en el sistema disminuye y el polímero se vuelve cada vez más reticulado. La movilidad molecular también se reduce debido a las restricciones impuestas por la estructura reticulada.

La vitrificación es un proceso gradual y termorreversible que corresponde a la formación de un material sólido vítreo debido a un aumento tanto de la densidad reticulada como del peso molecular del polímero que se está curando. Desde la vitrificación, la velocidad de reacción sufrirá una reducción significativa y la reacción se vuelve muy lenta a medida que se vuelve controlada por la difusión de las especies reactivas. De esta forma, la vitrificación marca el cambio, desde una reacción que es predominantemente controlada cinéticamente en una reacción que es controlada por difusión. En este régimen, el tiempo que tardan los grupos funcionales en encontrarse es mucho más largo que el tiempo de la reacción química intrínseca. El efecto de difusión controlada, además de causar la ralentización de la conversión de la reacción, determina el grado final de conversión obtenido. Este efecto también puede conducir a la formación de estructuras no homogéneas, alterando las propiedades físicas y la durabilidad del polímero curado. Adicionalmente, esto crea cambios en el volumen específico del material contribuyendo de esta forma a la generación de estrés (Bartolo, 2011).

Durante la reacción de curado, se observa un incremento en la temperatura de transición vítrea del material, lo cual es consecuencia del incremento en el peso molecular y la densidad de reticulado. Normalmente se espera que un mayor grado de curado aumente el peso molecular y la

reticulación, lo cual elimina las cadenas libres y restringe los movimientos de la cadena de polímero. Por lo tanto, el volumen específico, el cual es la suma de los volúmenes libres y el volumen ocupado, se espera que disminuya con el incremento en el grado de curado. Consecuentemente, se podría esperar que la densidad y el módulo del material incrementarán a medida que aumenta la conversión.

La cinética del proceso de curado es fuertemente influenciada por la intensidad de la luz, la temperatura, y la composición de la resina. Algunos autores han señalado que las reacciones fotoiniciadas son caracterizadas por altas tasas de iniciación. Consecuentemente, durante estas reacciones, el sistema no puede estar en equilibrio de volumen porque la contracción de volumen es mucho más lenta que la velocidad de la reacción química. Este efecto genera un exceso de volumen libre temporal, lo que incrementa la movilidad de las especies reactivas en el sistema, induciendo velocidades y conversiones más altas que las obtenidas en equilibrio de volumen. Por lo tanto, cuanto mayor sea la intensidad de luz, temperatura o concentración del iniciador, más alta será la tasa de formación de gel que permitirá mayores conversiones (Bartolo, 2011).

2.2.2 Proceso

La estereolitografía convencional es un proceso que construye formas usando luz ultravioleta para solidificar selectivamente resinas fotosensibles. El método directo o por escritura láser, consiste de un computador, un recipiente que contiene el polímero fotosensible, una plataforma movable sobre la cual el modelo es construido, un láser para irradiar y curar el polímero, y la mayoría actualmente un sistema dinámico de espejos para dirigir el haz del láser. El computador usa el modelo por capas para controlar los espejos, los cuales dirigen el haz de luz del láser sobre la superficie del polímero traduciendo la sección transversal de una capa del modelo, por polimerización de un conjunto de volúmenes elementales llamados *voxels*. Luego de construir una capa, la plataforma se desplaza sobre el recipiente que contiene el polímero, dejando una capa delgada en la cual la próxima capa será formada. El proceso de construcción será repetido hasta que todas las capas han sido construidas para formar el modelo 3D.

A medida que la radiación de luz UV golpea la superficie de la resina líquida, esta es dispersada y absorbida. Este efecto limita la penetración de la radiación y por lo tanto la profundidad de curado (Bartolo, 2011).

2.3 Tipos de resina

Las resinas termoendurecibles son caracterizadas por una reacción de reticulación, la cual conduce a la formación de una estructura de red tridimensional (3D). La ventaja más grande de las resinas termoestables es que ellas pueden ser procesadas a partir de compuestos de bajo peso molecular, diferente a las macromoléculas de alto peso molecular en el caso de las resinas termoplásticas. Otra característica de las resinas termoendurecibles es que sus propiedades no solo dependen de la química y el peso molecular de la resina, sino que también son en gran parte dependientes de la densidad de reticulado de la red de la resina (Gibson, 2009).

2.3.1 Resinas fenólicas

Se considera que es el primer material polimérico producido comercialmente a partir de un compuesto de bajo peso molecular. Las resinas fenólicas se preparan mediante una polimerización de crecimiento escalonado de formaldehído y fenol o derivado de fenol utilizando un catalizador ácido o básico. El tipo de producto y la calidad dependen en gran medida de los reactivos utilizados y la naturaleza del catalizador (Gibson, 2009).

Las resinas fenólicas ofrecen muchas propiedades útiles como alta resistencia mecánica, estabilidad térmica y mecánica a largo plazo, excelentes características de fuego, humo y toxicidad y excelente capacidad de aislamiento térmico. Debido a su estructura aromática, la resina fenólica ofrece resistencia a las llamas y al humo. Las resinas curadas exhiben una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor a los 150°C. Las resinas fenólicas son ampliamente usadas como compuestos de moldeo (Gibson, 2009).

2.3.2 Resinas amino

Las resinas amino son las resinas producidas por la reacción entre compuestos que contienen grupos amino y formaldehído. Se considera que las resinas amino complementan las resinas fenólicas.

Las resinas amino son usadas como agentes de curado para las resinas que contienen grupos carboxilo, hidroxilo y amidas. Las resinas amino pueden ser utilizadas en todas las aplicaciones

posibles en las que las cuales las resinas fenólicas son usadas. Distinto a las resinas fenólicas, las cuales son de color marrón oscuro, las resinas amino son de color claro. Por ello las resinas amino han reemplazado a las resinas fenólicas en aplicaciones donde se necesitan apariencias estéticas y color claro (Gibson, 2009).

2.3.3 Resinas de furano

Las resinas de furano también son resinas de bajo consumo como las resinas amino y son usadas como suplemento de las resinas fenólicas. Son preparadas por reacción entre un compuesto de fenol y un compuesto de furano como furfural, alcohol furfurílico y furnano. Los compuestos de furano pueden ser utilizados en lugar del formaldehído en la producción convencional de las resinas fenólicas.

Las resinas de furano más viables y populares son preparadas a partir de alcohol furfurílico (FFA). El FFA sufre una homopolimerización por medio de una reacción de adición en medio ácido, lo que conduce a la formación de una resina de furano. Al igual que otras resinas termoendurecibles, la resina de furano sufre una reticulación en presencia de un ácido fuerte y forma una red 3D.

Como las resinas amino, las resinas de furano también pueden ser utilizadas en todas las aplicaciones posibles donde las resinas fenólicas pueden ser usadas (Gibson, 2009).

2.3.4 Resinas epóxicas

Las resinas epoxi son una clase de material de resina termoendurecible caracterizados por dos o más anillos de oxirano o grupos epoxi dentro de su estructura molecular. La resina epoxi más común es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), la cual es preparada por reacción de epiclorhidrina (ECD) y bisfenol A (BPA).

El amplio interés en las resinas epoxi se origina en la versatilidad del grupo epoxi hacía una amplia variedad de reacciones químicas y las propiedades útiles de la red de polímeros como alta resistencia, muy baja fluencia, excelente resistencia a la corrosión y al clima, capacidad de servicio a temperatura elevada y adecuadas propiedades eléctricas (Gibson, 2009).

2.3.5 Resinas de poliéster insaturado

Las resinas de poliéster insaturado (UPE por sus siglas en inglés) consisten en un poliéster insaturado, un monómero y un inhibidor. Son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales debido a su baja viscosidad, la cual ofrece una fácil procesabilidad, bajo costo y rápido curado.

Los poliésteres son macromoléculas creadas por la reacción de un diácido o un dianhídrido con compuestos dihidroxilo (dioles). Para hacer poliésteres insaturados, anhídrido maleico o ácido fumárico, además de un ácido saturado, el cual proporciona una insaturación en la estructura. Los anhídridos más comúnmente utilizados son el anhídrido maleico (insaturado) y el anhídrido ftálico (saturado). Los dioles más comunes son el etilenglicol o el propilenglicol. Usar un anhídrido insaturado es muy crítico para proporcionar insaturación en la estructura, la cual es utilizada para curar la resina mediante polimerización por radicales libres (Gibson, 2009).

2.3.6 Resinas viniléster

Las resinas viniléster son preparadas por medio de una reacción de adición entre una resina epoxi (difuncional o multifuncional) con un ácido carboxílico insaturado como el ácido acrílico o ácido metacrílico. La forma más simple de las resinas viniléster (VE) es el producto de la reacción entre una mol de éter diglicídico de BPA y dos moles de ácido metacrílico. La reacción es llevada a cabo a 100°C utilizando un catalizador como la trifenilfosina. Para detener la polimerización del ácido metacrílico, se utiliza un inhibidor como la hidroquinona.

Las resinas viniléster exhiben propiedades mecánicas deseables como las resinas epoxi y simultáneamente ofrecen procesabilidad como las resinas de poliéster (Gibson, 2009).

2.3.7 Resinas calcinables

Son fotopolímeros de acrilatos cuya aplicación requiere un proceso diferente al de cera perdida tradicional. Una de las características de estas resinas es que poseen un alto grado de quemado, de modo que cuando el objeto se funde a partir de una pieza impresa en 3D, todo el polímero se quema, dejando solo el diseño perfectamente formado con el metal que se haya fundido. En lugar de derretirse a bajas temperaturas, la resina calcinable se convierte lentamente

en gas, es decir, sufre un proceso de quemado lento, lo que permite reducir la posibilidad de que el revestimiento se agriete debido a la rápida expansión de la pieza impresa (“Formlabs,” n.d.).

Las resinas calcinables suelen ser utilizadas por los fabricantes industriales para industrias dentales y de joyería. Estas resinas son capaces de quemar sin cenizas ni residuos, dando como resultado detalles nítidos y superficies lisas. La presencia de cualquier residuo del plástico dará lugar a imperfecciones y deformaciones en la pieza fundida (“Guías ripos de resina 3D para imprimir,” 2021)

2.4 Análisis termogravimétrico TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría es una técnica donde la masa de un polímero es medida como una función de la temperatura o del tiempo mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada. Los rangos de para análisis termogravimétricos comerciales son típicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C o más, un límite superior suficiente para las aplicaciones de los polímeros. Un gas de purga que fluye a través de la balanza crea una atmósfera que puede ser inerte, como nitrógeno, argón o helio; oxidante, como aire u oxígeno; reductor, como la formación de gas (8-10% hidrógeno en nitrógeno). Con polímeros, casi nunca se necesita una atmósfera reductora. El contenido de humedad del gas de purga puede variar desde el gas seco hasta saturado (Menczel, Joseph D.; Prime, 2009).

Los polímeros generalmente exhiben pérdida de masa, aunque puede observarse ganancia de masa previa a la degradación a bajas tasas de calentamiento en una atmósfera oxidante. La pérdida de masa se puede caracterizar como componentes volátiles como la humedad absorbida, solventes residuales, aditivos de bajo peso molecular u oligómeros que generalmente se evaporan entre la temperatura ambiente y los 300°C (Menczel, Joseph D.; Prime, 2009).

2.4.1 Factores que afectan el TGA

Las perturbaciones en las mediciones de masa surgen de tres fuentes generales: efectos atmosféricos, reacciones secundarias y consideraciones eléctricas (Menczel, Joseph D.; Prime, 2009).

2.5 Espectroscopía UV-vis

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, visible (780nm – 380nm); UV (380nm – 200nm) (Química, 2010).

Esta radiación puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, como, por ejemplo, altas temperaturas o descargas eléctricas. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos: absorción, transmisión, reflexión, refracción, dispersión.

Para que la radiación electromagnética incidente interactúe con la materia, tiene que tener una longitud de onda del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región ultravioleta (~1-400nm) permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas (Química, 2010).

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas (“Espectroscopía Ultravioleta Visible,” 2018).

2.6 Pruebas de desempeño

2.6.1 Curva de trabajo

Se puede definir C_d como la máxima profundidad de curado, la cual ocurre directamente debajo del eje de escaneo de láser. A partir de la cual se puede obtener la ecuación fundamental de la “curva de trabajo” de la estereolitografía.

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_{m\acute{a}x}}{E_c} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

De la ecuación anterior se puede observar que la profundidad de curado debe escalar como el logaritmo natural de la exposición máxima del láser. Una gráfica semilogarítmica de C_d en función de $E_{m\acute{a}x}$ debería dar como resultado una línea recta, conocida como curva de trabajo. La pendiente de la curva de trabajo corresponde a la profundidad de penetración, D_p , de la resina a la longitud de onda del haz de luz de láser. Dado que $\ln(1) = 0$, la intersección de la curva de trabajo (el valor de $E_{m\acute{a}x}$ donde $C_d = 0$) es precisamente la exposición crítica de la resina, E_c , a la longitud de onda del láser (Jacobs, 1992).

2.6.2 Profundidad de penetración de la luz

Llamada D_p , es la profundidad de penetración del rayo láser en la solución de la resina líquida, que es inversamente proporcional al coeficiente de extinción molar y a la concentración del fotoiniciador (Lee, Prud’homme, & Aksay, 2001).

2.6.3 Energía crítica

En resinas fotopolimerizables, cuando la exposición es menor que un valor crítico, E_c , la resina permanece líquida. Cuando $E > E_c$, la resina sufre al menos una polimerización parcial. Sin embargo, si $E = E_c$, la resina se encuentra en el llamado punto de gel, correspondiente a la transición de la fase líquida a la fase sólida (Jacobs, 1992).

2.6.4 Grosor de la capa

Grosor de cada corte de la pieza que se construye en la capa interior (Zhou, Herscovici, & Chen, 2000).

2.6.5 Sobrecurado

Se refiere a la profundidad a la que el láser cura más allá o en exceso respecto del grosor de la capa (Zhou et al., 2000).

2.7 Colado dental o fundición a la cera perdida

Es un proceso para crear objetos, simples o complejos, usando diversos metales (como oro, plata, latón o bronce) mediante la fundición de un modelo o patrón original. Es una de las técnicas más antiguas con las que se le da forma al metal y continúa estando muy extendida como método para producir joyas, productos odontológicos y arte. En su forma industrial, la fundición a la cera perdida es un modo común de crear piezas precisas de metal en la ingeniería y la fabricación (“Formlabs: ¿Qué es la fundición a la cera perdida?,” 2020).

Aunque suele asociarse con la artesanía, los creadores pueden transformar el proceso de fundición a la cera perdida con diseños digitales e impresión 3D para simplificar el proceso de trabajo, ahorrar tiempo, reducir costos y reformular el proceso.

El proceso de fundición a la cera perdida puede variar según el sector y la aplicación para la que se use, pero suele consistir en los siguientes pasos. Las piezas fundidas se hacen a partir de un modelo de cera, lo que se conoce como el método directo, o a partir de réplicas del modelo de cera original, lo que se conoce como el método indirecto.

2.7.1 Creación de modelos

Se esculpe un diseño en cera. El tamaño y la complejidad están limitados por la habilidad que tenga el tallador de cera y la capacidad de su equipo de fundición.

2.7.2 Creación de un molde

Se funde el modelo y se pule el resultado para producir un patrón “maestro”. El modelo maestro se utiliza para hacer un molde de cera a partir de goma, que se calienta y se vulcaniza alrededor del modelo maestro para hacer un molde flexible de cera.

2.7.3 Producción de patrones de cera

La cera fundida se inyecta o a veces se vierte en el molde de goma. Esto puede hacerse una y otra vez para crear copias del diseño original.

2.7.4 Montaje del patrón de cera

Se añaden bebederos a las copias de cera y se conectan para crear una estructura en forma de árbol, que proporcionan caminos para que la cera fundida salga y el metal fundido rellene posteriormente la cavidad.

2.7.5 Aplicación de materiales de revestimiento

El material de cera se sumerge en una lechada de sílice o se introduce en una caja de moldeo y se rodea con el revestimiento líquido.

2.7.6 Quemado

Después de que el material de revestimiento se seque, la caja de moldeo se coloca hacia abajo en un horno, que funde la cera y deja una cavidad negativa con la forma del modelo original.

2.7.7 Vertido

El molde de revestimiento se calienta en un horno para reducir la diferencia de temperatura con el metal fundido. El metal se funde y después se vierte, usando la gravedad o la presión de vacío, para poner el metal en la cavidad.

2.7.8 Retirada de la caja de moldeo

Una vez que el metal fundido se ha enfriado un poco, se retira la fundición en bruto; los bebederos se cortan y las piezas fundidas se limpian para eliminar los signos del proceso de fundición.

2.7.9 Acabado

Las piezas fundidas se guardan, se pulen, se mecanizan o se lijan para conseguir la geometría y el acabado finales.

2.7.10 Fundición a la cera perdida, diseño digital e impresión 3D

Las herramientas de software digitales y la impresión 3D expanden la fundición a la cera perdida con las ventajas de un proceso digital de diseño y fabricación.

Con el proceso de trabajo digital, los diseñadores usan herramientas de software CAD para crear los diseños de forma digital y una impresora 3D de alta resolución para producir los patrones impresos en 3D que después se funden en el molde. Después de quemar el patrón positivo, el proceso sigue los mismos pasos que la fundición a la cera perdida tradicional.

Gracias a las técnicas digitales, se reduce la necesidad de un trabajo largo manual y el diseño es fácil de conservar, modificar y recrear cuando sea necesario (“Formlabs: ¿Qué es la fundición a la cera perdida?,” 2020).

2.8 Aplicaciones de la fundición a la cera perdida con tecnologías digitales

2.8.1 Joyería

Uno de los primeros casos de uso de la fundición a la cera perdida fue crear joyería y adornos elegantes. Fabricar a mano patrones de cera para joyería con detalles muy definidos y complejos resulta complicado y en un mercado exigente que crece con velocidad, mantener la producción manual puede resultar complejo.

El diseño digital, los materiales avanzados y las impresoras 3D están cambiando la forma en que los fabricantes de joyería y los diseñadores trabajan a la hora de elaborar conceptos, crear prototipos y llevar a cabo la producción (“Formlabs: ¿Qué es la fundición a la cera perdida?” 2020).

2.8.2 Odontología

La fundición a la cera perdida y las restauraciones por prensado han sido una práctica habitual en la odontología durante décadas para fabricar restauraciones, coronas, coronas de aleación de cerámica, coronas totalmente cerámicas, estructuras de prótesis parciales y otras restauraciones mediante implantes.

Los patrones de cera normalmente se forman a mano en un troquel del diente y un modelo de arco basado en una impresión manual del paciente. Después, los patrones se conectan a un árbol de fundición mediante bebederos y se queman, siguiendo el proceso tradicional de la fundición a la cera perdida.

Con la tecnología digital, los dentistas captan la anatomía del paciente usando un escáner intraoral o escaneando un modelo o impresión físicos con un escáner de escritorio en el laboratorio. Los datos del escaneo se importan en el software CAD y el técnico dental diseña las restauraciones necesarias. Los patrones después pueden imprimirse en 3D de un material similar a la cera y fundirse o prensarse mediante el proceso de trabajo tradicional (“Formlabs: ¿Qué es la fundición a la cera perdida?” 2020).

2.9 Inyección cerámica

La técnica de inyección se ha establecido como uno de los métodos más avanzados de trabajo debido a la alta estética que presenta, alto ajuste y fiabilidad en restauraciones de cerámica sin metal.

Gracias a su alta estética y luminosidad, la cerámica inyectada se aconseja para la fabricación de coronas unitarias, puentes en las regiones anteriores y posteriores, inlays y onlays, no siendo aconsejable más de tres piezas.

Las pastillas de cerámica de vidrio de disilicato de litio se usan para la técnica de inyección. El proceso de producción crea unas pastillas absolutamente homogéneas con diferentes grados de translucidez. Estas pastillas presentan una resistencia de 400 MPa, y son así las pastillas de cerámica inyectada que presentan mayor resistencia. Estas pastillas se inyectan en los hornos de inyección para realizar restauraciones con una extraordinaria precisión de ajuste.

El proceso de inyección cerámica es similar al proceso del colado dental o fundición a la cera perdida (Melero Magallon, 2015).

3 Metodología

3.1 Revisión bibliográfica, avances preliminares y capacitaciones

Para desarrollar el proyecto se realizó una revisión bibliográfica acerca del proceso de impresión 3D, en qué consiste, principios de funcionamiento y estado del arte de la manufactura aditiva, del proceso de impresión por estereolitografía y las resinas fotopolimerizables calcinables con el fin de tener los fundamentos teóricos y prácticos para lograr la ejecución del proyecto y tener conocimiento de las aplicaciones del producto en el mercado y el avance que ha tenido en el mismo campo.

Luego de tener los fundamentos teóricos necesarios para la ejecución del proyecto, se revisó el avance de este en la compañía, los resultados obtenidos y las expectativas en cuanto al avance en el desarrollo del producto mediante nuevas actividades de ejecución.

También, se recibió capacitaciones del manejo de equipos como la máquina universal de ensayos, el espectrofotómetro UV e impresoras 3D, con el objetivo de realizar diferentes pruebas de caracterización de las formulaciones probadas.

3.2 Selección de la formulación de la resina base

La selección de la formulación de la resina base de la resina calcinable con aplicaciones dentales se obtuvo luego de realizar el proceso de revisión del avance del proyecto en la compañía, en el cual se identificó un diseño de experimentos a partir de diferentes formulaciones de la resina para la impresora de 405nm y la posterior evaluación de parámetros como la calidad de impresión, vista como la precisión en los detalles de impresión de acuerdo con unas probetas estandarizadas para este análisis, el sobrecurado que presentan las piezas y el acabado superficial.

Luego de seleccionar la formulación base, se planteó un plan de trabajo en el cual el objetivo principal fue obtener una formulación de la resina calcinable con mejores características de impresión que la formulación base obtenida previamente mediante el diseño de experimentos y que, al mismo tiempo, presentara buenas propiedades fisicoquímicas.

3.3 Desarrollo de las formulaciones de la resina calcinable

Teniendo como punto de partida la formulación de la resina calcinable base y el objetivo de generar un producto con mejores propiedades en cuanto a la calidad de la impresión, se realizó la variación de la cantidad de un aditivo que es una especie absorbidora de luz UV; para ello se preparó una cantidad de resina en la cual la columna vertebral era los monómeros multifuncionales y la especie iniciadora causante de la fotopolimerización del producto, a dicha resina base se le realizó 4 divisiones en cantidades similares, a las cuales se les agregó el aditivo en porcentajes de masa diferentes, de la siguiente manera: a la primer división se le agregó aditivo al G1%, a la segunda se le adicionó la especie absorbidora de luz UV al G2%, a la tercera se le agregó el compuesto al G3% y a la última al G4%.

3.4 Selección de la formulación de la resina calcinable

Luego de tener las diferentes formulaciones de la resina calcinable, se le realizó a cada una su respectiva curva de trabajo para así caracterizarlas, crear los archivos “ini” y realizar los procesos de impresión. El proceso de evaluación de las diferentes formulaciones se desarrolló por tanteo o ensayo y error, en el cual se imprimía las probetas o piezas de caracterización y se modificaban los parámetros de impresión hasta obtener los resultados más óptimos de cada formulación. El proceso de tanteo consistió en realizar las curvas de trabajo de cada resina, proceso que inicia con la graduación de la intensidad de la luz incidente en la resina en la impresora que opera a 405nm de longitud de onda en un 26% de su potencia total, luego se permitió pasar un haz de luz a la resina con diferentes tiempos de exposición, comenzando en 2 segundos y finalizando con 45 segundos; con la obtención de la curva de trabajo de cada formulación se obtienen parámetros como la profundidad de penetración de la luz en la resina y la energía crítica, los cuales son de interés en cuanto a tiempos de impresión y cantidad de curado en la resina. Una vez obtenidas las curvas de trabajo de las formulaciones de las resinas calcinables, se procedió a crear los respectivos archivos ‘ini’ de estas, los cuales son la huella digital de cada formulación y por medio de los cuales se puede realizar la creación de los archivos digitales para la impresión de piezas y modelos. Luego de la creación de los archivos ‘ini’ se imprimió probetas de calibración y, para realizar la selección de la pieza con mejores detalles, se tuvo en cuenta detalles como la

formación completa de estas, la calidad de detalles, el grado de sobrecurado y la suavidad que estas presentaban en cuanto al acabado superficial. De acuerdo con los resultados sensoriales mencionados anteriormente se determinó la validez y/o viabilidad de las formulaciones. Luego de realizar el proceso anterior con cada una de las formulaciones, se realizó una comparación entre los mejores resultados de cada formulación para, de esa manera, obtener una formulación con las mejores propiedades de impresión. Una vez seleccionada la formulación que arrojó mejores características, se procedió a realizar el análisis de estabilidad dimensional para configurar los parámetros de contracción de la resina; para ello se realizó la impresión de otras probetas de calibración, que son unas piezas con forma de escaleras las cuales tienen las medidas de cada escalón en el plano X en el archivo digital; y una vez se tenían impresas y con todo el post-tratamiento de lavado y postcurado realizados, se procedió a tomar las medidas de cada escalón con la ayuda de un calibrador, las cuales fueron graficadas en función de las medidas teóricas de acuerdo con el archivo digital, con lo cual se obtuvo una correlación por medio de la cual se pudo determinar el factor de escalamiento que compense la contracción que presenta la resina debido al proceso de polimerización al cual es sometido. El proceso de análisis de la estabilidad dimensional se realizó imprimiendo las probetas a 25 micrómetros y 50 micrómetros; y, de acuerdo con las medidas reales obtenidas y graficadas se obtuvo el factor de escalamiento que compensa la contracción de la resina, el cual fue incluido en el archivo digital como un parámetro más que identifica a la resina.

El proceso de desarrollo de la formulación también se realizó para el trabajo de la resina en la impresora de 385nm, el cual fue similar al desarrollado para la impresora de 405nm. Para esta impresora, se graduó la potencia incidente en la resina en un 34% de la potencia total del equipo para realizar las curvas de trabajo.

3.5 Evaluación de formulaciones

La evaluación de las diferentes formulaciones se realizó por medio de diferentes pruebas o análisis con el objetivo de caracterizar cada una en función de los objetivos planteados en el proyecto, enfocadas en la calidad de la impresión en las impresoras 3D para su posterior aplicación en el colado dental e inyección cerámica.

3.6 Espectroscopía UV/Vis

A cada una de las formulaciones desarrolladas para la impresora de 405nm y a la formulación de la resina de la impresora que opera a 385nm se les realizó el análisis de espectroscopía UV-Visible en el espectrofotómetro de la compañía, para lo cual se realizó una preparación de cada muestra en etanol absoluto, donde cada formulación fue diluida para realizar la correspondiente lectura en el equipo.

3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó con el objetivo de observar el comportamiento de la resina en el proceso de calcinación; para ello, se enviaron muestras de 4 resinas al laboratorio del grupo *Quirema* de la Universidad de Antioquia. De las 4 muestras enviadas, 3 pertenecían a marcas comerciales de la competencia y una correspondía a la formulación desarrollada en la compañía *New Stetic* durante la ejecución del proyecto. Para el envío de las muestras se siguió las sugerencias hechas por el laboratorio, donde de cada tipo de resina se debía enviar una cantidad de aproximadamente 100 mg; y para enviar las muestras se realizó la impresión de coronas dentales en la impresora de 385nm con cada resina, y luego del tratamiento de lavado y postcurado se les retiró cierta cantidad para ser enviadas. Las resinas comerciales enviadas pertenecen a las marcas *KEYCAST*, *VERICAST* Y *FREEPRINT*.

3.8 Colado dental e inyección cerámica

En el proceso de colado dental e inyección cerámica se realizó el estudio a tres tipos de resina calcinable, dos de marcas comerciales, *KEYCAST* Y *VERICAST*, y la resina en desarrollo de la empresa *New Stetic S.A.*, para lo cual se realizó la coloración de la resina calcinable de la compañía, que presentaba un color amarillo translúcido, el cual es el color característico que adquiere la resina luego de la mezcla de los monómeros y los iniciadores. La resina se pigmentó color rojo, el cual es un color que ayuda a visualizar bien los detalles de las impresiones en el mundo de los laboratoristas dentales. Luego de tener pigmentada la resina calcinable de la compañía, se imprimió muestras de coronas dentales en la impresora de 385nm, dos muestras por

cada resina para el proceso de colado dental, el cual se llevó a cabo en diferentes laboratorios dentales, uno de ellos, el laboratorio dental *ZAHEN*, ubicado en la ciudad de Medellín, y al cual se realizó la visita para observar todo el proceso de colado dental. Los otros laboratorios que desarrollaron el proceso de colado dental son *Rapinúcleos* y *Vahlo* de la ciudad de Medellín también.

Se desarrolló un segundo análisis de pruebas de colado dental en los mismos laboratorios dentales, en el cual no sólo se realizó el proceso a los modelos de las coronas dentales, sino que además se realizó impresión 3D de tramos dentales para colado dental y coronas dentales para inyección cerámica, esta última realizada en *ZAHEN Y Vahlo*.

Tanto el proceso de colado dental como el de inyección cerámica se realiza para evaluar la calcinación de la resina y se presenta o no residuos de la calcinación, tales como ceniza o resina sin calcinar, además de la adaptación de las coronas y tramos al modelo dental del cual proviene su diseño.

3.9 Coloración de la resina

A medida que se realizaban las actividades correspondientes al desarrollo del proyecto de la formulación de la resina calcinable, se colaboró con otras actividades paralelas en la compañía, y, una de ellas fue el análisis de la degradación de color de una resina comercial marca *New Stetic* luego del proceso de postcurado. En esta resina, de color azul intenso, se evidenció que luego de imprimir piezas, lavarlas y postcurarlas, había pérdida de color, donde las piezas impresas tenían sectores donde se debilitaba el color. Para intentar resolver este problema, se evaluó la adición de una especie que absorbiera la luz UV y por medio de esta se evitara la degradación de color.

Luego de realizar las pruebas con la resina color azul, se siguió la misma metodología con la resina calcinable que se estaba desarrollando en la empresa, y a la cual se le había pigmentado roja, pues se evidenció la misma situación de pérdida de color en las coronas y modelos dentales sobre todo en la parte incisal de estas; con la mira puesta en el desarrollo de una resina con las mejores características aprobadas por laboratoristas dentales que son lo que operan con ellas.

Para el estudio de la degradación de color en la resina calcinable de *New Stetic* se agregó a la formulación un compuesto llamado aditivo 4 en un porcentaje H calculado sobre monómeros y se imprimió tramos dentales, a los cuales se les sometió a diferentes tiempos de postcurado, se dejó

un tramo sin postcurar para tener una referencia en cuanto al color, un tramo se postcuró 10 minutos y el otro tramo se postcuró 15 minutos para observar el efecto de la luz UV sobre el color de la resina.

4 Resultados y análisis

4.1 Formulación base de la resina calcinable

Mediante estudios previos realizados por la compañía sobre el desarrollo de las resinas calcinables, el desarrollo de la resina calcinable comenzó por personal a cargo de la empresa con la caracterización de las resinas calcinables comerciales de la competencia y a partir de los resultados obtenidos, diseñaron un plan de experimentación de diferentes formulaciones para obtener la formulación de la resina para uso en la impresora 3D de 405nm (**Figura 1**), donde se evaluó diferentes monómeros y/u oligómeros que presentaran mejores resultados en la caracterización de la resina por medio de impresiones de probetas. Luego de ese proceso se realizó la evaluación del aditivo 1, un compuesto orgánico que sirve como plastificante y una especie absorbidora de luz UV, nombrada aditivo 3, por medio de un diseño de experimentos, DOE, en el cual se evalúa las cantidades óptimas de estos dos compuestos dentro de la formulación seleccionada y con los cuales se obtienen los mejores resultados.

A continuación, en la **Tabla 1**, se presenta la formulación base obtenida previamente en la empresa para el uso en la impresora de 405nm.

Figura 1

Impresora 3D de 405nm de longitud de onda.



Tabla 1

Formulación base de la resina calcinable para el uso en la impresora de 405nm.

COMPUESTO	Composición (%)
Monómero 1	A
Monómero 2	B
Monómero 3	C
Aditivo 1	D
Iniciador	E
Aditivo 2	F
Aditivo 3	G

En la formulación base mostrada en la **Tabla 1**, la resina está compuesta en un 100% por una base de monómeros difuncionales y multifuncionales, que son los que permiten la formación de la red 3D de la cadena polimérica debido a que cada uno posee dos o más insaturaciones en su cadena por medio de las cuales interactúan con los otros monómeros hasta conformar la cadena del polímero entrecruzado. En base a estos tres monómeros se realiza el cálculo de las masas de los compuestos aditivo 1, iniciador, aditivo 2 y aditivo 3.

De igual manera, para el trabajo en la impresora de 385nm (**Figura 2**) la compañía presenta una formulación base, la cual fue obtenida a partir de la fórmula seleccionada para la impresora de 405nm, a continuación, en la **Tabla 2**, se presenta la formulación base para el trabajo en la impresora de 385nm.

Figura 2

Impresora 3D de 385nm de longitud de onda.

**Tabla 2**

Formulación base de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.

COMPUESTO	Composición (%)
Monómero 1	A
Monómero 2	B
Monómero 3	C
Aditivo 1	D
Iniciador	E
Aditivo 3	G

Al igual que para la formulación de la resina base para el uso en la impresora de 405nm, la base de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm, reportada en la **Tabla 2**, está conformada por el monómero 1, monómero 2 y el monómero 3, y es sobre estos monómeros sobre

los cuales se realiza el cálculo de las cantidades que se deben agregar de las otras especies que hacen parte de la fórmula de la resina.

El monómero 1 presenta algunas ventajas como la reducción de la viscosidad, el aumento de la carga de relleno y una mayor tenacidad debido a la flexibilidad de los enlaces de uretano. Además, los polímeros derivados del monómero 1 presentan una sorción de agua similar o ligeramente menor que los preparados a partir de Bis-GMA (Cavalheiro, Bannach, Cavalheiro, & Calixto, 2015).

El monómero 2 es un análogo de dimetacrilato a Bis-GMA en el que las funcionalidades de hidroxilo en la estructura molecular fueron sustituidas por grupos etoxi (-O-CH₂CH₃), representando una clase de monómeros con un número variado de etoxilaciones en la cadena. A mayor número de etoxilaciones, mayor es el tamaño de la molécula y mayor es la hidrofilia. La principal diferencia entre el Bis-GMA y el monómero 2 es que este último no tiene el hidroxilo colgante característico del Bis-GMA, que es el responsable de los fuertes enlaces de hidrógeno que aumentan su viscosidad (Silva et al., 2021).

El monómero 3 es un monómero acrílico difuncional que puede ser polimerizado por radicales libres; tiene uso en aplicaciones de curado por luz ultravioleta y haz de electrones, principalmente como reticulante.

El aditivo 1 es un compuesto orgánico que se utiliza como plastificante, que se agrega a la resina para mejorar propiedades como la flexibilidad, la ductilidad y la tenacidad de los polímeros. Las moléculas de este aditivo ocupan posiciones dentro de la cadena polimérica de la resina, incrementando la distancia entre las cadenas y reduciendo las fuerzas intermoleculares. Se espera que con la adición del aditivo 1 se disminuya la temperatura de transición vítrea, lo que se puede traducir en mejores resultados en cuanto a la calcinación de la resina (Peláez Romero, 2012).

El iniciador es la especie fotoiniciadora agregado a la resina, el uso de este genera radicales libres por medio de una fuente de energía ultravioleta, lo cual es la esencia de los procesos de curado. Este compuesto está diseñado para absorber la energía ultravioleta en forma de luz, cuando realiza este proceso, produce una especie reactiva, conocida como radical libre o radicales libres, con los que se puede iniciar el proceso de polimerización de la resina. El iniciador presenta un buen desempeño a las longitudes de onda a las que operan las impresoras 3D de la compañía, es decir, a 385nm y 405nm (Green, 2010).

El aditivo 3 es una especie absorbidora de luz UV; una de sus funciones es proteger compuestos de los efectos dañinos resultado de una exposición a la luz ultravioleta (Mayzo, 2018). Al agregar este aditivo a la resina se espera que los espesores de capa polimerizados sean menores, debido a que no es la resina la que está absorbiendo la luz que causa la polimerización, sino que este compuesto absorbe un porcentaje de esa luz incidente; y, al ser menores los espesores de capa polimerizados, se espera una mejor resolución en los detalles de las impresiones con la resina.

4.2 Diseño de las formulaciones de la resina calcinable

Para la formulación de la impresora 3D de 405nm se tomó como punto de partida la formulación reportada en la **Tabla 1**, a partir de esta se realizó un diseño, donde el 100% de la columna vertebral de la resina incluye el aditivo 1, se elimina el uso del aditivo 2 y se plantean variaciones de la composición del aditivo 3 en la matriz, esperando obtener la formulación con mejor calidad en detalles de impresión de acuerdo a las pruebas realizadas por medio de probetas de caracterización.

En la siguiente tabla se realiza el reporte de la formulación base y el porcentaje de aditivo 3 agregado a cada una.

Tabla 3

Diseño de formulaciones de la resina calcinable para la impresora de 405nm.

COMPUESTO	% m/m	FORMULACIÓN	% aditivo
Monómero 1	A		3
Monómero 2	B	RC 1	G1
Monómero 3	C	RC 2	G2
Aditivo 1	D	RC 3	G3
Iniciador	E	RC 4	G4

El cálculo de la masa de iniciador y del aditivo 3 se hace respecto al 100% de la formulación, el cual incluye el aditivo 1.

Para el trabajo en la impresora de 385nm se evaluó una formulación adicional a la presentada en la **Tabla 2**, en la cual se incluye también el aditivo 1 dentro de la columna vertebral de la resina, como se muestra a continuación.

Tabla 4

Reformulación resina calcinable 385nm.

COMPUESTO	Composición
	(%)
	Diseño 1
Monómero 1	A
Monómero 2	B
Monómero 3	C
Aditivo 1	D
Iniciador	E
Aditivo 3	G

Para la impresora de 385nm no se recomienda exceder el porcentaje del aditivo 3 por encima del analizado (G) de acuerdo con los estudios previos realizados por la compañía, debido a que un incremento por encima de este valor aumenta los tiempos de exposición por capa, generando así un incremento en los tiempos de impresión de la resina, lo cual no es deseable comercialmente.

4.3 Caracterización de las formulaciones

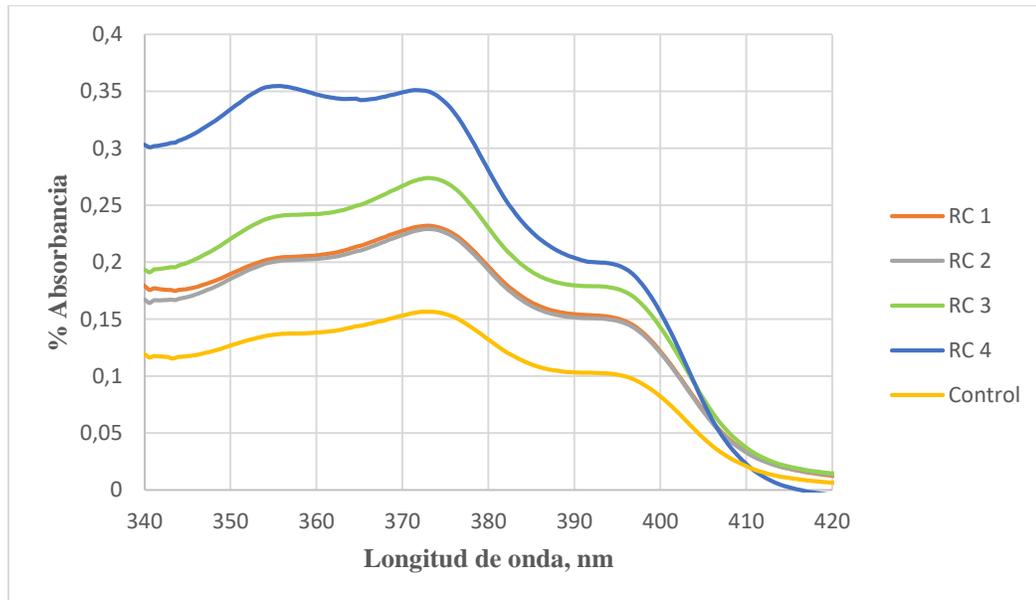
4.3.1 Espectroscopía UV/Vis

Las formulaciones diseñadas para ambas impresoras fueron caracterizadas por espectroscopía UV/Vis, en el espectrofotómetro del laboratorio de análisis instrumental de la compañía. A cada formulación, tanto de la impresora de 405nm como las dos analizadas para la impresora de 385nm se les leyó el porcentaje de absorbancia en un rango de longitud de onda

comprendido entre los 300nm-440nm, rango que incluye la longitud de onda a la que opera cada impresora, obteniéndose los siguientes resultados gráficos.

Figura 3

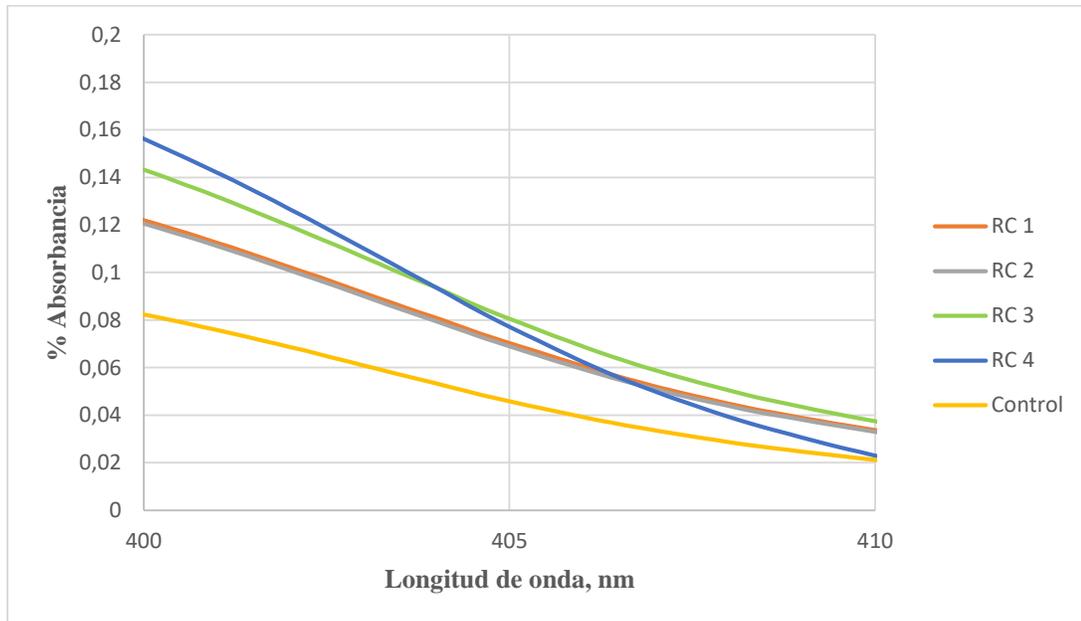
Espectro UV/Vis formulaciones diseñadas para la impresora de 405nm y fórmula base



Los resultados de la caracterización por espectroscopía UV/Vis se encuentran en concordancia con lo esperado de acuerdo con las formulaciones mostradas en la **Tabla 3**, donde la formulación con más cantidad de aditivo 3 presenta mayor porcentaje de absorbancia de la luz y así sucesivamente hasta llegar a la formulación RC 1, que es la que presenta menor porcentaje de este aditivo. Con respecto a la curva de la formulación denominada ‘control’ en la **Figura 3**, esta corresponde a la formulación base presentada en la **Tabla 1** y presenta menor porcentaje de absorbancia que las otras formulaciones debido a que el porcentaje del aditivo 3 de la fórmula base se calcula únicamente en base a los tres monómeros, al igual que el aditivo 1, la cantidad de este último es mayor que en las otras formulaciones, lo cual genera una dilución de las especies absorbedoras de luz UV. En las formulaciones diseñadas el aditivo 1, al hacer parte de la matriz, presenta un porcentaje menor que en la formulación base, lo cual genera menos dilución de las especies absorbedoras de luz.

Figura 4

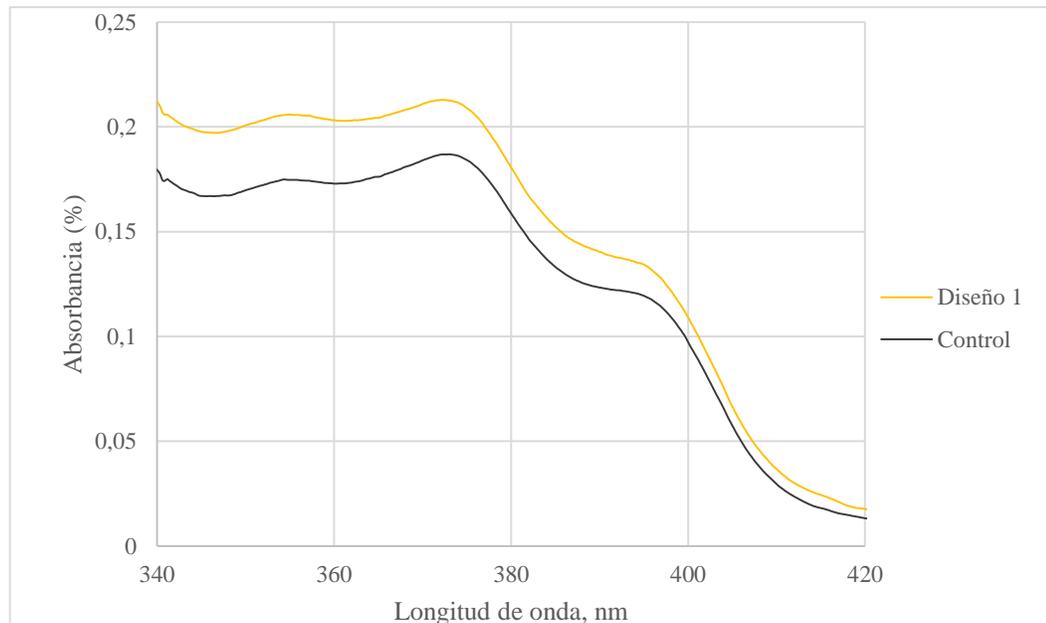
Espectroscopía UV/Vis formulaciones resina calcinable de 405nm en un rango entre 400nm-410nm.



Como se puede observar en la **Figura 4**, en la cual se realiza una ampliación en la gráfica de la **Figura 3** para observar el comportamiento de las formulaciones a 405nm que es para la longitud de onda a la cual se están diseñando, se evidencia la misma tendencia, donde las formulaciones con menor cantidad de aditivo 3 reflejan un menor porcentaje de absorbancia que aquellas que tienen un porcentaje mayor de este.

A las dos formulaciones que se trabajan para la impresora de 385nm, reportadas en la **Tabla 2** y la **Tabla 4** también se les realizó la espectroscopía UV/Vis, observándose la misma tendencia que en las formulaciones de 405. En este caso, la formulación base no tiene en cuenta la cantidad de aditivo 1 dentro de la columna vertebral de la resina, con lo cual se hace mayor la cantidad de este aditivo que en la formulación presentada en la tabla 4; al haber mayor cantidad de este compuesto, las especies que absorben luz se someten a un proceso de dilución, obteniéndose como resultado un menor porcentaje de absorbancia en el espectro, como se muestra a continuación.

Figura 5
Espectro UV/Vis formulaciones resina calcinable 385nm.



4.3.2 Curva de trabajo

A cada formulación diseñada para la impresora de 405nm, mostradas en la **Tabla 3** se le realizó la caracterización por curva de trabajo, donde se grafican los datos de espesor de curado, C_d en cm, en función de la energía incidente en la resina, E en mJ/cm^2 . Por medio de esta gráfica se parametriza la resina, obteniendo parámetros como la profundidad de penetración de la luz, D_p , que es la variable que relaciona la energía incidente con la profundidad de penetración de esta en la resina, y la energía crítica de la resina, E_c , que es la energía en la que la resina comienza su transición desde el estado líquido, hasta la polimerización; ambas variables relacionadas con la ecuación 1 (página 24), la cual es la ecuación característica de la curva de trabajo.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la parametrización de cada diseño de formulación de la resina calcinable de 405nm.

Tabla 5

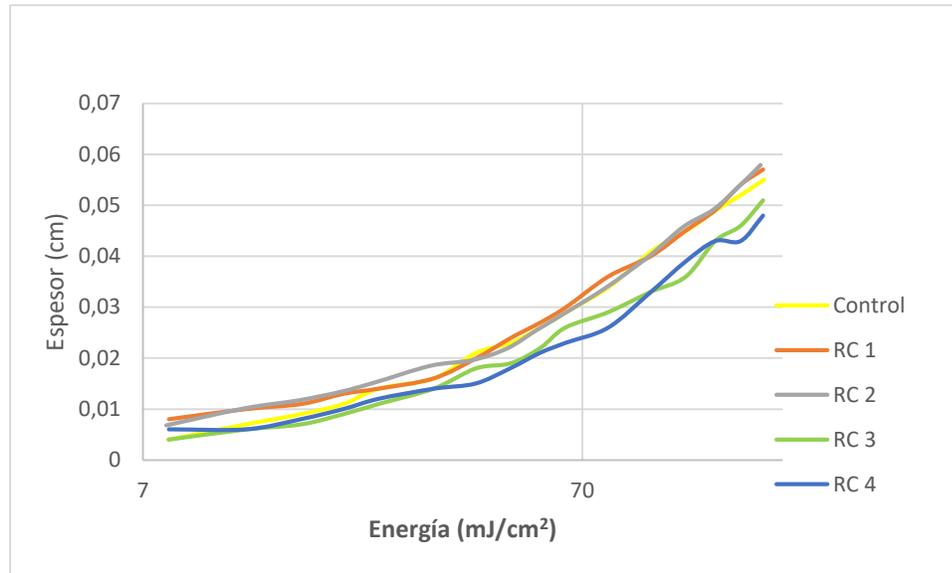
Parametrización por curvas de trabajo de las formulaciones diseñadas de la resina calcinable para uso en impresora 3D de 405nm.

E_{\max} (mJ/cm ²)	Control	RC 1	RC 2	RC 3	RC 4
	C_d (mm)	C_d (mm)	C_d (mm)	C_d (mm)	C_d (mm)
6,66	0,04	0,08	0,068	0,04	0,06
10,00	0,07	0,1	0,101	0,06	0,06
13,34	0,09	0,11	0,117	0,07	0,08
16,66	0,11	0,13	0,134	0,09	0,1
20,01	0,14	0,14	0,153	0,11	0,12
26,71	0,16	0,16	0,185	0,14	0,14
33,30	0,21	0,2	0,196	0,18	0,15
39,98	0,23	0,24	0,219	0,19	0,18
46,64	0,26	0,27	0,255	0,22	0,21
53,31	0,29	0,3	0,285	0,26	0,23
66,70	0,34	0,36	0,338	0,29	0,26
83,38	0,41	0,4	0,399	0,33	0,33
100,15	0,45	0,45	0,458	0,36	0,39
116,84	0,49	0,49	0,491	0,43	0,43
133,47	0,52	0,54	0,536	0,46	0,43
150,15	0,55	0,57	0,579	0,51	0,48

Los resultados obtenidos y reportados en la **Tabla 5** se grafican para obtener la curva de trabajo de cada formulación, como se muestra a continuación.

Figura 6

Curva de trabajo formulaciones de resina calcinable 405nm.



Como se puede observar en la **Tabla 5** y en la **Figura 6**, los resultados obtenidos durante la realización de la curva de trabajo para las formulaciones diseñadas para la impresora 3D de 405nm, concuerdan con los resultados de la espectroscopía UV/Vis mostrados en las figuras 2 y 4, donde se evidencia que las formulaciones con mayor porcentaje del aditivo 3 presentan menores espesores de polimerización, debido a que este aditivo está ayudando con la absorción de la luz, evitando que sea la resina como tal la que absorba la energía y polimerice. Al presentar menores espesores de polimerización se espera que los detalles de impresión sean mucho más nítidos; sin embargo, menores espesores de polimerización generan un aumento en los tiempos de impresión de la resina debido a que aumentan el tiempo de exposición a la luz de cada capa que polimeriza durante una impresión; lo cual no es un efecto deseado en el desarrollo del producto.

Los datos de la caracterización para las formulaciones de la resina calcinable para impresión 3D en la impresora de 385nm se muestran a continuación.

Tabla 6

Parametrización por curvas de trabajo de las formulaciones de resina calcinable para impresión 3D a 385nm.

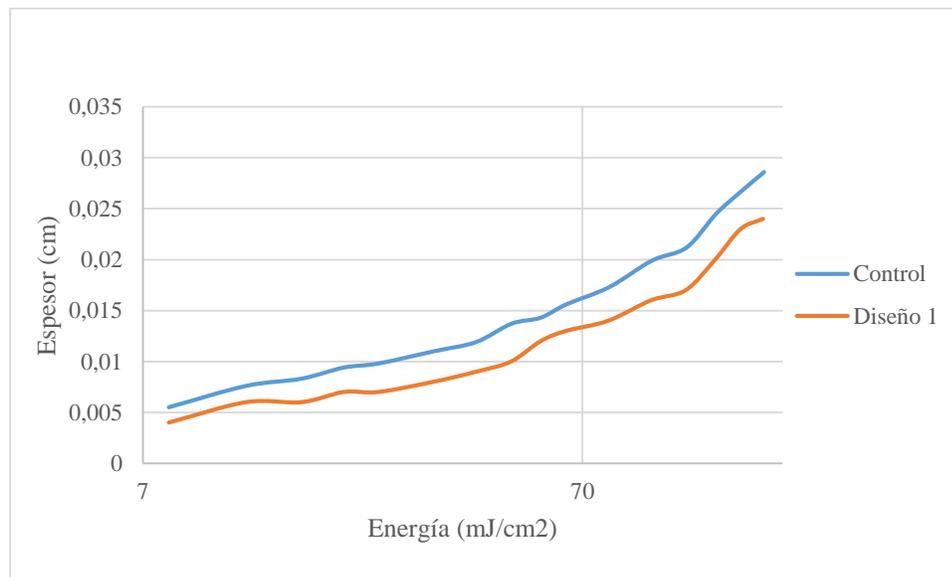
E_{\max} (mJ/cm ²)	Control	Diseño 1
	C_d (mm)	C_d (mm)
7,36	0,055	0,04
11,04	0,076	0,06
14,72	0,083	0,06
18,4	0,094	0,07
22,08	0,098	0,07
29,44	0,11	0,08
36,8	0,119	0,09
44,16	0,137	0,1
51,52	0,143	0,12
58,88	0,156	0,13
73,6	0,173	0,14
92	0,199	0,16
110,4	0,212	0,17
128,8	0,245	0,2
147,6	0,267	0,23
165,6	0,286	0,24

Ambas formulaciones tienen el mismo porcentaje de aditivo 3, se diferencian en la base sobre la que se calcula dicho porcentaje, en la formulación denominada ‘control’ se hace referencia a la formulación base mostrada en la **Tabla 2**; y, para esta formulación el porcentaje de aditivo 3 se calcula únicamente en base a los tres monómeros, al igual que el aditivo 1, el cual, en esta formulación tiene un mayor porcentaje representativo dentro de la fórmula global que en la denominada como diseño 1 en la **Tabla 6**; y esto genera una dilución de las especies absorbentes, en este caso del aditivo 3 que es la barrera para que la luz pase y polimerice la resina. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los resultados obtenidos en la tabla 6 son coherentes, pues al

diluir la concentración de la especie absorbidora de luz UV se disminuye la barrera que desvía la radiación de la potencia incidente, y, por lo tanto, es la resina la que absorbe dicha energía ocasionando la polimerización de esta. La representación gráfica de los datos reportados en la tabla 6 se muestra a continuación.

Figura 7

Curva de trabajo de las formulaciones de resina calcinable para operación a 385nm.



4.4 Selección de la formulación de la resina calcinable

Para la selección de la formulación de la resina calcinable de uso en la impresora de 405nm se realizó, una vez caracterizada por curvas de trabajo, y con los archivos ‘ini’ creados, la impresión de las probetas de caracterización, consistentes de un cubo con altos detalles y formas, dos coronas y un cubo de calibración, con cada una de las formulaciones, RC 1, RC 2, RC 3 y RC 4. Se siguió el método del tanteo, donde se modificaron los parámetros de impresión, más precisamente el OffSet hasta obtener los mejores resultados en cuanto a calidad de detalles en la impresión y la suavidad en las piezas al tacto.

A continuación, se presentan los parámetros que arrojaron mejores resultados en cada formulación de la resina calcinable para impresión 3D en la impresora de 405nm.

Tabla 7

Parámetros de las formulaciones de la resina calcinable para el uso en la impresora de 405nm.

FORMULACIÓN	% aditivo 3	Dp, μm	Ec	Tiempo de exposición por capa, s	Tiempo de exposición capa semilla, s
RC 1	G1	166	8,5384	1,432	17,186
RC 2	G2	165	8,3919	1,919	19,574
RC 3	G3	151	10,0871	2,291	21,960
RC 4	G4	142	9,3880	2,551	21,606

Como se identifica en la **Tabla 7**, a mayor cantidad del aditivo 3 en la resina, menor es la profundidad de penetración de la luz en la resina, con lo cual se logra mejorar los detalles y la calidad de la impresión. La reducción de la profundidad de penetración de la luz genera un incremento en los tiempos de exposición por capa de la resina, lo que se traduce en un incremento en el tiempo total de impresión, razón por la cual se debe encontrar un equilibrio entre buena calidad en los detalles de las probetas impresas y los tiempos de exposición de la luz por cada capa que se polimeriza. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, para la resina calcinable de 405nm se selecciona la formulación RC 2, la cual presenta un tiempo de exposición por capa conveniente para los procesos de impresión, similares a valores de resinas de marcas comerciales y en las probetas de caracterización arrojó buenos resultados en cuanto a la cantidad de sobrecurado, calidad de detalles y suavidad de las piezas, como se muestra a continuación.

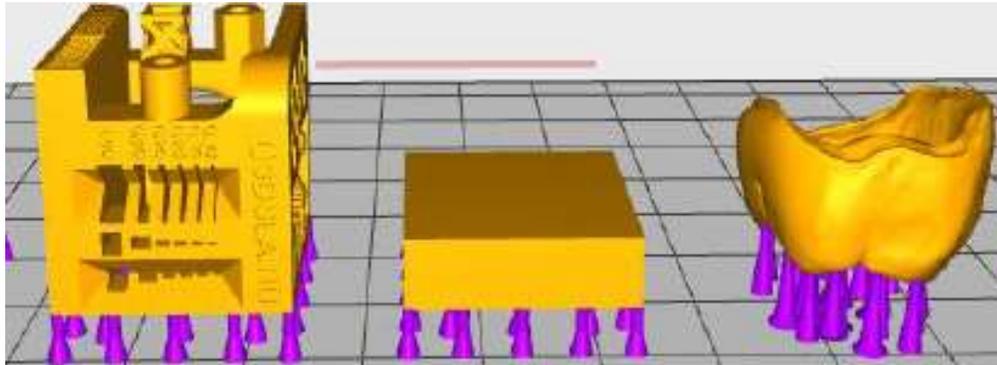
Figura 8

Probetas de impresión de calibración de la formulación de la resina calcinable de 405nm seleccionada.



Figura 9

Diseño digital de las probetas de calibración.



Como se puede observar en la **Figura 8**, y comparando con la **Figura 9**, se logra observar la formación completa de las piezas, se identifica un grado de sobrecurado aceptable en la pieza y al tacto presentaron resultados de suavidad en los acabados. Los mejores resultados de cada formulación de la resina calcinable de 405nm se muestran en los anexos (**Anexo 1**, **Anexo 2** y **Anexo 3**).

Para la impresora de 385nm se siguió el mismo proceso que para la impresora de 405nm, donde los mejores resultados de los parámetros de la resina calcinable se muestran a continuación.

Tabla 8

Parámetros de las formulaciones de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.

FORMULACIÓN	% Aditivo 3	Dp, μm	Ec	Tiempo de exposición por capa, s	Tiempo de exposición capa semilla, s
Control	G	71	4,9810	2,444	6,472
Diseño 1	G	62	5,9914	2,433	32,708

Se evidencia en la **Tabla 8** que los tiempos de exposición por capa de ambas formulaciones son similares, la profundidad de penetración de la luz es mayor en la denominada fórmula base reportada en la **Tabla 2** o conocida también como formulación control debido a que esta presenta

mayor cantidad de aditivo 1, generando la dilución de la especie absorbadora de luz UV, como se mencionó anteriormente. Para los parámetros reportados en la tabla 8, se evidencia mejores características en los detalles de impresión con la formulación base, como se visualiza a continuación y en el **Anexo 4**; también se identifica la formación completa de las piezas. La formulación seleccionada corresponde a la formulación control o formulación base reportada en la tabla 2; a continuación, se ilustra el resultado obtenido con esta formulación en la impresión de la probeta de caracterización.

Figura 10

Probeta de caracterización de la resina calcinable para el uso en la impresora de 385nm.



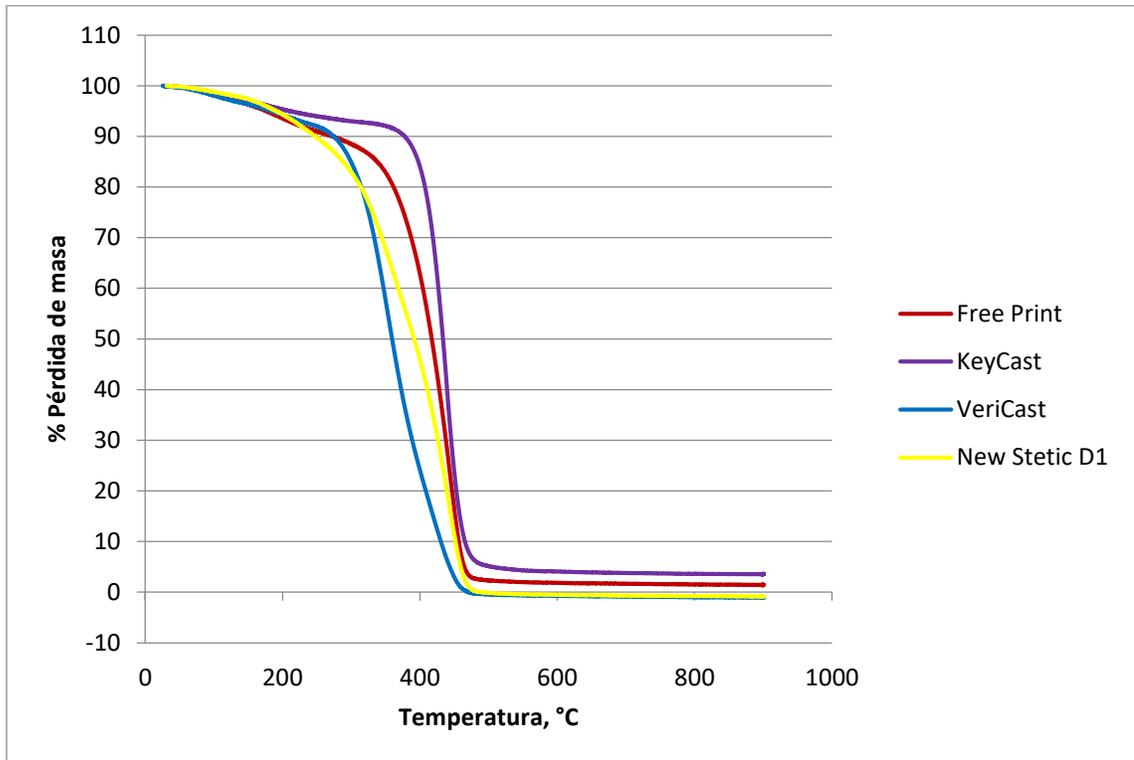
4.5 Evaluación de las formulaciones de la resina calcinable

4.5.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico fue realizado por el laboratorio *Quirema* de la Universidad de Antioquia; allí se envió muestras de aproximadamente 100 mg de piezas impresas con 4 resinas en la impresora de 385nm, 3 de casas comerciales, mencionadas en la metodología, y la formulación de New Stetic, correspondiente a la formulación reportada en la **Tabla 2**.

Los resultados del TGA, enviados por el laboratorio se muestran gráficamente en la siguiente figura.

Figura 11
Resultados análisis termogravimétrico resinas 385nm.



Como se observa en la **Figura 11**, el estudio del porcentaje de pérdida de masa se realizó bajo condiciones similares de temperatura para las 4 muestras, en un rango comprendido entre los 25°C y los 940°C. Se evidencia en los resultados que dos de las resinas, *FreePrint* (roja) y *KeyCast* (violeta) tienen un porcentaje de pérdida de masa menor al 100%, cercano al 95%, lo que indica que durante el proceso de calcinación las resinas no se evaporan completamente y/o están dejando cenizas o residuos producto de la calcinación; y esto no es un resultado deseable ni favorable en el proceso del desarrollo de una resina calcinable para aplicaciones dentales debido a que crea problemas en la copia exacta de un diseño para la creación del molde en el proceso de colado metálico o inyección cerámica que es la aplicación final de la resina.

En cuanto a la resina comercial *VeriCast* y la resina de *New Stetic*, se observa un comportamiento donde el porcentaje de pérdida de masa de las dos resinas es mayor al 100% como

se muestra en el **Anexo 5**, lo cual va en contra de la ley de conservación de la masa. En el laboratorio realizaron una réplica del análisis con estas dos muestras obteniéndose un resultado similar, el porcentaje de masa en ambos análisis fue mayor al 100%; y esto se podría justificar desde el punto de vista de factores externos como el ambiente no controlado del proceso de calcinación o denominados factores atmosféricos o ambientes donde se pueden generar reacciones secundarias que causen este efecto de pérdida de masa mayor al 100%. En cuanto a la aplicación de la resina, esto indica que en el proceso de calcinación no va a generar residuos o cenizas que alteren el uso final de esta, lo cual es positivo en el desarrollo de la formulación de la resina calcinable para aplicaciones dentales.

4.5.2 Desempeño en el uso

Las pruebas de desempeño en el uso se realizaron en tres laboratorios dentales con flujo de trabajo convencional y digital, donde se realizó el proceso de colado metálico e inyección cerámica; estos laboratorios fueron *Zahen*, *Vahlo* y *Rapinúcleos*. Los resultados que se muestran a continuación son los correspondientes a las pruebas realizadas por el laboratorio *Zahen* y se mencionan algunos aspectos relevantes de los procedimientos realizados por los otros laboratorios.

4.5.2.1 Colado metálico

El proceso de colado metálico se realizó inicialmente a coronas impresas con resina *VeriCast*, *KeyCast* y *New Stetic*, como se observa a continuación, donde la resina de *New Stetic*, para este proceso, se coloreó en una tonalidad roja de acuerdo con las sugerencias y gustos de los laboratoristas dentales, quienes prefieren tonalidades oscuras que permitan mejor visualización de detalles en las piezas impresas.

Figura 12

Coronas impresas para colado metálico con la resina de New Stetic.



El flujo de trabajo del proceso de colado metálico se esquematiza en el **Anexo 6**; los resultados se muestran a continuación.

Figura 13

Colado metálico corona impresa con la resina desarrollada por New Stetic para la impresora de 385nm.



El análisis que se realiza a las coronas impresas, y en general a todas las piezas, con el colado metálico es la adaptación final de la pieza sobre el troquel o modelo sobre el cual fueron diseñados y la calidad de detalles copiados durante el proceso. En la **Figura 13** se muestra los resultados obtenidos para el desarrollo de New Stetic, en los anexos (**Anexo 7** y **Anexo 8**) se muestra los resultados de las otras dos resinas analizadas.

En cuanto a los comentarios obtenidos por los laboratoristas dentales acerca de los resultados de las resinas estudiadas, se obtuvo buenos resultados de adaptación al modelo con la resina de VeriCast (azul) y con la resina de New Stetic (roja), presentando mejores resultados la resina comercial que la resina de New Stetic. La resina de KeyCast no presentó buenos resultados de adaptación al troquel, quedó grande y presenta movilidad cuando se realiza el ajuste al modelo y esto no es un resultado deseable debido a que al no ajustarse bien al modelo sobre el cual es diseñada la pieza, no va a cumplir con su función cuando se realice el proceso de diseño y creación del modelo dental cuando se requiera para una prótesis sobre un paciente.

Otro de los aspectos que se observa durante el proceso de colado metálico, en este caso en el paso de la calcinación de la resina, es que no hay evidencia de residuos de cenizas o algún otro producto de la combustión con ninguna de las resinas; esto es un aspecto positivo en las tres resinas pues es uno de los objetivos de este producto en su parte comercial, para que no altere procesos posteriores de aplicación o uso de la resina. Este resultado también se encuentra en concordancia o es consecuente con los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico, TGA, como se observa en la **Figura 11**, donde las resinas de New Stetic y la VeriCast presentan porcentajes de pérdida de masa incluso superiores al 100%.

Los resultados anteriores son del laboratorio dental *Zahen*, pero coinciden con los resultados obtenidos por los otros dos laboratorios dentales, donde cabe resaltar que los protocolos de trabajo de cada laboratorio son diferentes, y son un factor determinante y de alta influencia en el desarrollo de la formulación de la resina calcinable.

Luego de realizar el proceso de colado metálico a coronas individuales el interés se centró en realizar este mismo procedimiento, pero a piezas más grandes, para lo cual se imprimió un tramo dental compuesto por 4 piezas para realizar el proceso de colado dental, el cual corresponde al mismo procedimiento realizado para las coronas individuales y que se esquematiza en el **Anexo 9**. La pieza impresa para este estudio se muestra a continuación.

Figura 14

Tramo dental impreso con la resina calcinable de New Stetic en la impresora de 385nm para colado metálico.



El proceso de colado metálico a tramos de 4 piezas dentales como la mostrada en la **Figura 14** se realizó a las mismas tres resinas que se utilizaron para el colado de las coronas individuales; y, al igual que con estas últimas, los resultados de los laboratorios fueron similares y no tan satisfactorios, debido a que durante el proceso de calcinación de las resinas, los revestimientos presentaron líneas de fractura, lo cual no permitió la realización del colado metálico, pues el metal fundido se salió por la línea de fractura, como se muestra a continuación.

Figura 15

Colado metálico de tramos dentales de 4 piezas.



La causa de este suceso no es aún clara; sigue siendo motivo de análisis, pues los laboratoristas dentales han realizado este proceso con otras resinas y/o cera obteniendo buenos

resultados, pero en este caso, con ninguna de las tres resinas se llegó a buenos resultados. Se analiza que puede ser tiempos de postcurado de las resinas, pero esto apenas es una hipótesis, no es aún un análisis con el cual se pueda llegar a una conclusión definitiva.

El resultado positivo del análisis es la evidencia de la calcinación completa de las resinas, pues en el revestimiento fracturado no hay evidencia de residuos de ceniza o partes de resina sin calcinar, como se observa a continuación.

Figura 16

Evaporación de resina calcinable tramos de 4 piezas dentales.



Como se observa en la **Figura 16**, los revestimientos se notan completamente limpios, no hay evidencia de presencia de resina sin calcinar o cenizas producto de calcinación, lo que indica el cumplimiento de uno de los requisitos de la resina.

4.5.2.2 Inyección cerámica

El proceso de inyección cerámica sigue un flujo de trabajo similar al del colado metálico, la diferencia radica en el material y equipo utilizado para la copia del modelo luego de la calcinación de la resina. El colado metálico se utiliza una aleación y el proceso se realiza en una

centrífuga, en tanto que en la inyección cerámica se utilizan pastillas de disilicato de litio y se realiza en un horno de inyección cerámica.

Otra diferencia entre ambos procesos es que la inyección cerámica se aplica únicamente a piezas individuales; es por ello que se les realizó sólo a coronas individuales; y este proceso se realizó en los laboratorios de *Zahen* y *Rapinúcleos*. Los resultados obtenidos fueron los mismos que con el colado dental de coronas individuales, donde, la resina de *KeyCast* no presentó buenos resultados de adaptación al modelo, en tanto que la resina de *VeriCast* y la resina de *New Stetic* sí mostraron buenos resultados de adaptación al modelo, acabados superficiales y detalles, siendo la de la marca comercial la que presentó mejores resultados.

Figura 17

Inyección cerámica resina de New Stetic.



En los anexos (**Anexo 10** y **Anexo 11**) se muestran los resultados obtenidos para las dos resinas comerciales, la *KeyCast* y la *VeriCast*.

4.6 Coloración de la resina de New Stetic

Cuando se imprimió las piezas dentales con la resina desarrollada por *New Stetic*, y luego de realizar el proceso de lavado y postcurado, se evidenció degradación del color, por lo cual se realizó la impresión de las piezas con la resina, pero agregando un aditivo 4 y evaluando diferentes tiempos de postcurado para evaluar la degradación de color de la resina con la presencia de este aditivo.

Figura 18

Degradación de color resina de New Stetic.



En la **Figura 18** se muestra la impresión de tramos dentales con la resina de New Stetic en la impresora de 385nm. En el tramo central se observa la pieza impresa y lavada pero sin ser sometida a postcurado, esta presenta un tono rojo intenso, agradable para el trabajo de los laboristas dentales; en el lado izquierdo se ve la pieza sometida a 10 minutos de postcurado en la cámara con luz UV, y se evidencia pérdida de color, el tono rojo intenso de la pieza se transforma, intentando recuperar un poco el color original de la resina sin colorear, el cual es un amarillo tenue; y a la derecha de la figura 16 se muestra la pieza postcurada durante 15 minutos, allí la degradación de color es mucho más evidente, donde la pieza toma un color amarillo, como resultado de un proceso de oxidación.

Luego de la adición del compuesto para evitar la degradación de color se realizó las mismas pruebas con el tiempo de postcurado; los resultados se muestran a continuación.

Figura 19

Evaluación del compuesto para evitar la degradación de color de la resina calcinable.



La ubicación de las piezas en la **Figura 19**, en cuanto al tiempo de postcurado, es la misma que la de la **Figura 18**.

Con la adición del aditivo 4 se evidencia que hay una reducción en la degradación de color; sin embargo, el fenómeno de degradación de color continúa presente en las piezas. Comparando las piezas del lado derecho de las figuras 18 y 19, se observa que en la figura 19 el tono amarillo es menor que en la figura 18, esto producto de la adición del aditivo a la formulación, además, en ambos tiempos de postcurado se observa que el rojo sigue siendo más intenso en las piezas impresas con el aditivo para evitar la degradación de color dentro de la formulación de la resina.

Con la adición del compuesto para evitar la degradación de color a la formulación de la resina se realizó pruebas mecánicas de flexión en la máquina universal de ensayos, para ver qué efectos tiene sobre la resina la adición de este compuesto, a pesar de que tratarse de un producto que se va a calcinar y sus propiedades mecánicas no son de gran impacto, los resultados pueden servir para obtener conclusiones en cuanto a la degradación de color y la adición de este en otros productos desarrollados por la compañía.

Para los ensayos de resistencia a la flexión se imprimieron 16 probetas con resina sin aditivo y 16 probetas de resina con aditivo. Se realizaron divisiones de 8 probetas con cada formulación, donde 8 con aditivo y 8 sin aditivo se sometieron a estabilidad térmica durante 50 horas y el resto se falló en la máquina universal de ensayos luego de terminar el proceso de impresión y postcurado. Cada paquete de 8 probetas fue numerado del 1 al 8 con el fin de tomar las dimensiones de la probeta para ingresar los datos al software de la máquina universal, tal y como se reporta en la **Tabla 9** y en la **Tabla 10**.

Figura 20

Prueba de resistencia a la flexión de la resina de New Stetic con y sin aditivo para evitar la degradación de color en la máquina universal de ensayos.



Con la presencia del aditivo 4 en la formulación de la resina se nota un marcado descenso en la resistencia a la flexión y el módulo de flexión de la resina, tal y como se muestra a continuación.

Tabla 9

Resistencia a la flexión probetas con y sin aditivo para evitar la degradación de color sin someter a estabilidad.

Probeta	No estabilidad			
	Sin aditivo		Con aditivo	
	Carga máxima (N)	Resistencia a la Flexión (N/mm ²)	Carga máxima (N)	Resistencia a la Flexión (N/mm ²)
1	64,47	40,26	83,58	52,14
2	96,78	61,62	55,45	34,51
3	115,81	74,25	82,78	50,42
4	83,31	50,59	72,17	47,33
5	123,31	74,4	57,04	36,5
6	89,15	55,94	78,07	48,52
7	84,24	52,45	79,66	49,7
8	92,86	58,79	79,53	50,25
Promedio	93,74125	58,5375	73,535	46,17125

Como se observa en la **Tabla 9**, las probetas que no tienen aditivo dentro de su fórmula tienen una carga máxima y la resistencia a la flexión mucho mayores que las probetas que tienen el compuesto dentro de su formulación. Comparando promedios, la carga máxima de las probetas sin aditivo es aproximadamente 20 N mayor que la de las probetas que se les adicionó el aditivo para evitar la degradación de color; de la misma forma, la resistencia a la flexión de las probetas con aditivo es menor en promedio aproximadamente 12 N/mm².

Esta prueba de resistencia a la flexión también se realizó a probetas sometidas a estabilidad en agua en una cabina a 37°C, para simular las condiciones del cuerpo humano, los resultados fueron similares, donde las probetas con aditivo presentan valores menores de resistencia a la flexión, como se muestra en la

La diferencia entre los resultados de las 8 probetas de las tablas 9 y 10 de las formulaciones con y sin aditivo puede radicar en el proceso de impresión, debido a que las dimensiones de las probetas no fueron las mismas en las 32 muestras, a pesar de imprimirse a partir del mismo archivo digital.

Tabla 10

Resistencia a la flexión probetas con y sin aditivo para evitar la degradación de color sometidas a estabilidad.

Probeta	Probetas en estabilidad 50 horas			
	Sin aditivo		Con aditivo	
	Carga máxima (N)	Resistencia a la Flexión (N/mm ²)	Carga máxima (N)	Resistencia a la Flexión (N/mm ²)
1	34,09	21,77	36,15	22,51
2	59,03	36,55	59,7	36,74
3	55,45	34,33	54,99	33,72
4	69,78	43,16	55,98	32,67
5	67,99	45	63,94	39,43
6	70,58	44,46	40,93	24,65
7	62,09	37,96	59,17	35,19
8	55,92	33,83	44,84	27,95
Promedio	59,36625	37,1325	51,9625	31,6075

5 Conclusiones

- De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que, durante la ejecución del proyecto, se logra la formulación de la resina calcinable con aplicaciones dentales para su uso en la impresora de 405nm, la cual presenta buenos detalles de impresión, suavidad superficial y tiempos adecuados de exposición de la luz durante el proceso de fotopolimerización.
- A partir de la formulación obtenida de la resina calcinable para el uso en la impresora de 405nm, se llega a un buen prototipo en la formulación de la resina para el uso en la impresora de 385nm a partir de la modificación en los parámetros de impresión.
- La formulación de resina calcinable de New Stetic presenta buenos resultados en cuanto al proceso de calcinación o evaporación por cera perdida para su posterior aplicación de colado metálico y/o inyección cerámica, no presenta residuos de ceniza u otros compuestos como producto de calcinación, lo que está en concordancia con los resultados del análisis termogravimétrico. La adaptación de las coronas coladas con metal y las inyectadas con cerámica presentan buena adaptación al modelo, encontrándose en un punto cercano a la resina WhipMix que fue la que arrojó los mejores resultados, por lo que se puede concluir que el desarrollo de la resina calcinable de New Stetic es adecuado.
- El proceso y protocolos que sigue el colado metálico y la inyección cerámica son fundamentales para la caracterización del desarrollo de la resina y las propiedades que esta presenta para el uso en las aplicaciones dentales.
- No fue posible obtener resultados satisfactorios en la prueba de colado metálico de tramos dentales.

6 Recomendaciones

- Evaluar posibles parámetros que están afectando el proceso de colado metálico de la resina en tramos dentales de más de 3 piezas.
- Analizar el proceso de coloración, en el cual se evidenció la degradación del color de la resina luego del proceso de postcurado a diferentes tiempos; por medio del ensayo de otros colorantes diferentes a los utilizados y/o uso de aditivos que eviten la degradación por exposición a la luz ultravioleta.
- Se deja como recomendación a la compañía escalar el proceso a nivel industrial y evaluar la aplicación de la resina en un campo diferente al odontológico, como lo es el de la joyería.

Referencias

- 3D Natives. (2021). Retrieved from <https://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-en-la-odontologia-250320192/#!>
- Bartolo, P. J. (Ed.). (2011). *Stereolithography: Materials, Processes and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92904-0>
- Cavalheiro, É. T. G., Bannach, G., Cavalheiro, C. C., & Calixto, L. (2015). THERMOANALYTICAL STUDY OF MONOMERS: BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 4(1–2), 28. <https://doi.org/10.18362/bjta.v4.i1-2.81>
- Christoph, R., Muñoz, R., & Hernández, Á. (2017). Manufactura Aditiva. *Realidad y Reflexión*, 43, 97. <https://doi.org/10.5377/ryr.v43i0.3552>
- Espectroscopía Ultravioleta Visible. (2018). Retrieved from <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>
- Formlabs: ¿Qué es la fundición a la cera perdida? (2020). Retrieved from <https://formlabs.com/es/blog/fundicion-cera-perdida/>
- Formlabs. (n.d.). Retrieved from https://support.formlabs.com/s/article/Using-Castable-Resin?language=en_US#related-articles
- Gibson, G. (2009). Handbook of Thermoset Resins. In *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>
- Green, W. A. (2010). Industrial Photoinitiators. In *Industrial Photoinitiators*. <https://doi.org/10.1201/9781439827468>
- Guías ripos de resina 3D para imprimir. (2021). Retrieved from <https://www.impresoras3d.com/guia-sobre-tipos-de-resinas-3d-para-imprimir/>
- Jacobs, P. F. (1992). Fundamentals of Stereolithography. *Society of Manufacturing Engineers*, (July), 196–211.
- Lee, J. H., Prud'homme, R. K., & Aksay, I. A. (2001). Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3536–3544. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485>
- Mayzo. (2018). MAYZO. Retrieved from <https://www.mayzo.com/uv-absorbers.html>
- MECALUX. (2021). Retrieved from <https://www.mecalux.com.co/blog/fabricacion-aditiva>
- Melero Magallon, D. (2015). L aboratorio Primer premio de la V edición de los Premios GACETA DENTAL. *Gaceta Dental*, 241, 188–199.
- Menczel, Joseph D.; Prime, R. B. (Ed.). (2009). *THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS: Fundamentals And Applications*. United States of America.

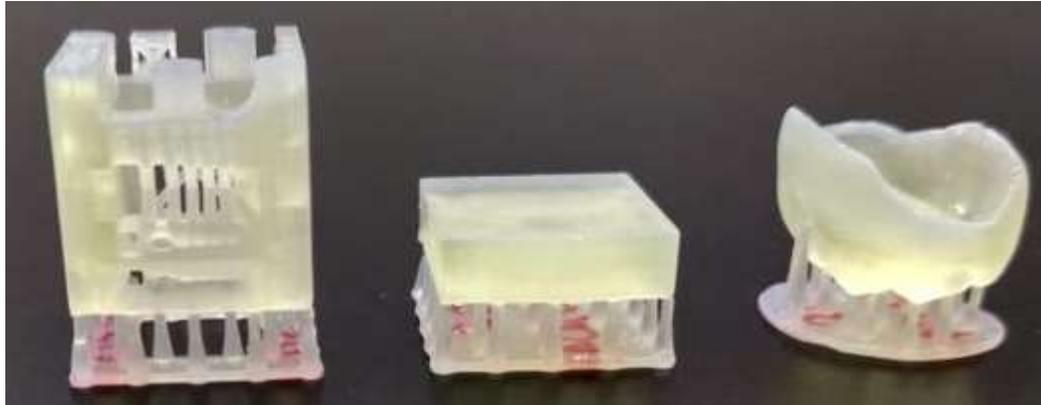
-
- Peláez Romero, G. (2012). Materiales en Instalaciones de Tratamiento y Conducción de Agua. *E. Reading, I(1)*, 129. Retrieved from <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4102/fichero/2.+MATERIALES+POLIMÉRICOS.pdf>
- Química, D. de I. (2010). Espectroscopia Ultravioleta - Visible. *Universidad Carlos III de Madrid*, 1–9.
- Silva, J. C., Moreira, M. M., Nobre, C. F. de A., Araújo Neto, V. G., Lomonaco, D., & Feitosa, V. P. (2021). Influence of hydrophobic layer of Bis-EMA with different ethoxilations on adhesive's bonding efficacy and mechanical properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives, 105*, 102796. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102796>
- Zhou, J. G., Herscovici, D., & Chen, C. C. (2000). Parametric process optimization to improve the accuracy of rapid prototyped stereolithography parts. *International Journal of Machine Tools and Manufacture, 40(3)*, 363–379. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(99\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(99)00068-1)

Anexos

Anexo 1 Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 1 para el uso en la impresora de 405nm.	69
Anexo 2 Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 3 para el uso en la impresora de 405nm.	69
Anexo 3 Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 4 para el uso en la impresora de 405nm.	70
Anexo 4 Probetas de caracterización formulación de resina calcinable "diseño 1" para el uso en la impresora de 385nm.	70
Anexo 5 Gráfico de análisis termogravimétrico, TGA, observado entre 5% y -5% de pérdida de masa.	71
Anexo 6 Flujo de trabajo laboratorio dental prueba de desempeño en el uso de colado metálico.	71
Anexo 7 Colado metálico resina comercial WhipMix	72
Anexo 8 Colado metálico resina comercial KeyCast.	72
Anexo 9 Flujo de trabajo laboratorio dental prueba de desempeño en el uso de inyección cerámica.	73
Anexo 10 Inyección cerámica resina comercial WhipMix.	73
Anexo 11 Inyección cerámica resina comercial KeyCast.	74

Anexo 1

Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 1 para el uso en la impresora de 405nm.

**Anexo 2**

Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 3 para el uso en la impresora de 405nm.

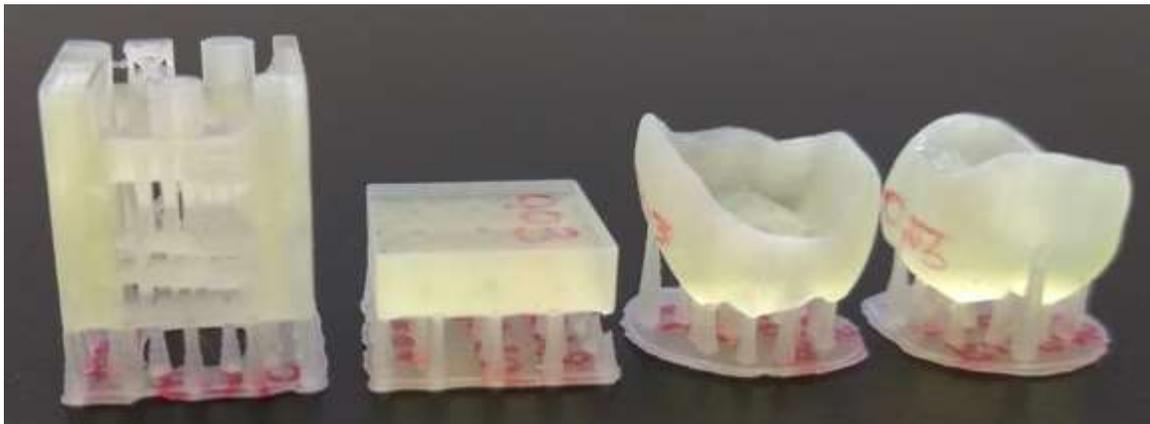


Anexo 3

Probetas de caracterización formulación de resina calcinable RC 4 para el uso en la impresora de 405nm.

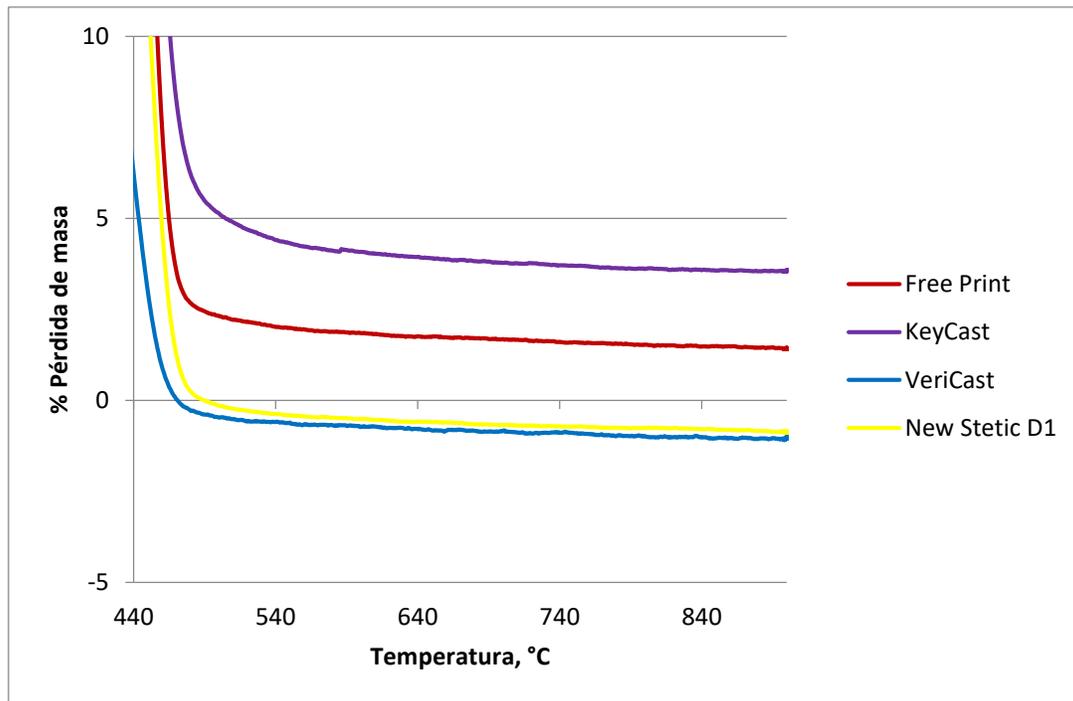
**Anexo 4**

Probetas de caracterización formulación de resina calcinable "diseño 1" para el uso en la impresora de 385nm.

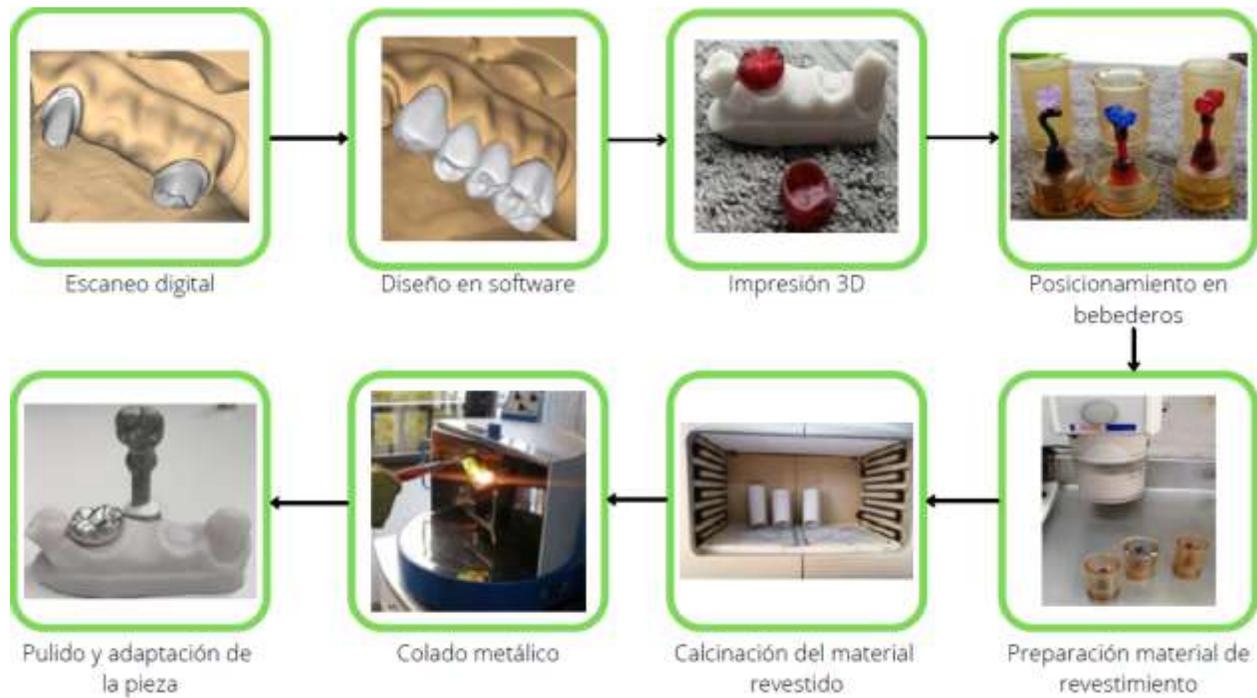


Anexo 5

Gráfico de análisis termogravimétrico, TGA, observado entre 5% y -5% de pérdida de masa.

**Anexo 6**

Flujo de trabajo laboratorio dental prueba de desempeño en el uso de colado metálico.



Anexo 7

Colado metálico resina comercial WhipMix

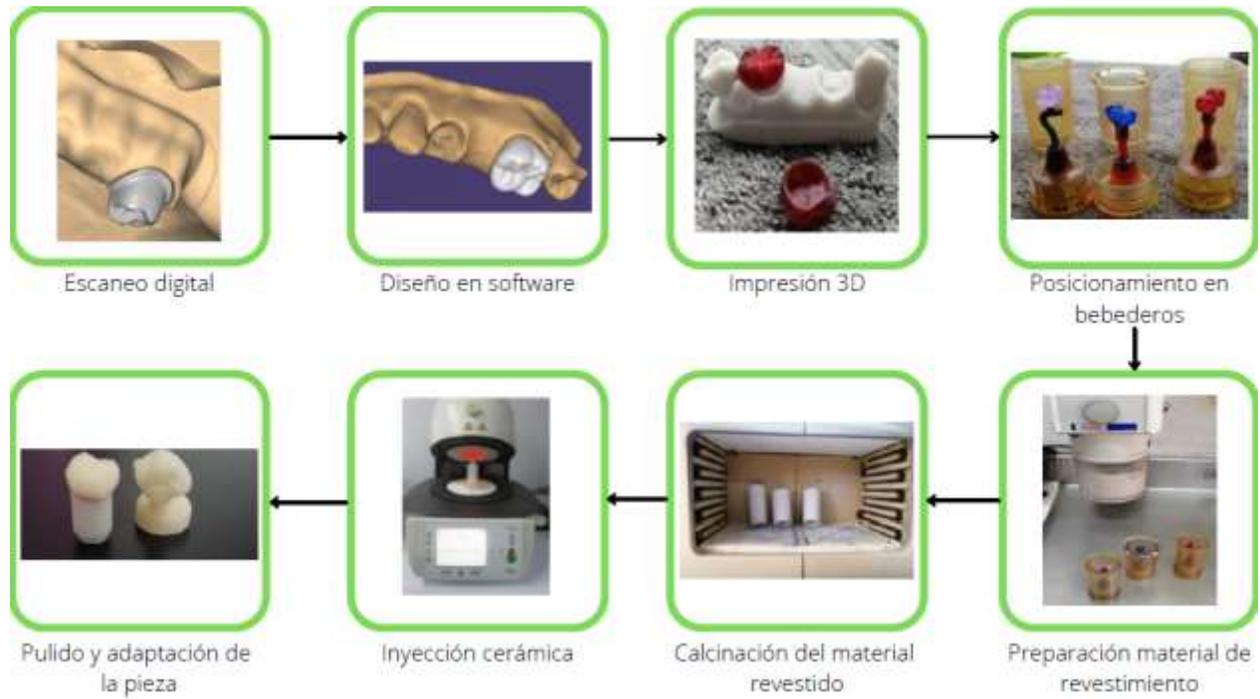
**Anexo 8**

Colado metálico resina comercial KeyCast.

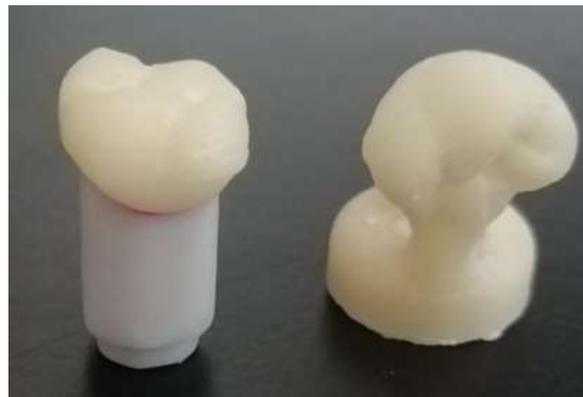


Anexo 9

Flujo de trabajo laboratorio dental prueba de desempeño en el uso de inyección cerámica.

**Anexo 10**

Inyección cerámica resina comercial WhipMix.



Anexo 11
Inyección cerámica resina comercial KeyCast.

