



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Biomedica

FABBRICAZIONE DI SCAFFOLD BIOATTIVI DI FOSFATO TRICALCICO (TCP) UTILIZZANDO LA TECNICA: DIGITAL
LIGHT PROCESSING (DLP)

MANUFACTURE OF BIOACTIVE TRICALCIUM PHOSPHATE SCAFFOLDING (TCP) USING THE DIGITAL LIGHT
PROCESSING TECHNIQUE (DLP)

Relatrice:

Alida Mazzoli

Tesi di Laurea di:

Elisabetta Di Domenico

Anno Accademico 2021/2022

*Alla mia famiglia,
in particolare, ai miei nonni Giuseppe e
Federico,
spero siate fieri di me.*

INDICE

INDICE.....	4
1 INTRODUZIONE (MOTIVAZIONE E OBIETTIVI).....	4
2 STATO DELL'ARTE.....	5
2.1 Struttura gerarchica dell'osso.....	5
2.2 Ingegneria del tessuto osseo	6
2.3 Scaffold per la rigenerazione ossea	7
2.4 La geometria come fattore di crescita dei tessuti.....	9
2.5 Digital Light Processing (DLP)	10
2.6 Trattamento termico	12
3 MATERIALI, METODI E PROGRAMMA DI LAVORO.....	13
3.1 Geometria delle barre.....	13
3.2 Elaborazione del composto ceramico	13
3.3 Processo di stampa	15
3.4 Pulizia e sinterizzazione	17
3.4.1 Pulizia post-impressione.....	17
3.4.2 Trattamento termico	17
3.5 Caratterizzazione microstrutturale	19
3.6 Caratterizzazione meccanica	20
4 RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE	20
4.1 Fabbricazione	20
4.2 Osservazione al microscopio ottico e dimensioni geometriche	22
4.3 Media delle dimensioni e densità	29
4.4 Caratterizzazione meccanica. Test di compressione uniassiale.	30
5. CONCLUSIONI.....	34
6 BIBLIOGRAFIA.....	35
7 RINGRAZIAMENTI.....	36

1 INTRODUZIONE (MOTIVAZIONE E OBIETTIVI)

L'opzione migliore per risolvere i problemi di fissazione degli impianti ortopedici permanenti e soddisfare la crescente domanda di materiali per la sostituzione del tessuto osseo è cercare di indurre le cellule del paziente a rigenerare il tessuto osseo danneggiato con un piccolo aiuto esterno, in un processo, noto come ingegneria tissutale.

Una fase fondamentale in questo processo è il materiale che dopo essere stato impiantato è destinato ad essere colonizzato dalle cellule ossee e infine riassorbito dal corpo, cioè il materiale funge da impalcatura (scaffold). Per consentire la penetrazione cellulare, così come la vascolarizzazione e la diffusione dei nutrienti verso l'interno, gli scaffold devono avere un'architettura dei pori simile a quella dell'osso, cioè la porosità deve essere interconnessa e con opportune dimensioni confrontabili con quelle degli osteoblasti. Tra i materiali più utilizzati per produrre questi substrati porosi ci sono materiali inorganici di composizione simile all'apatite ossea naturale, come fosfati di calcio, solfato di calcio e vari materiali.

Il Gruppo Specializzato di Materiali della UEx (GEMA) ha iniziato circa 15 anni fa a sviluppare questi scaffold ceramici utilizzando una tecnica di produzione additiva, lo stampaggio robotizzato (robocasting). Questa tecnica consente di costruire strato per strato strutture tridimensionali costituite da barre ceramiche mediante estrusione di sospensioni colloidali attraverso una punta estrusore che viene montata su un sistema a 3 assi motorizzati controllati da computer. Sebbene, rispetto alle tecniche di produzione convenzionali, lo stampaggio robotizzato presenti enormi vantaggi, poiché consente un controllo preciso delle dimensioni e della distribuzione spaziale dei pori, presenta anche alcune limitazioni legate, ad esempio, alle dimensioni e alla geometria delle barre.

Per superare questi limiti, un'altra tecnica di produzione additiva per la produzione di scaffold, Digital Light Processing (DLP), viene utilizzata presso GEMA. Questa tecnica permette di realizzare oggetti tridimensionali con qualsiasi forma desiderata, sia esterna che interna, utilizzando resine liquide fotosensibili e un proiettore a luce UV che proietta sequenzialmente sulla resina le immagini delle sezioni trasversali che compongono la struttura, producendo la polimerizzazione della resina nelle zone in cui la luce colpisce. Utilizzando una stampante Asiga Max Mini UV385, gli scaffold di fosfato tricalcico sono stati prodotti aggiungendo fino al 40% in peso di ceramica alla resina foto polimerizzabile.

Recentemente, per aumentare la capacità produttiva di GEMA, è stata acquisita una nuova apparecchiatura DLP, una stampante Anycubic photon mono SE, il cui prezzo è molto inferiore a quello della stampante Asiga. Si prevede che le prestazioni di questa stampante a basso costo saranno inferiori; quindi, l'obiettivo di questo TFG è quello di mettere a punto la stampante Anycubic, ottimizzando i parametri di stampa, per produrre scaffold di fosfato tricalcico utilizzando sospensioni con lo stesso contenuto ceramico di quelle utilizzate con la stampante Asiga. Inoltre, lo studio sarà completato con la caratterizzazione microstrutturale (osservazioni al microscopio ottico e determinazione della densità) e meccanica (prove di compressione uniassiale) degli scaffold fabbricati.

2 STATO DELL'ARTE

L'**ingegneria tissutale** è il settore terapeutico interdisciplinare che si pone l'obiettivo di soddisfare le esigenze mediche legate a tessuti e organi ricreandoli, ingegnerizzandoli o favorendone la riparazione (nel caso siano danneggiati, stimolando gli auto-meccanismi di riparazione dell'organismo); ristabilendo, ricreando o migliorando, quindi, le loro originarie funzioni biologiche. Gli scaffold 3D sono strutture in grado di supportare l'organizzazione cellulare e la vascolarizzazione, requisiti elementari per un approccio basato sull'ingegneria tissutale. Le strutture per applicazioni biologiche devono avere pori interconnessi per la diffusione e la rimozione di nutrienti essenziali, come ossigeno e rifiuti, nonché dimensioni dei pori adatte a ciascun tipo di cellula.

Oggi, l'idea di ricostruire organi e tessuti in laboratorio è sotto studio in tutto il mondo. Tuttavia, sebbene siano disponibili molti dispositivi protesici artificiali, solo pochi possono sostituire completamente le funzioni biologiche del corpo umano. Lo sviluppo di scaffold ossei sintetici come sostituti dell'innesto osseo fornisce supporto per la crescita cellulare e, inoltre, funge da sostituto meccanico e strutturale del tessuto originale. La rigenerazione della pelle dopo gravi lesioni come ferite necrotiche, croste, ustioni può essere difficile senza l'uso di scaffold. Le procedure generali di trattamento, tra cui l'impianto chirurgico e artificiale e la terapia farmacologica, sono insoddisfacenti nella maggior parte dei casi a causa del rigetto tissutale, del basso innesto, dei problemi immunologici, dei donatori limitati, ecc.

I polimeri sintetici e naturali sono stati ampiamente studiati come materiali potenziali per la fabbricazione di ponteggi porosi. Le opzioni sintetiche possono avere il vantaggio di correzione e biocompatibilità fisicamente regolabili; tuttavia, la stragrande maggioranza mostra una mancanza di proprietà antimicrobiche, che può portare a un'infezione nel sito di impianto. La scelta di un polimero naturale promuove la bioattività con la matrice extracellulare dei tessuti autoctoni (polimeri biodegradabili e biocompatibili nel corpo umano). I ponteggi polimerici biodegradabili fungono da modelli temporanei e presentano il tempo come la quarta dimensione per la rigenerazione dei tessuti.

2.1 Struttura gerarchica dell'osso

Un osso è una parte anatomica solida dei vertebrati. L'insieme delle ossa di un determinato animale costituisce il suo scheletro. È costituito da una matrice extracellulare molto dura e compatta, mineralizzata, e da un componente di cellule, tra cui abbondano gli osteociti. Per una migliore comprensione delle proprietà meccaniche dell'osso nel suo insieme, il comportamento di ciascuno dei componenti deve essere determinato individualmente al livello strutturale corrispondente e il suo coinvolgimento a livello globale. L'osso è organizzato in una complessa struttura gerarchica (Figura 2.1) che gli conferisce proprietà meccaniche molto particolari. Esistono due tipi di tessuto osseo in base alla porosità: osso corticale o compatto e osso trabecolare o spugnoso.

L'osso corticale o compatto è il tessuto che forma lo strato esterno delle ossa, caratterizzato dalla sua durezza, fragilità e alta densità. È formato da osteoni, strutture cilindriche all'interno delle quali si trovano nervi e vasi sanguigni. L'osso trabecolare o spugnoso è il tessuto che si trova nella parte interna, caratterizzato dalla sua elevata porosità. È formato da una rete di sottili estensioni ossee (trabecole), che sono orientate in modo che l'osso possa resistere alle forze di trazione e compressione [2].

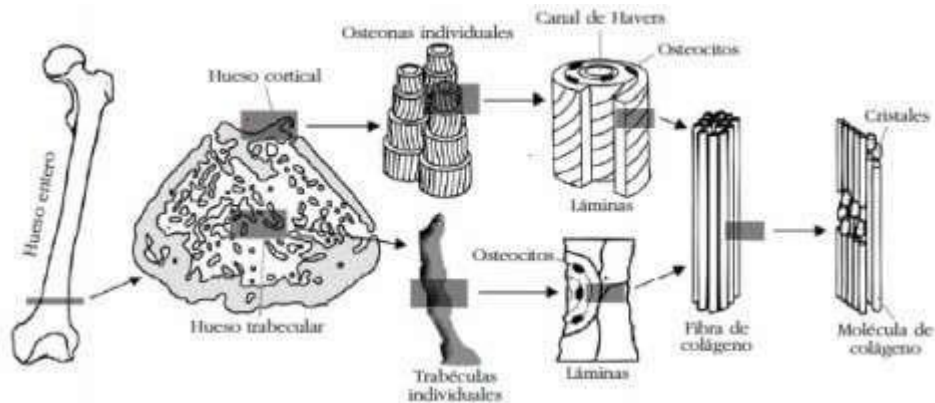


Figura 2.1. Struttura gerarchica dell'osso

2.2 Ingegneria del tessuto osseo

L'Ingegneria del Tessuto Osseo è quel settore interdisciplinare che applica i principi dell'ingegneria e delle scienze che studiano la vita per lo sviluppo di sistemi in grado di restituire, preservare e migliorare le funzioni tissutali; L'ingegneria tissutale ha principalmente il compito di offrire nel campo del recupero di organi e tessuti danneggiati un'alternativa all'utilizzo di protesi artificiali e trapianto d'organo. Questa scienza combina le conoscenze di quattro discipline:

- biologia;
- chimica;
- medicina;
- ingegneria.

Con il termine ingegneria tissutale si identificano procedure finalizzate alla rigenerazione dei tessuti corporei che prevedono la semina di cellule in un supporto idoneo (scaffold) seguita da colture in appositi bioreattori fino ad ottenere un nuovo tessuto da trapiantare nel paziente. Lo scaffold, realizzato con materiali biodegradabili o biorisorbibili, ha quindi un ruolo transitorio ma molto importante: deve infatti fornire supporto fisico per l'adesione e la crescita cellulare, ma, alla fine del processo, deve essere completamente riassorbito lasciando il posto al tessuto appena formato. Idealmente le cellule necessarie per la semina e la colonizzazione dello scaffold potrebbero essere fornite dal paziente in modo che il tessuto appena sviluppato, una volta impiantato, sia privo di reazione immunitaria di rigetto. In una prospettiva di tempo più lungo, le cellule di tipo staminale successivamente indotte a differenziarsi in vitro in un particolare fenotipo tissutale (osso, cartilagine, muscolo, ecc.) potrebbero essere utilizzate per la semina.

Secondo quanto detto in precedenza, la sfida dell'ingegneria del tessuto osseo è quella di progettare matrici tridimensionali in grado di imitare le proprietà naturali dell'osso, che forniscono un aiuto temporaneo per la rigenerazione dei tessuti e bilanciare la degradazione e la perdita di proprietà meccaniche con la crescita e la formazione dell'osso senza produrre reazioni immunologiche e consentendo un'adeguata crescita del tessuto naturale.

Quest'area di studio si basa principalmente sull'uso di tre elementi: una coltura cellulare, uno scaffold in cui cellule, vasi sanguigni e nervi possono proliferare e una serie di biomolecole che rendono possibile la loro proliferazione.

Per garantire che questi elementi possano crescere all'interno dello scaffold al fine di ospitare nuovo tessuto osseo sano che si collega con il tessuto circostante, ci deve essere una porosità interconnessa lungo l'intera struttura con una dimensione dei pori di almeno 100 μm [3], poiché solo con questa dimensione sarebbe possibile la colonizzazione cellulare per la formazione di osso mineralizzato. Inoltre, è fondamentale che queste strutture soddisfino una serie di requisiti di biocompatibilità (assenza di rigetto tra impianto e osso) e di osteoconduttività (legame che favorisce l'adesione e la proliferazione cellulare favorendo la coesione tra impianto e tessuto osseo).

È inoltre necessario che la matrice tridimensionale non scompaia fino a quando non c'è nuovo tessuto, per garantire l'adesione cellulare senza comprometterne la funzionalità, che deve avere proprietà meccaniche adeguate a sopportare i carichi a cui è sottoposto il tessuto a cui si sostituisce, consentendo all'osso di svolgere le sue funzioni senza rottura o mobilizzazione dell'impianto durante il processo di rigenerazione. La ricerca condotta finora nel campo della rigenerazione ossea ha dimostrato che gli scaffold ossei devono mantenere le loro proprietà meccaniche almeno per 1-3 mesi dopo l'impianto ed essere completamente riassorbiti dopo 12-18 mesi in modo che si verifichi la crescita del tessuto osseo e la rigenerazione dell'osso danneggiato [3].

La "rigenerazione tissutale" è quell'area dell'ingegneria tissutale che è orientata alla ricostruzione dei tessuti attraverso l'uso di strutture di supporto progettate costituite da materiali di nuova concezione. La medicina rigenerativa è un campo ampio che include l'ingegneria tissutale e l'auto-guarigione utilizzando i propri sistemi o l'aiuto di materiali biologici estranei per rigenerare cellule o tessuti. Sebbene l'ingegneria tissutale sia un sottocampo della medicina rigenerativa, questi due campi si concentrano su un obiettivo principale, che è la cura dei pazienti che soffrono di problemi tissutali. La medicina rigenerativa appartiene al campo delle scienze della salute che si concentra sulla sostituzione o la rigenerazione di cellule, tessuti o organi umani per ripristinare le normali funzioni.

Le strategie seguite dalla "rigenerazione tissutale" sono caratterizzate dalle seguenti fasi di sperimentazione:

- scelta delle cellule da impiantare: devono essere identificate, isolate e moltiplicate sufficientemente per la proliferazione in vivo;
- realizzazione di substrati (sistemi aperti, sistemi chiusi) su cui depositare colonie cellulari: progettazione di materiali, struttura e geometria;
- coltura in vitro: le cellule sono distribuite uniformemente nel substrato e lasciate crescere in un ambiente fisiologico simulato all'interno di un bioreattore;
- impianto in vivo: la struttura ingegnerizzata, caricata con cellule, viene posizionata nel sito di interesse per ottenere un'integrazione ottimale con i tessuti circostanti.

2.3 Scaffold per la rigenerazione ossea

La costruzione di un tessuto ingegnerizzato inizia con la progettazione e la costruzione di una struttura che supporti la crescita delle cellule che daranno origine al nuovo tessuto. Gli scaffold sono caratterizzati da una rete di pori interconnessi in cui le cellule impiantate devono interagire direttamente e formare nuovo tessuto che, una volta degradato il supporto artificiale, sia strutturalmente ben integrato. Lo scaffold è quindi una struttura portante in grado di guidare la riorganizzazione e la crescita cellulare. Le sue funzioni principali sono: definire e mantenere uno spazio tridimensionale adeguato che supporti il tessuto che deve essere rigenerato; facilitare la crescita del tessuto e l'inclusione delle cellule e l'incorporazione delle altre sostanze biologiche in esso incorporate.

Lo scaffold deve avere alcune caratteristiche essenziali per essere utilizzabile in applicazioni di ingegneria tissutale [4]:

1. Biocompatibilità

Non tossicità combinata con la capacità di interagire con la risposta immunitaria del corpo prevenendo il rigetto, mitigando la reazione infiammatoria o l'incapsulamento. È determinato da due tipi di compatibilità: superficiale e strutturale. Dovrebbe anche far fronte alla risposta immunitaria del corpo promuovendo i meccanismi di crescita e sviluppo delle cellule dei tessuti; In questo senso parliamo anche di bioattività.

2. Biodegradabilità e bioassorbibilità

Il tempo di degradazione dei materiali che compongono lo scaffold deve essere strettamente coordinato con quello della formazione del nuovo tessuto: una degradazione troppo rapida della matrice non consente la formazione di un tessuto completo e robusto. Tempi troppo lunghi, invece, inducono la formazione di tessuto attorno all'impalcatura in modo imperfetto o incompleto.

3. Macro e microstruttura

Uno scaffold tridimensionale temporaneo che imita le funzioni fisiologiche della matrice extracellulare originale (ECM) è fondamentale per preservare la capacità delle cellule di rappresentare i loro fenotipi differenziati originali. Un modello ottimale di scaffold dovrebbe promuovere la proliferazione cellulare e la produzione di una matrice cellulare-specifica che dovrebbe sostituire il ruolo di supporto dello scaffold dopo la degradazione dello stesso.

4. Dimensioni dei pori

Lo scaffold deve essere altamente poroso, con pori aperti e interconnessi, per consentire la diffusione, la penetrazione delle cellule, la loro adesione e proliferazione. Inoltre, la porosità dovrebbe essere sufficiente per la diffusione dei nutrienti e la rimozione delle scorie. La diversa natura dell'architettura tissutale richiede diversi microambienti per la loro rigenerazione; Ciò richiede l'uso di scaffold con dimensione ottimale dei pori: tessuto osseo: 200-400 μm ; pelle: 20-150 μm ; fegato 45-150 μm .

5. Proprietà meccaniche

Resistenza e stabilità meccanica sufficienti per resistere all'impianto e alle condizioni di carico tipiche delle sollecitazioni presenti nei tessuti in vivo. Proprietà meccaniche idonee ad offrire al tessuto "appena rigenerato" un "ambiente" con il giusto livello di sollecitazione. La degradazione deve essere opportunamente regolata in modo da mantenere un'integrità strutturale sufficiente affinché il tessuto appena formato sostituisca la funzione portante che aveva la matrice 3D.

6. Chimica delle superfici

Gli alti rapporti tra la superficie interna e il volume degli scaffold sono essenziali per accogliere il gran numero di cellule necessarie per sostituire o riparare tessuti o organi. La morfologia e la funzionalità chimica della superficie (material dependent) di quest'ultima sono due importanti fattori che influenzano l'adesione delle cellule, la loro migrazione e segnalazione intracellulare in vitro, sia il reclutamento cellulare e la guarigione dell'interfaccia tessuto-scaffold in vivo.

7. Sterilizzazione

Il materiale deve essere sterilizzabile, cioè resistere senza degradarsi ai processi di sterilizzazione a cui deve essere sottoposto ogni dispositivo da utilizzare in ambito clinico.

Utilizzo del fosfato tricalcico (TCP)

Il fosfato tricalcico (TCP) viene utilizzato per la costruzione di scaffold biodegradabili quando si trova nello stato β , cioè nel suo stato stazionario a temperatura ambiente. Il fosfato β -tricalcico (β -TCP) è uno dei sostituti ossei sintetici più utilizzati e potenti. Non è solo osteo-conduttore, ma anche osteo-induttivo. Queste proprietà, combinate con il loro riassorbimento cellulo-mediato, consentono la completa rigenerazione dei difetti ossei. La famiglia dei fosfati di calcio come innesti ossei ha le proprietà osteo-integrative e osteo-conduttive ideali. L'osteointegrazione è dovuta alla precipitazione di ioni calcio e fosfato derivati dal materiale e dall'osso e alla formazione di uno strato di apatite naturale. Come sostituti ossei hanno una buona biocompatibilità e mancano di tossicità e attività antigenica, analogamente alla componente minerale dell'osso (Figura 2.2). Il fosfato tricalcico beta (β -TCP) è uno dei primi composti del fosfato di calcio utilizzati come sostituti ossei. È disponibile in forme porose e solide, come granuli e blocchi.

Il β -TCP poroso ha resistenza alla compressione e tensione simili a quelle dell'osso spugnoso. D'altra parte, è debole contro le forze di trazione e taglio, ma è più resistente alla forza di compressione.



Figura 2.2. Caratteristiche degli scaffold per la rigenerazione ossea

2.4 La geometria come fattore di crescita dei tessuti

Al fine di garantire il controllo delle proprietà meccaniche del metallo cellulare (figura 2.2), generando le caratteristiche strutturali in base alle specifiche esigenze della sua applicazione nell'ingegneria tissutale e preservando la risposta cellulare nei processi di rigenerazione ossea, si è deciso di creare una geometria regolare uniforme che può essere utilizzata come cella di base in una struttura a ripetizione multipla. Per fare questo, sono stati rivisti i poliedri le cui facce sono composte da poligoni regolari che vengono chiamati solidi archimedeei, dove diverse forme geometriche planari si combinano per creare elementi composti tridimensionali con bordi della stessa lunghezza.

In questo modo, si intende trovare una geometria che conservi un'adeguata proporzione tra le aree che formano le loro facce e che, organizzando varie copie dei solidi in direzioni uniformi e ordinate in uno spazio tridimensionale, non vengano generati spazi vuoti che formano geometrie incontrollate.

Da questa selezione, è stato avviato il processo di modellazione tridimensionale per stabilire la disposizione delle celle all'interno di una struttura ordinata e identificare la configurazione risultante dei pori.

Come caratteristica principale nella spugna, la dimensione dei pori selezionata era compresa tra 600 μm e 1500 μm , assumendo la combinazione proporzionale stabilita nel poliedro selezionato per configurare la cella unitaria, tenendo conto degli studi che riportano un alto potenziale di vascolarizzazione in dimensioni dei pori superiori a 300 μm . Gli scaffold altamente porosi favoriscono la vascolarizzazione e il supporto nutritivo delle matrici, che per consentire una corretta e accelerata vascolarizzazione delle cellule negli impianti ossei, vengono creati con dimensioni dei pori superiori a 500 μm .

La porosità nella struttura della cella è il risultato delle caratteristiche definite per la cella unitaria e determina il numero di spazi vuoti nel modello 3D. A causa della sua rilevanza per la misurazione delle proprietà meccaniche negli scaffold, questo aspetto è stato controllato e valutato alla luce di studi precedenti.

La percentuale di porosità è stata determinata dalla differenza tra: il volume calcolato del cilindro, che fa parte della configurazione esterna, e il volume della maglia risultante dalla generazione delle colonne sugli spigoli della cella di base. Osservando una morfologia simile a quella dell'osso si è stabilita una porosità entro una percentuale compresa tra (50% – 90%), in un ambiente normale.

2.5 Digital Light Processing (DLP)

L'elaborazione digitale della luce (DLP), come altre tecniche di AM (additive manufacturing), ci consente di creare oggetti tridimensionali di qualsiasi forma e struttura, sia esterna che interna, da un modello virtuale. La tecnologia Digital Light Processing (DLP) è un chipset basato su una tecnologia ottica microelettromeccanica che utilizza un dispositivo a microspecchio digitale. Il processo funziona con un proiettore. Questo proiettore polimerizza una resina fotopolimerica, uno strato alla volta, polimerizzando le aree selezionate per solidificare secondo il modello CAD, caricato nella workstation della stampante 3D e lasciando le aree circostanti non polimerizzate.

Una volta completato uno strato, il pezzo viene sollevato di uno strato e il processo viene ripetuto. Inoltre, DLP è una variante della produzione additiva e della stereolitografia (SLA). La più grande differenza tra DLP e SLA è che mentre DLP utilizza un proiettore, SLA utilizza invece un laser UV per polimerizzare la resina. Durante la stampa, la parte viene ancora estratta dalla resina strato per strato, ma con DLP l'intero strato può essere creato in un'unica proiezione di immagini digitali, mentre con SLA il laser UV deve scansionare l'area selezionata per tracciarla. Ciò significa che l'elaborazione della luce digitale è più veloce della stereolitografia nella maggior parte dei casi. Inoltre, le stampanti DLP hanno generalmente anche un serbatoio resina meno profondo, quindi viene sprecata meno resina.

Tuttavia, i due processi sono molto simili: utilizzano le stesse e hanno applicazioni simili [5].

Vantaggi di DLP:

- Disegni molto complessi: più accurati di SLA
- Veloce: quasi sempre più veloce della stampa SLA
- Costi di gestione inferiori rispetto allo SLA, poiché in genere utilizza un serbatoio resina meno profondo, riducendo gli sprechi.

Per comprendere correttamente la DLP, dobbiamo ricordare che questa è una variazione del suo predecessore, SLA o stereolitografia. La differenza tra i due è che mentre la SLA utilizza un laser UV, l'apparecchiatura DLP funziona come un proiettore di luce UV (Figura 2.3) che in sequenza, durante il processo di produzione, proietta diverse immagini delle sezioni trasversali che compongono la struttura. D'altra parte, lo schermo di un proiettore DLP mostra un'immagine di uno strato contemporaneamente, quindi tutti i punti del livello possono essere polimerizzati contemporaneamente. In questo modo, la velocità di stampa aumenta rispetto allo SLA, in quanto richiede meno tempo per polimerizzare un singolo strato.

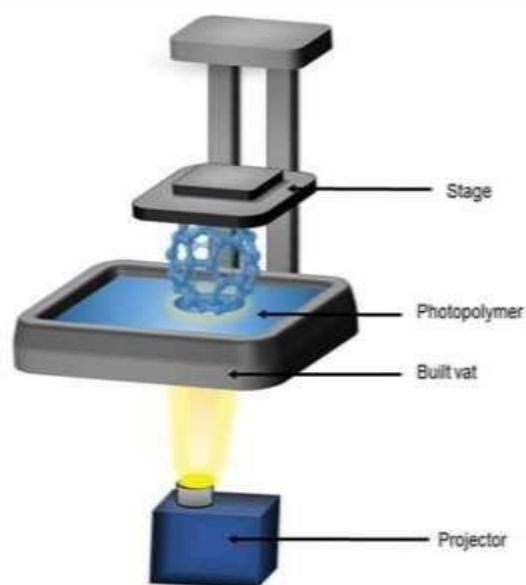


Figura 2.3. Schema del processo di fabbricazione mediante Digital Light Processing

La produzione di parti mediante Direct Light Processing è possibile grazie alla reticolazione che induce una luce UV nella resina foto polimerizzabile. Per creare la sospensione che consente la stampa è necessario aggiungere un componente ceramico alla resina, in modo che venga creata una sospensione o un impasto con entrambi i componenti. L'ottenimento dei pezzi è possibile grazie alla polimerizzazione della componente organica che si produce quando la luce colpisce la sospensione, mentre le particelle ceramiche rimangono inattive all'esposizione. La sospensione deve mantenere una viscosità simile a quella della resina acrilica per garantire il flusso della stessa durante il processo di fabbricazione e ottenere risoluzioni di fabbricazione ottimali, che limitano il contenuto di polvere della stessa. Ma in più, nel processo di stampa la concentrazione della ceramica influenza anche le contrazioni subite dalle strutture quando sottoposte ad un successivo trattamento termico, necessario per ottenere i pezzi finali. Ecco perché è necessario ottenere un rapporto ottimale tra questi due parametri, poiché questa contrazione sarà minore quanto maggiore sarà la concentrazione di polvere.

Un fattore molto importante nella stampa è l'indice di rifrazione del materiale, poiché la componente inorganica interferisce con l'irradiazione del polimero producendo diffusione della luce e diminuendo la risoluzione. Pertanto, per ottenere buoni risultati nella stampa l'indice di rifrazione

della resina e della polvere utilizzati deve essere simile, tenendo conto che con la ceramica traslucida i risultati di stampa sono più favorevoli. Tuttavia, è stato dimostrato che è possibile produrre da strutture dense con forma esterna molto semplice a parti con architetture di pori complesse in modo soddisfacente utilizzando tecniche di produzione additiva basate sulla litografia (SLA / DLP), utilizzando componenti ceramici di diversa natura.

2.6 Trattamento termico

La sinterizzazione è un trattamento termico che provoca la coesione dei granuli in polvere al fine di ottenere un solido con caratteristiche fisico-meccaniche prestabilite [6]. Il processo viene effettuato preparando un pezzo compatto, cioè ottenuto per compressione a freddo, di polveri ceramiche o non ceramiche che viene poi riscaldato ad una certa temperatura in forni a temperatura controllata. Le particelle di polvere, che costituiscono una saldatura compatta tra le particelle stesse e la massa interna, acquisiscono una particolare resistenza meccanica, per questo motivo, vi è una diminuzione della massa e una diminuzione del volume.

A questo punto è facile intuire che c'è anche una diminuzione della densità. La trasformazione di una polvere libera in un solido viene effettuata attraverso tre fasi principali.

Fase 1: Le particelle di polvere vengono compresse all'interno di uno stampo in cui i contatti tra le particelle adiacenti sono, al massimo, a forma di ponte.

Fase 2: Dopo un determinato periodo di tempo, le particelle di polvere si uniscono tra loro formando piccole aree completamente saldate. Durante questa fase, le dimensioni del compatto sono significativamente ridotte e la sua resistenza meccanica aumenta in proporzione all'aumento delle zone di contatto.

Fase 3: la coesione delle particelle progredisce con la formazione di pori chiusi o isolati; Il compatto è ridotto in modo meno significativo rispetto alla fase 2 della sinterizzazione. I pori isolati iniziano a scaldarsi e il volume totale occupato diminuisce.

Ottenendo così il processo di sinterizzazione, si può dire che quest'ultimo è il trattamento termico di una polvere compatta o metallo o ceramica ad una temperatura inferiore a quella della fusione della miscela, per aumentare la resistenza meccanica del pezzo, poiché la dimensione del grano è stata aumentata. Nella produzione ceramica, questo trattamento termico trasforma un prodotto in polvere in un compatto. La sinterizzazione è ampiamente utilizzata per produrre forme ceramiche di allumina e metalliche. Nella sinterizzazione, le particelle sono unite (fuse) per diffusione atomica allo stato solido a temperature molto elevate, ma al di sotto del punto di fusione o vetrificazione del composto da sinterizzare. Nel processo, la diffusione atomica avviene tra le superfici di contatto delle particelle, rendendole chimicamente legate.

I vantaggi della sinterizzazione sono:

- ottenere parti a temperature relativamente basse (risparmio energetico),
- permette di ottenere i pezzi direttamente con la loro forma finale (processo veloce),
- il materiale è completamente utilizzato, senza generare rifiuti, come trucioli o polvere (risparmio di materie prime e prodotti).

3 MATERIALI, METODI E PROGRAMMA DI LAVORO

Come spiegato nel Capitolo 1, lo scopo di questo lavoro è quello di verificare se sia possibile produrre, tramite l'elaborazione digitale della luce (DLP) e utilizzando una stampante a basso costo (Anycubic), ponteggi per la rigenerazione ossea del fosfato tricalcico come quelli prodotti in precedenza nel GEMA con una stampante di fascia alta (Asiga). Pertanto, l'obiettivo è quello di stampare scaffold con una geometria pari a quella utilizzata nello studio effettuato da C. Paredes et al. [7], utilizzando sospensioni (resina foto polimerizzabile / TCP) realizzate dalla ricetta sviluppata da questi autori. Una volta stampato, lo scaffold verrà sinterizzato. Per caratterizzare lo scaffold prima e dopo la sinterizzazione, le osservazioni saranno effettuate mediante microscopia ottica e misure di densità.

Inoltre, per completare questo studio, alcuni dei campioni fabbricati saranno sottoposti a prove di compressione uniassiale. Questo capitolo descrive in dettaglio il processo di produzione del ponteggio, descrivendo i materiali e le attrezzature utilizzate. Le varie sezioni descrivono nel dettaglio la lavorazione della sospensione ceramica utilizzata per la stampa e il processo di stampa. Vengono inoltre descritte le tecniche utilizzate per la caratterizzazione macro-strutturale e meccanica dei pezzi risultanti dalla fabbricazione.

3.1 Geometria delle barre

Come mostrato in Figura 3.1, gli scaffold sono costituiti da barre ortogonali interpenetrate che si intersecano in modo simile a un sistema di assi cartesiani.

In questo lavoro sono state progettate, realizzate e caratterizzate strutture costituite da barre circolari a sezione trasversale. Nel modello è stata utilizzata una distanza dal centro al centro delle barre dello stesso strato pari a 2 volte il diametro della barra. A causa della simmetria cubica, il diametro delle barre e la dimensione dei macro-pori della struttura sono uguali in tutte e tre le direzioni.

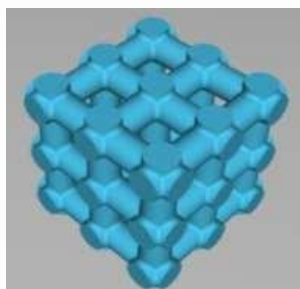


Figura 3.1 Modello della geometria cubiche

Utilizzando il software CAD (Creo Parametric 6.0, PTC Corporation) sono state progettate strutture costituite da tre barre nelle tre direzioni dello spazio.

3.2 Elaborazione del composto ceramico

Il composto utilizzato per stampare l'impalcatura è stato realizzato introducendo particelle TCP in una resina foto polimerizzabile con un contenuto ceramico del 40% nel volume totale del composto. Per fare ciò, sia le particelle TCP che la resina devono essere trattate prima della miscelazione. Da un lato, il fosfato tricalcico (Whitlockite OD, Plasma Biotol Limited) viene miscelato sotto forma di polveri, di dimensione media delle particelle di 2,98 μm in una quantità pari a 79,92 grammi, con

acido oleico (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) in una quantità pari a 0,08 grammi, quest'ultima sostanza viene aggiunta per prevenire la sedimentazione della polvere ceramica. La densità finale del composto è di 1,13 g/ml. Vengono invece miscelate una resina foto trattabile (FTD Standard Blend 3D Printing resine, Fun To Do, Alkmaar, Netherlands), in quantità pari a 7 grammi, e canfora (Canfora, Sigma- Aldrich Chemie GmbH), in quantità pari a 3 grammi; la densità totale del composto è di 3,07 g/ml.

Al termine di questa prima fase si ottengono due composti, uno solido (Figura 3.2) e uno liquido (Figura 3.3). Successivamente, il trifosfato di calcio (TCP) combinato con acido oleico (materiale solido) e la resina foto trattabile attaccata alla canfora (materiale liquido) vengono miscelati, utilizzando il miscelatore (THINKY ARE-250), per 5 minuti a 2000 giri al minuto, al fine di ottenere una sospensione omogenea (Figura 3.4), con una texture adatta alla stampa.



Figura 3.2 Fosfato tricalcico (TCP)



Figura 3.3 Resina foto curabile (FTD)



Figura 3.4 Materiale finale

3.3 Processo di stampa

Per la stampa di scaffold utilizzati per la rigenerazione ossea, è stata utilizzata la stampante 3D anycubic photon mono SE – resina (Figura 3.5), questa consiste in un "contenitore" chiamato bagno, all'interno del quale si trova la sospensione che viene utilizzata per la stampa, in questo caso si parla di fosfato tricalcico (TCP) e di una lastra di stampa, che viene ricoperta da un sottile strato di fosfato tricalcico (TCP) fatto "asciugare" all'interno di un forno UV.

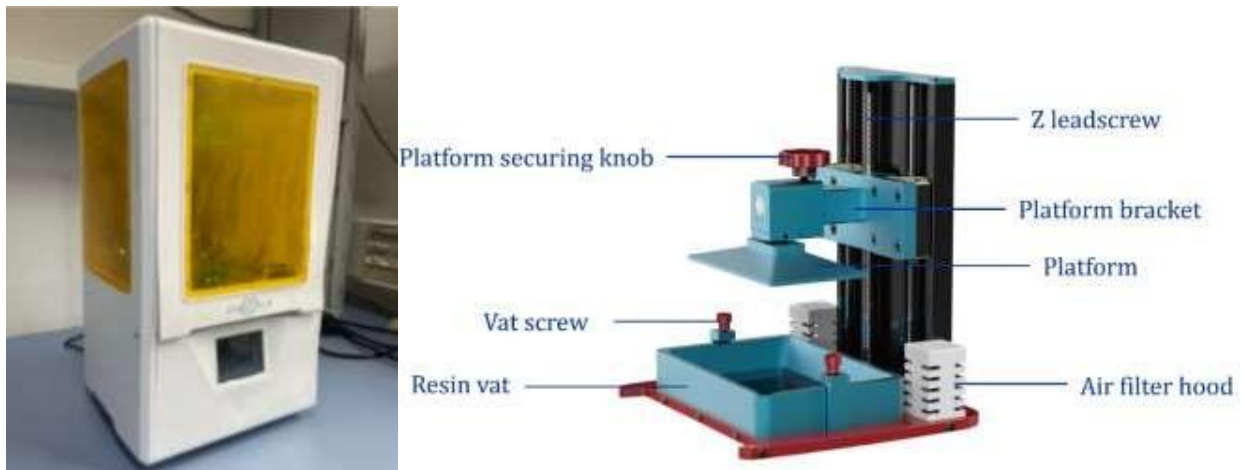


Figura 3.5 Stampante commerciale 3D anycubic photon mono SE

Il funzionamento della stampante è molto semplice: utilizzando un software di modellazione 3D, viene creato un modello digitale della struttura riconoscibile dall'apparecchiatura in formato STL. La parte importata viene divisa in strati trasversalmente lungo la direzione z, un processo chiamato sezionamento (slicing).

Quando inizia la produzione, la prima cosa che viene fatta è fornire all'apparecchiatura informazioni sulla posizione della lastra di stampa rispetto al bagno di stampa o VAT, che conterrà la sospensione, cioè impostare la posizione di riferimento (impostazione zero). Una volta impostato il riferimento, il file STL viene caricato e la disposizione sulla lastra di stampa viene fissata nel modo ritenuto più appropriato, potendo stampare più scaffold contemporaneamente (Figura 3.6). Dopo aver avvicinato la lastra di stampa al fondo del bagno, la resina polimerica liquida (in questo studio caricata con particelle di fosfato tricalcico o TCP), che si trova nel bagno, viene esposta alla luce emessa da un proiettore DLP (Digital Light Processing) in condizioni di illuminazione sicure. In questa apparecchiatura, la lunghezza d'onda della luce utilizzata è di 405 nm.

Un'immagine del modello 3D di uno strato viene proiettata sul polimero liquido e il polimero esposto alla luce si indurisce, in modo che il primo strato sia stato stampato sulla lastra di stampa. La lastra di stampa si sposta quindi nella direzione Z in quantità sufficiente in modo che la sospensione occupi nuovamente lo spazio tra lo strato depositato sulla lastra e il fondo del bagno e, successivamente, la lastra si abbassa per essere nuovamente posizionata alla distanza appropriata per stampare il secondo strato. Questo processo continua strato dopo strato fino al completamento del modello 3D. L'altezza dello strato corrisponde alla precisione di stampa selezionata, che a sua volta corrisponde alla profondità di polimerizzazione della luce.

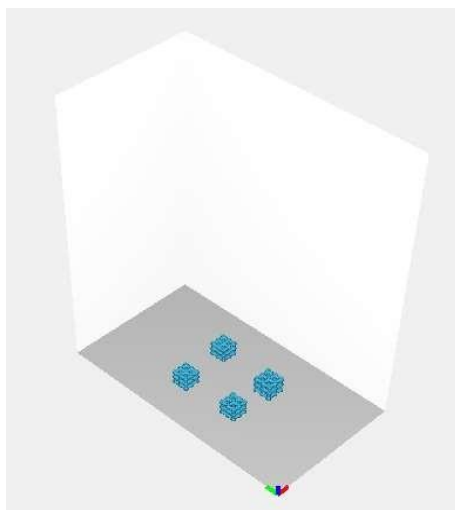


Figura 3.6 Disposizione virtuale

Prima di iniziare la stampa, è necessario specificare l'altezza dello strato e il tempo di esposizione alla luce. Il tempo di esposizione è un parametro molto importante, poiché deve essere sufficiente a polimerizzare lo strato nella sua interezza ma senza polimerizzare la resina in aree esterne al modello a causa della sovraesposizione. Sulla stampante utilizzata, il software consente di specificare il valore dei seguenti parametri di stampa (Figura 3.7):

Spessore dello strato (layer thickness): secondo il manuale di istruzioni della stampante, la gamma di spessori consentiti è compresa tra 0,01 e 0,2 mm, sebbene raccomandino di utilizzare uno spessore dello strato di 0,05 mm.

Tempo di esposizione normale (normal exposure time): il tempo di esposizione per polimerizzare lo strato dipende dallo spessore dello strato, dalla complessità del modello da stampare e dalla sospensione utilizzata. Il produttore suggerisce di utilizzare tempi di esposizione compresi tra 6 e 20 secondi.

Tempo di spegnimento (off time): il tempo di attesa, tra strato e strato, consigliato è compreso tra 3 e 6 secondi.

Tempo di esposizione dal basso (bottom exposure time): è il tempo di esposizione che verrà utilizzato per polimerizzare i primi strati. Più è lungo, meglio i campioni saranno fissati alla lastra di stampa. Si consiglia di utilizzare un tempo di esposizione compreso tra 30 e 80 secondi.

Strati inferiori (bottom layers): è il numero di strati iniziali per i quali verrà utilizzato "Tempo di esposizione inferiore". Si consiglia di applicare tale tempo tra 3 e 6 strati.

Distanza di sollevamento Z (Z lift distance): è la distanza nella direzione Z in cui la lastra di stampa si muoverà una volta che uno strato è indurito, per consentire alla sospensione di penetrare nuovamente nello spazio tra il campione da stampare e la superficie del bagno di stampa.

Velocità di sollevamento Z (Z lift speed): è la velocità alla quale la lastra di stampa si muove fino a raggiungere il valore di "Distanza di sollevamento Z". Si consiglia di utilizzare un valore pari a 3 mm/s.
Velocità di ritrazione Z (Z retract speed): è la velocità alla quale la lastra di stampa verrà abbassata nella posizione in cui si verificherà la polimerizzazione dello strato successivo. Si consiglia di utilizzare un valore pari a 3 mm/s.

In questo lavoro sono stati utilizzati spessori di strato di 10 e 25 micron, un tempo di esposizione per i primi 3 strati di 110 secondi e tempi di esposizione per il resto degli strati della struttura tra 2

e 7 secondi. Dopo la polimerizzazione di uno strato, è stato impostato un offset della lastra di stampa di 20 mm a una velocità di 3 mm/s e una velocità di ritorno alla nuova posizione di stampa di 3 mm/s.

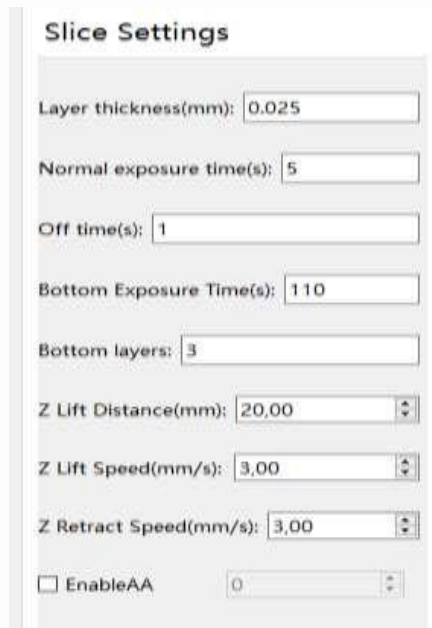


Figura 3.7 Configurazione di impressione

Una volta impostate le dimensioni dello strato e il tempo di esposizione, il file STL viene inviato alla stampante. Il bagno è riempito con la sospensione in ceramica che è stata precedentemente preparata e inizia la stampa. Una volta terminato, i campioni vengono rimossi dalla lastra di stampa utilizzando una spatola.

3.4 Pulizia e sinterizzazione

Di seguito sono riportati i diversi trattamenti a cui è stato sottoposto lo scaffold per ottenere le proprietà desiderate.

3.4.1 PULIZIA POST-IMPRESSIONE

In primo luogo, le parti vengono immerse in un bagno di isopropanolo e gli ultrasuoni vengono utilizzati per almeno 5 minuti per rimuovere la resina non polimerizzata. Successivamente, i residui dell'isopropanolo vengono rimossi applicando aria compressa su tutti i lati dell'impalcatura.

3.4.2 TRATTAMENTO TERMICO

Una volta pulito, all'interno dello scaffold è ancora presente la resina, in cui sono incorporate le particelle TCP. Pertanto, il prossimo passo sarà quello di rimuovere la resina mediante trattamento termico. Una volta rimossa, gli scaffold sono costituiti solo dalle particelle TCP, ma sono "verdi", cioè non ci sono forze chimiche tra le particelle e quindi non hanno alcuna integrità meccanica. Pertanto, è necessario sottoporli a un trattamento termico noto come sinterizzazione, durante il quale le particelle sono legate chimicamente e la densità del materiale aumenta. Di seguito viene descritto come è stato eseguito il trattamento termico (temperature, tempi, velocità di riscaldamento e raffreddamento, ecc.).

Il forno in cui viene effettuato il trattamento termico, (figura 3.8) è un forno a movimento Lenton convenzionale (Parsons Lane, Hope, Regno Unito). Il trattamento termico di parti realizzate a partire da sospensioni di resine fotosensibili a cui vengono aggiunte particelle ceramiche è un processo

lento e complesso, che consiste, come detto, essenzialmente in due fasi, una in cui viene eliminata la resina responsabile dell'integrità strutturale dello scaffold (de-binding in inglese) e una seconda in cui il composto ceramico viene sinterizzato.



Figura 3.8 Forno TERMOLAB (mod: 10A6131D Forno elettrico, Lda)

Il trattamento termico applicato (figura 3.9) inizia con un primo segmento che è una rampa che parte da una temperatura di 0 °C a una temperatura di 300 °C ad una velocità di riscaldamento di 0,5 °C/min. Dopo aver mantenuto quella temperatura per 60 minuti, una nuova rampa di riscaldamento viene eseguita alla stessa velocità fino a raggiungere i 390 °C, una temperatura che mantiene per 120 minuti. Viene quindi riscaldato fino a 1200 °C ad una velocità di riscaldamento di 3°C/min. La temperatura viene mantenuta costante per 120 minuti e poi lasciata raffreddare liberamente a temperatura ambiente all'interno del forno.

RAMPA DI SINTERIZZAZIONE

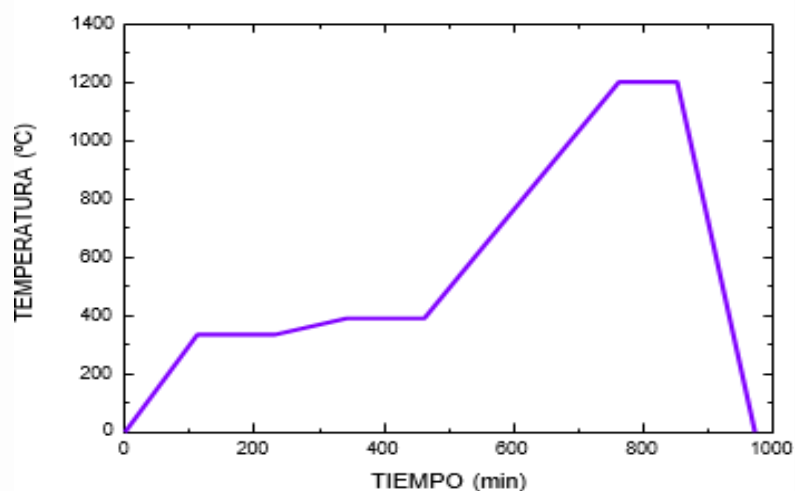


Figura 3.9 Trattamento termico utilizzato per la sinterizzazione del β -TCP

3.5 Caratterizzazione microstrutturale

Gli scaffold sinterizzati e no, sono stati osservati utilizzando un microscopio ottico (Dino-Lite Edge AM7915MZT) per verificarne la qualità. Sono state effettuate anche micrografie ottiche sulle quali sono state misurate le dimensioni dei diametri delle barre e dei pori. La figura 3.10 comprende micrografie ottiche di uno scaffold non sinterizzato di 6 mm di bordo stampato con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione normale di 6,5 s, per mostrare come queste misurazioni sono state effettuate sulla faccia superiore, stampata come ultima, (Figure 3.10.a e b) e su una faccia laterale del ponteggio (figure 3.10.c e d). In tutti i casi, due dimensioni sono state misurate perpendicolarmente l'una all'altra. Nel caso della faccia superiore, entrambe le dimensioni sono incluse nel piano di stampa (direzioni X e Y) e nel caso della faccia laterale una delle due dimensioni è perpendicolare al piano di stampa (direzione Z) e l'altra è parallela al piano di stampa (direzione X o Y).

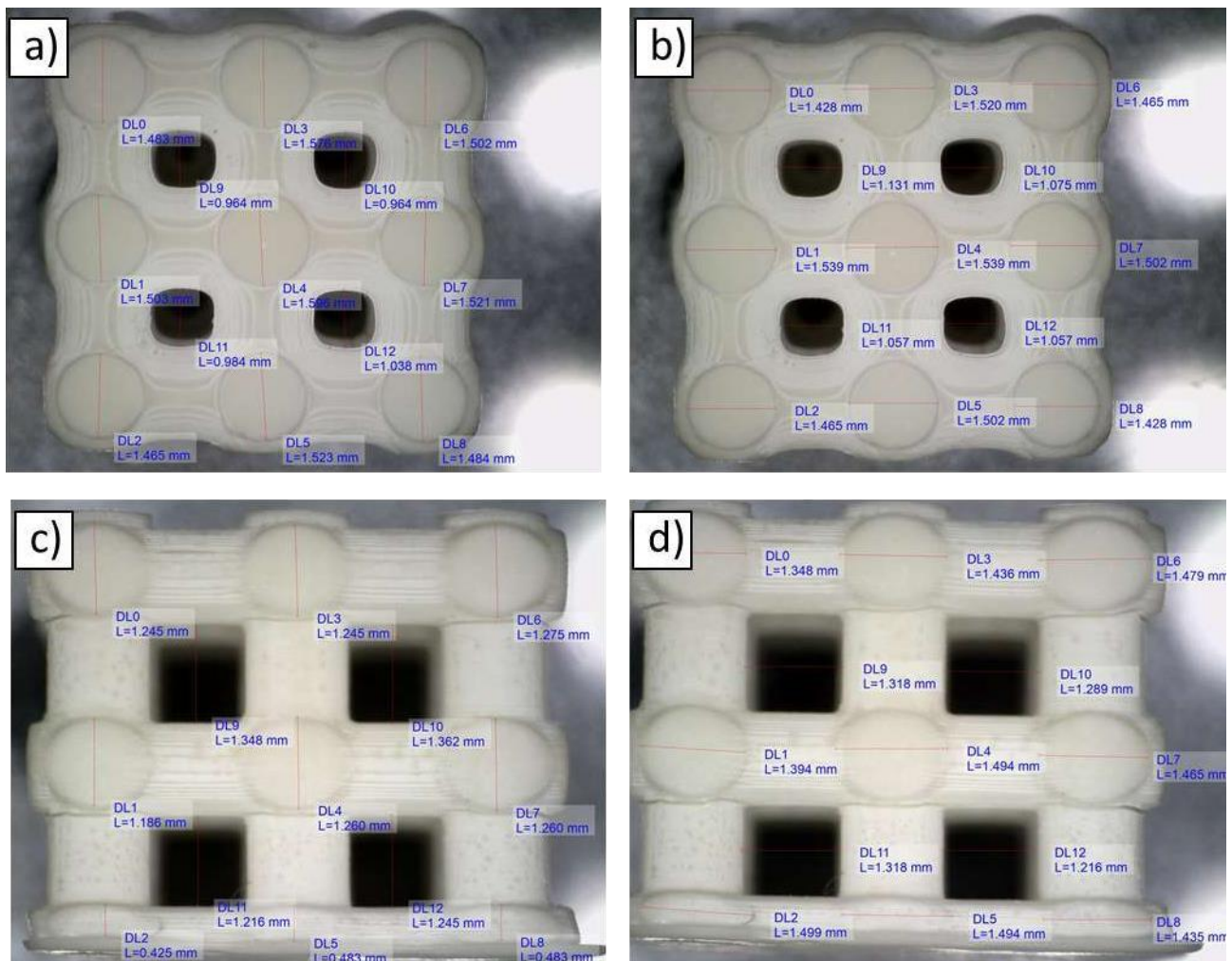


Figura 3.10. Micrografie ottiche che illustrano il processo di misurazione di barre e pori in un ponteggio in verde di 6 mm di bordo stampato utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione normale di 6,5 s. Le figure 3.10.a e b mostrano la faccia superiore del ponteggio (ultima ad essere stampata) e le figure 3.10.c e d mostrano una delle facce laterali del ponteggio

Durante la sinterizzazione, a seguito della rimozione della materia organica e della successiva densificazione, le strutture subiscono una contrazione. Per quantificare tale contrazione, va misurata la dimensione degli scaffold prima e dopo la sinterizzazione. Il volume è stato calcolato dalle dimensioni (altezza, spessore e larghezza) del ponteggio determinate utilizzando un calibro.

Inoltre, la massa dello scaffold è stata determinata utilizzando è stata misurata su una scala di precisione. Conoscendo questi valori e usando l'equazione 3.1, è possibile ottenere il valore di densità, sia in verde che sinterizzato.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

3.6 Caratterizzazione meccanica

La resistenza alla compressione di alcune delle parti prodotte è stata determinata eseguendo prove di compressione uniassiale utilizzando la macchina di prova universale (Shimadzu-Autograph AG-IS). Questi studi sono stati condotti con una cella di carico da 5 kN e una velocità della traversa di 6 mm/min. Durante il test, vengono registrati la forza applicata al campione e lo spostamento della traversa. Il programma stesso fornisce le curve forza-spostamento ottenute dai valori registrati in un dato momento. Dal valore massimo di carico registrato (F_{max}) e dalle dimensioni esterne della fronte di appoggio (a e b) di ciascun campione sottoposto a prova, il valore di resistenza alla compressione è ottenuto utilizzando l'equazione (3.2)

$$\sigma = \frac{F_{max}}{ab} \quad (3.2)$$

4 RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

Questo capitolo presenta i risultati ottenuti, iniziando da quelli corrispondenti al processo di fabbricazione, continuando con le osservazioni al microscopio ottico degli scaffold fabbricati, quindi quelli corrispondenti alla densità e terminando con quelli corrispondenti alle prove di compressione uniassiale nella struttura TCP, cioè misure di resistenza alla compressione.

4.1 Fabbricazione

Come già accennato, l'obiettivo di questo lavoro è verificare se è possibile stampare con la stampante a basso costo Anycubic Photon Mono SE una struttura prodotta dalla GEMA con la stampante Asiga Max Mini UV385 (7). Pertanto, per prima cosa abbiamo provato a stampare scaffold con un'altezza dello strato di 0,010 mm. È stato testato con tempi di esposizione di 2, 3, 4, 5, 6 e 7 secondi e in nessun caso è stato stampato il ponteggio, sebbene il tempo di esposizione per i primi tre strati sia stato aumentato a 110 secondi, al di sopra dei tempi raccomandati dal produttore. In tutti i casi dopo i primi strati, come mostrato in Figura 4.1, il campione è stato staccato dalla lastra di stampa ed è rimasto nella parte inferiore del bagno di stampa.

I tempi di esposizione superiori a 7 secondi non sono stati testati perché ciò comporterebbe una sovraesposizione e quindi l'indurimento in regioni esterne alle barre dell'impalcatura, come di fatto mostrato nei campioni in figura 4.1. Questi risultati indicano che non è possibile stampare questi scaffold con le sospensioni elaborate in questo lavoro. È bene, inoltre, come accennato nel capitolo 3, che l'altezza dello strato di 0,010 mm è l'altezza minima che può essere utilizzata con questa apparecchiatura e che il produttore consiglia di utilizzare un'altezza dello strato di 0,050 mm. Inoltre, non viene utilizzata una semplice resina foto polimerizzabile, ma le resine caricate con particelle TCP vengono utilizzate in una proporzione elevata, il 40% in volume.



Figura 4.1. Tentativo di stampare ponteggi 6x6x6 mm con altezza dello strato 0,010 mm e 3 secondi di tempo di esposizione normale.

Se si utilizza un'altezza dello strato di 0,025 mm e tempi di esposizione normali inferiori a 4sec, le strutture, come nel caso precedente, vengono staccate dalla lastra di stampa dopo la stampa dei primi strati, per ponteggi di 4 x 4 x 4 mm e 6 x 6 x 6 mm, ma non per ponteggi più grandi. Ad esempio, la Figura 4.2 mostra uno scaffold non sinterizzato 8x8x8 mm stampato utilizzando un tempo di esposizione di 3 secondi. Si può notare che sebbene sia stato possibile completare la stampa, senza staccarsi dalla lastra di stampa, presenta una forma distorta nella zona in cui si trovano i primi strati stampati. È come se la lastra di stampa si muovesse rispetto al proiettore a luce UV in una delle due direzioni del piano di stampa, poiché una delle due facce laterali mostra come gli strati sono spostati rispetto a quelli precedentemente stampati nella parte inferiore delle micrografie (quella che è a contatto con la lastra di stampa). Per qualche ragione, questi spostamenti sembrano cessare di verificarsi man mano che l'impressione progredisce. Questi spostamenti laterali, la cui causa è sconosciuta, devono generare nella struttura che sta stampando sollecitazioni di taglio abbastanza elevate da staccarle dalla lastra di stampa se il legame tra il campione e la lastra è debole, il che accade se i campioni sono piccoli, a causa della minore area di contatto tra il campione e la lastra, e se i tempi di esposizione sono bassi.

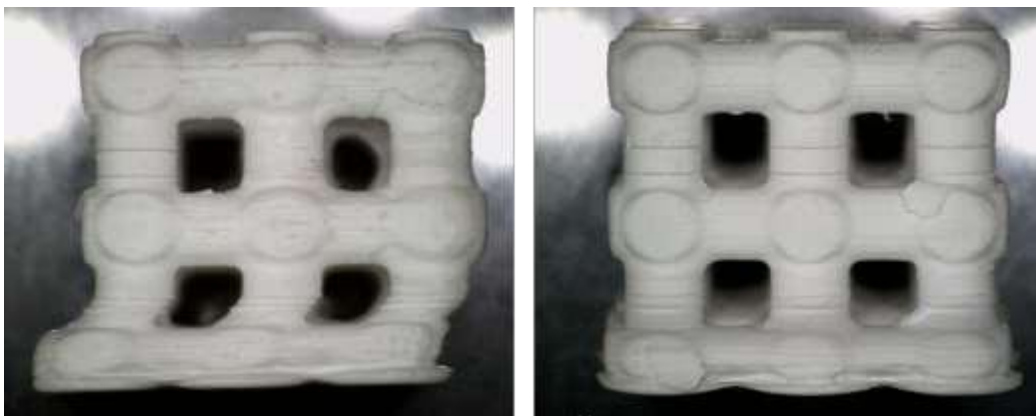


Figura 4.2. Micrografie ottiche di due facce laterali, perpendicolari tra loro, di un'impalcatura verde di 8x8x8 mm stampate utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e 3 secondi di tempo di esposizione normale.

Se si utilizzano tempi di esposizione normali più lunghi, i campioni vengono fissati meglio alla lastra di stampa e gli scaffold più piccoli possono essere stampati interamente. Così, nella figura 4.3 vengono mostrate strutture di 4,5, 6, 8 e 12 mm di lunghezza stampate utilizzando un tempo di esposizione di 6,5 secondi. Come si può vedere, quando si utilizzano tempi di esposizione più lunghi, il problema dello spostamento dei primi strati non si verifica.



Figura 4.3. Fotografia scaffold non sinterizzati 4,5, 6, 8 e 12 mm di bordo stampata utilizzando un'altezza dello strato 0,025 mm e 6,5 secondi di tempo di esposizione normale

Anche se aumentando il tempo di esposizione fino a 6,5 secondi sono stati stampati scaffold di diverse dimensioni, si osservano numerosi difetti di stampa, cioè si osservano crepe tra gli strati stampati in tutte le strutture fabbricate. Difetti così grandi tra gli strati suggeriscono una mancanza di precisione nel movimento della lastra di stampa nella direzione dell'asse Z. Forse queste crepe potrebbero essere ridotte aumentando il tempo di esposizione, ma ciò comporterebbe una sovraesposizione e l'indurimento delle aree al di fuori delle barre dell'impalcatura, come del resto osservato anche per un tempo di esposizione di 6,5 secondi (vedi sezione successiva).

Sulla base dei risultati presentati, per effettuare il resto di questo studio, è stato stampato uno scaffold 6x6x6 mm con un'altezza dello strato di 0,025 mm, un tempo di esposizione normale pari a 6,5 s e un tempo di esposizione dei primi strati di 120 s. Per la struttura è stata scelta una dimensione di 6x6x6 mm poiché si tratta di una dimensione usuale per l'esecuzione di prove di compressione uniassiale, come quelle che sono state eseguite in questo lavoro.

4.2 Osservazione al microscopio ottico e dimensioni geometriche

La figura 4.4 mostra diverse micrografie ottiche di un bordo di uno scaffold non sinterizzato di 6 mm stampato utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s.

La figura 4.4.a mostra una vista tridimensionale della struttura, la figura 4.4.b mostra una delle sue facce laterali, la figura 4.4.c mostra una vista dall'alto, cioè dell'ultimo strato stampato e la figura 4.4.d è una vista dal basso, cioè dello strato stampato per primo.

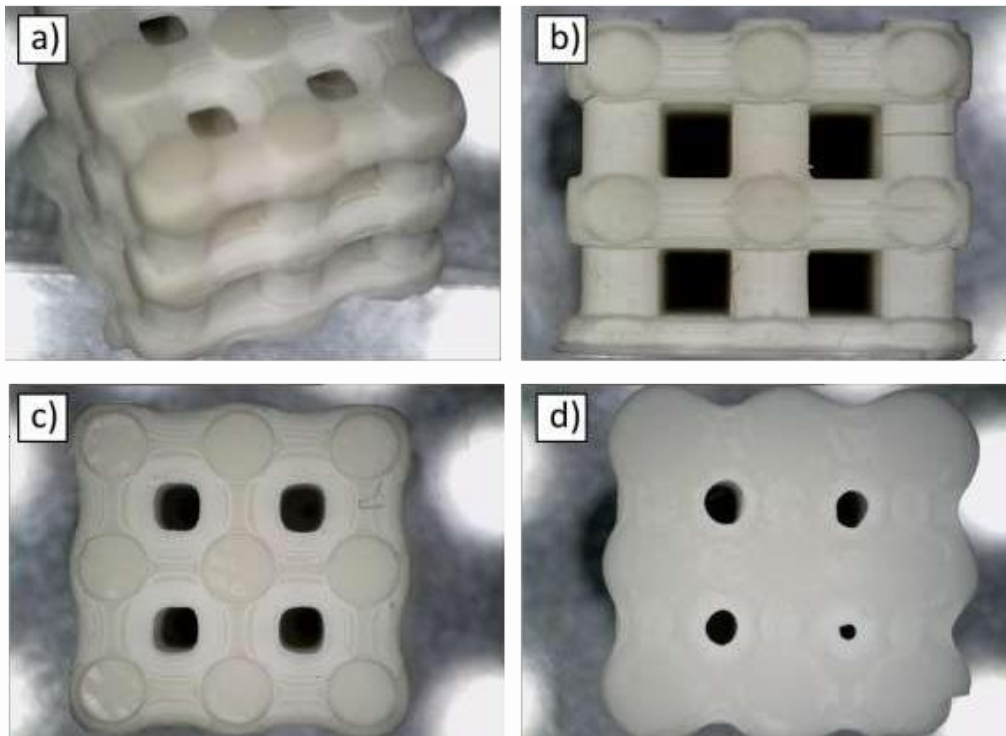


Figura 4.4. Micrografie ottiche di un bordo di uno scaffold non sinterizzato di 6 mm stampato utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e 6,5 secondi di esposizione normale: a) vista tridimensionale, b) faccia laterale, c) vista dall'alto e d) vista dal basso

Come già accennato, le crepe tra alcuni strati e altri sono chiaramente osservate (Figura 4.4.b). Inoltre, le micrografie nella figura 4.4 rivelano altri difetti. Da un lato, nella vista laterale (Figura 4.4.b) si osserva che le barre della prima riga non hanno una sezione circolare, ma sono appiattite, cioè il diametro delle barre nella direzione perpendicolare al piano di stampa è molto più piccolo del diametro delle barre nella direzione parallela al piano di stampa. D'altra parte, si osserva che c'è stata una sovraesposizione, vale a dire che la polimerizzazione della resina si è verificata in aree esterne alle barre, poiché nelle viste parallele al piano di stampa (figure 4.4.c e d) la dimensione dei macro-pori è inferiore a quella del modello.

Poiché nel modello la dimensione dal centro al centro delle barre nello stesso strato è il doppio del diametro della barra, ciò significa che la dimensione dei macro-pori è uguale al valore del diametro. Tuttavia, la struttura nella figura 4.4 mostra chiaramente che la dimensione dei macro-pori è inferiore a quella delle barre. Ciò è particolarmente significativo negli strati di barre paralleli al piano di stampa, nell'ultimo strato di barre stampate (Figura 4.4.c) e, principalmente, nel primo strato di barre stampate (Figura 4.4.d).

Gli stessi tre tipi di difetti si osservano nelle strutture degli scaffold una volta sinterizzate (figura 4.5). Cioè, le crepe entrano negli strati (vedi ad esempio Figura 4.5.b), schiacciamento del primo strato di barre (Figura 4.5.b) e dimensioni minori dei macropori a causa della sovraesposizione, principalmente negli strati di barre paralleli al piano di stampa (Figure 4.5.a e c).

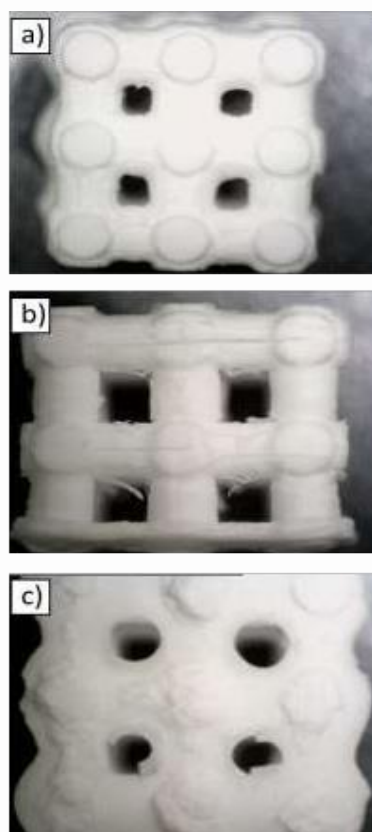


Figura 4.5. Micrografie ottiche di un'impalcatura sinterizzata di 6 mm di bordo stampato utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e 6,5 secondi di tempo di esposizione normale: a) vista dall'alto, cioè ultimo strato di barre stampate, b) faccia laterale, e c) vista dal basso, cioè dal primo strato di barra stampata

Quantificare "la frantumazione" delle barre del primo strato di barre e l'eccesso di materiale, le tabelle da 4.1 a 4.10 mostrano i valori dei diametri delle barre nella vista superiore e laterale e dei macro-pori nella vista superiore, vista laterale e vista dal basso della struttura, di uno scaffold, non sinterizzato e di un'altra sinterizzata, entrambe bordate di 6 mm e stampate con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s.

Tabella 4.1 Strutture non sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista dall'alto)

STRATO DELLE BARRE	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2	COLONNA3
1°	X	1,428mm	1,52mm	1,465mm
1°	Y	1,483mm	1,576mm	1,502mm
2°	X	1,539mm	1,539mm	1,502mm
2°	Y	1,503mm	1,596mm	1,521mm
3°	X	1,465mm	1,502mm	1,428mm
3°	Y	1,465mm	1,523mm	1,484mm

Tabella 4.2 Strutture non sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista laterale)

STRATO DELLE BARRE	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2	COLONNA3
1°	X	1,348mm	1,436mm	1,479mm
1°	Y	1,245mm	1,245mm	1,275mm
2°	X	1,394mm	1,494mm	1,465mm
2°	Y	1,186mm	1,26mm	1,26mm
3°	X	1,499mm	1,494mm	1,435mm
3°	Y	0,425mm	0,483mm	0,483mm

Tabella 4.3 Strutture non sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista dall'alto dei macro-pori)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	1,131mm	1,075mm
1°	Y	0,964mm	0,964mm
2°	X	1,057mm	1,057mm
2°	Y	0,984mm	1,038mm

Tabella 4.4 Strutture non sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista laterale macro-pori)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	1,318mm	1,289mm
1°	Y	1,348mm	1,362mm
2°	X	1,318mm	1,216mm
2°	Y	1,216mm	1,245mm

Tabella 4.5 Strutture non sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista da sotto i macro-pori)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	0,9mm	0,648mm
1°	Y	0,972mm	0,81mm
2°	X	0,684mm	0,36mm
2°	Y	0,774mm	0,324mm

Tabella 4.6 Strutture sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 s (vista dall'alto)

STRATO DELLE BARRE	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2	COLONNA3
1°	X	0,967mm	0,977mm	1,04mm
1°	Y	0,902mm	0,94mm	0,965mm
2°	X	1,066mm	0,978mm	1,027mm
2°	Y	0,928mm	1,065mm	0,99mm
3°	X	0,952mm	1,502mm	0,952mm
3°	Y	0,852mm	0,927mm	0,952mm

Tabella 4.7 Strutture sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 s (vista laterale)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2	COLONNA3
1°	X	0,967mm	0,977mm	1,013mm
1°	Y	0,844mm	0,96mm	0,875mm
2°	X	0,981mm	0,949mm	0,96mm
2°	Y	0,855mm	0,865mm	0,907mm

Tabella 4.8 Strutture sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 s (vista dall'alto dei macro-pori)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	0,564mm	0,614mm
1°	Y	0,664mm	0,584mm
2°	X	0,601mm	0,626mm
2°	Y	0,664mm	0,651mm

Tabella 4.9 Strutture sinterizzate con una dimensione dell'ano di 6 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista laterale)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	0,802mm	0,802mm
1°	Y	0,886mm	0,96mm
2°	X	0,854mm	0,865mm
2°	Y	0,759mm	0,802mm

Tabella 4.10 Strutture sinterizzate con una dimensione di 6 mm e un tempo di 6,5 s (vista da sotto i macro-pori)

STRATO DEI MACROPORI	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2
1°	X	0,78mm	0,865mm
1°	Y	0,78mm	0,876mm
2°	X	0,675mm	0,781mm
2°	Y	0,688mm	0,542mm

Tranne nel caso delle misurazioni delle barre sulla faccia laterale della struttura non sinterizzata (tabella 4.2), non vi sono differenze significative tra i valori misurati in ciascuna tabella. Nel caso della tabella 4.2, si osserva che il diametro delle barre perpendicolari al piano di stampa è leggermente inferiore al parallelo al piano di stampa nell'ultimo strato di barre stampate, le differenze sono maggiori nello strato intermedio della barra e molto grandi (circa il 68%) nel primo strato di barre che viene stampato. Il diametro perpendicolare al piano di stampa nel primo strato di barre che viene stampato è così piccolo che nell'impalcatura sinterizzata non è possibile misurare nemmeno quelle barre, quindi nella tabella 4.7 ci sono solo le misure delle barre a due strati. I risultati della tabella 4.2 suggeriscono che l'apparecchiatura ha problemi a stampare i primi strati, è come se abbassando la lastra di stampa nella direzione dell'asse Z per stampare uno strato si abbassasse più del necessario, in modo che gli strati si sovrappongano e di conseguenza le barre non abbiano una sezione circolare.

Al fine di analizzare meglio i risultati, la tabella 4.11 include i valori medi e la deviazione standard delle misure nelle tabelle precedenti, tranne ovviamente dalla tabella 4.2.

Tabella 4.11 Deviazione media e deviazione standard

DEVIAZIONE MEDIA E DEVIAZIONE STANDARD	SINTERIZZATO	NON SINTERIZZATO
Vista dall'alto delle barre	0,99±0,18	1,5±0,04
Vista laterale delle barre	0,93±0,05	
Vista dall'alto dei macropori	0,62±0,03	1,03±0,05
Vista laterale dei macropori	0,74±0,11	1,3±0,05
Vista dal basso dei macropori	0,84±0,06	0,684±0,2

Secondo i valori della tabella 4.11, come previsto, durante la sinterizzazione si è verificata una riduzione delle dimensioni sia delle barre (34% per le barre viste dall'alto dell'ultimo strato di barre) che dei macro-pori (43% sia per i macro-pori visti dalla faccia laterale del ponteggio che per la vista dall'alto), a causa della densificazione subita dalle strutture. Il fatto che quando i macro-pori vengono misurati utilizzando la faccia dell'impalcatura stampata per prima, il valore dopo la sinterizzazione sia superiore a quello del campione verde (ultima riga della tabella 4.11) è strano e può essere dovuto solo al fatto che durante la manipolazione dello scaffold sinterizzato e non, durante la sinterizzazione parte del materiale che si trovava nei macro-pori è stato staccato (confronta micrografie delle figure 4.4.d e 4.5.c).

Sia nella struttura non sinterizzata che in quella sinterizzata la dimensione dei macro-pori è considerevolmente inferiore alla dimensione delle barre, nonostante il fatto che nel modello utilizzato per la stampa i macro-pori e le barre abbiano le stesse dimensioni. Se si confrontano le

dimensioni sulla faccia superiore della struttura (ultima stampata), i macro-pori sono più piccoli del 31% e del 37% rispetto alle barre rispettivamente non sinterizzate e sinterizzate. I macro-pori sulla faccia laterale dell'impalcatura sinterizzata sono anche più piccoli delle barre, in questo caso le differenze sono minori, 20%. La minore dimensione dei macro-pori è dovuta, come già accennato in precedenza, alla sovraesposizione che porta alla polimerizzazione della resina in aree in cui non dovrebbe verificarsi, in base al modello da stampare.

Sulla base di quanto affermato finora, utilizzando le sospensioni elaborate in questo lavoro, la stampante Anycubic Photon Mono SE sembra avere due tipi di problemi: da un lato, problemi di stabilità che generano sollecitazioni di taglio sull'impalcatura abbastanza alte da staccarsi dalla lastra di stampa se i campioni sono piccoli, cioè se la zona di contatto tra il campione e la lastra è piccola. Quest'ultimo problema richiede l'utilizzo di tempi di esposizione elevati che causano indurimento indesiderato della resina in regioni esterne alle barre di ponteggio. D'altra parte, problemi di risoluzione nell'asse Z, che fa sì che gli strati vengano stampati schiacciando quelli precedentemente stampati e quindi che le sezioni delle barre di impalcatura non abbiano una sezione circolare. Questo problema è particolarmente significativo nei primi strati che vengono stampati e sembra essere risolto come stampa continua.

A causa di questi problemi, la struttura fabbricata non si adatta al modello. Al fine di, nonostante i limiti dell'attrezzatura, creare scaffold con la struttura desiderata, abbiamo stampato utilizzando un nuovo modello costituito da una base di materiale (che una volta terminata la stampa deve essere rimosso) su cui va a posarsi la struttura. In questo modo, l'utilizzo della base aumenterebbe l'area di contatto e quindi l'unione tra la struttura da stampare e la lastra di stampa che impedirebbe al ponteggio di staccarsi dalla lastra e d'altra parte lo schiacciamento subito dagli strati interesserebbe solo la base, che verrebbe successivamente eliminata. La tabella 4.12 mostra le dimensioni delle barre su una faccia laterale di un'impalcatura verde di 8 mm stampata con una base e utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s. Si può vedere che il problema della frantumazione degli strati è stato quasi eliminato.

Tabella 4.12 Strutture con base non sinterizzate con una dimensione di 8 mm e un tempo di 6,5 s (vista laterale)

STRATO DELLE BARRE	DIREZIONE	COLONNA 1	COLONNA 2	COLONNA 3
1°	X	1,763mm	1,941mm	1,718mm
1°	Y	1,718mm	1,651mm	1,698mm
2°	X	1,897mm	1,719mm	1,785mm
2°	Y	1,785mm	1,720mm	1,741mm
3°	X	1,807mm	1,852mm	1,763mm
3°	Y	1,496mm	1,517mm	1,473mm

Per analizzare meglio i risultati, la tabella 4.13 include il valore medio e la deviazione standard dei diametri nella tabella 4.12.

Tabella 4.13 Strutture con base non sinterizzate con una dimensione di 8 mm e un tempo di 6,5 secondi (vista laterale)

STRATO DELLE BARRE	DIREZIONE	
1°	X	1,8±0,11
1°	Y	1,6±0,03
2°	X	1,7±0,03
2°	Y	1,8±0,08
3°	X	1,08±0,04
3°	Y	1,5±0,05

Come si può vedere, se lo scaffold è stampato su una base, la differenza di dimensioni tra il diametro perpendicolare e parallelo al piano di stampa è notevolmente ridotta. Nel peggiore dei casi (3° strato di barre) tale differenza è di circa il 17% molto più piccola rispetto al caso di ponteggi senza base in cui, come discusso sopra, è del 68%. È possibile che se le basi fossero state più spesse le differenze avrebbero potute essere ulteriormente ridotte. Si è deciso di lasciare, per studi futuri la verifica per cui l'uso della base riduce al minimo l'effetto dello spostamento laterale tra gli strati (Figura 4.2) e la possibilità di stampare scaffold più piccoli e utilizzare tempi di esposizione inferiori, il che ridurrebbe l'indurimento della resina nelle regioni al di fuori delle barre dell'impalcatura. Per fare ciò, basterebbe, ad esempio, verificare se è possibile stampare impalcature di bordo di 6 mm con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione inferiore a 4 s senza rimanere nel bagno di stampa prima di terminare la produzione della struttura.

4.3 Media delle dimensioni e densità

Il valore medio di massa, volume e densità è indicato nella tabella 4.14 per i campioni prima del trattamento termico e nella tabella 4.15 per i campioni dopo il trattamento termico, tutti con bordo di 6 mm e stampati con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s.

Tabella 4.14. Massa, volume e densità dei campioni in verde. Bordo da 6 mm stampato con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s

	MASSA(g)	VOLUME (cm ³)	DENSITÀ (g/cm ³)
M1	0,37	0,344	1,075581395
M2	0,29	0,23	1,260869565
M3	0,38	0,35	1,085714286
M4	0,35	0,33	1,060606061
M5	0,37	0,344	1,075581395
M6	0,32	0,29	1,103448276
M7	0,4	0,37	1,081081081
M8	0,37	0,344	1,075581395
M9	0,39	0,359	1,086350975
M10	0,4	0,37	1,081081081
M11	0,35	0,33	1,060606061
M12	0,36	0,339	1,061946903
M13	0,4	0,37	1,081081081
M14	0,3	0,238	1,260504202

Tabella 4.15. Massa, volume e densità dei campioni sinterizzati. Bordo da 6 mm stampato con un'altezza dello strato di 0,025 mm e un tempo di esposizione di 6,5 s

	MASSA(g)	VOLUME(cm ³)	DENSITÀ (g/cm ³)
M1	0,22	0,16	1,375
M2	0,17	0,11	1,545454545
M3	0,23	0,11	2,090909091
M4	0,22	0,16	1,375
M5	0,21	0,14	1,5
M6	0,21	0,15	1,4
M7	0,23	0,13	1,769230769
M8	0,19	0,13	1,461538462
M9	0,23	0,14	1,642857143
M10	0,21	0,15	1,4
M11	0,22	0,16	1,375
M12	0,23	0,13	1,769230769
M13	0,18	0,11	1,636363636
M14	0,21	0,15	1,4

Come previsto, in tutti i casi la densità dei campioni sinterizzati è superiore a quella dei campioni prima della sinterizzazione. Cioè, durante la sinterizzazione si è verificata la densificazione del materiale. Secondo i valori di densità delle tabelle 4.14 e 4.15, la densità dei ponteggi verdi è di $1,09 \pm 0,06$ g/cm³ e quella dei ponteggi sinterizzati è $1,6 \pm 0,2$ g/cm³, con un aumento di circa il 47%.

4.4 Caratterizzazione meccanica. Test di compressione uniassiale.

Come discusso nel capitolo 3, le prove di compressione uniassiale sono state eseguite in due modalità di carico: nella prima il carico viene applicato perpendicolarmente al piano di stampa (\perp PI) e nella seconda viene applicato in una direzione contenuta in quel piano (\parallel PI). Le figure 4.6 e 4.7 mostrano le curve di carico rispetto allo spostamento corrispondenti alle prove di compressione effettuate applicando la forza rispettivamente in direzione perpendicolare e parallelamente al piano di stampa.

TEST DI COMPRESSIONE PERPENDICOLARE

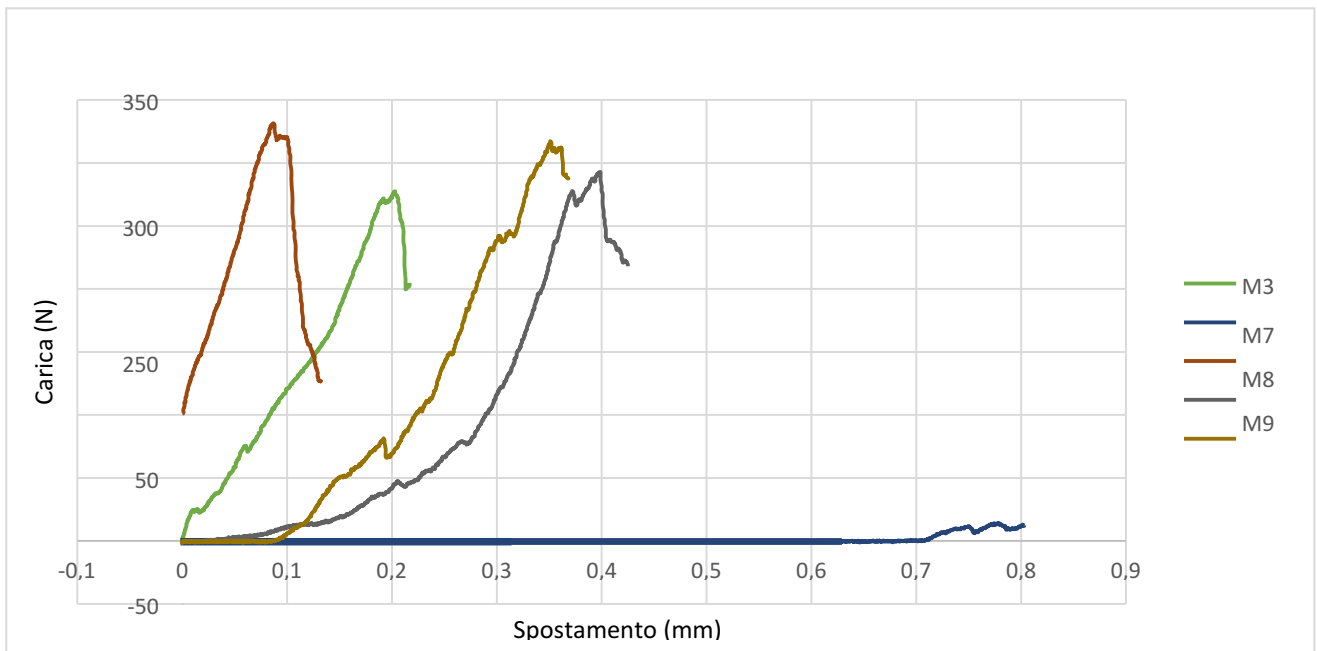


Figura 4.6. Curve di carico e spostamento corrispondenti a ponteggi in cui il carico è applicato perpendicolarmente al piano di stampa.

TEST DI COMPRESSIONE PARALLELA

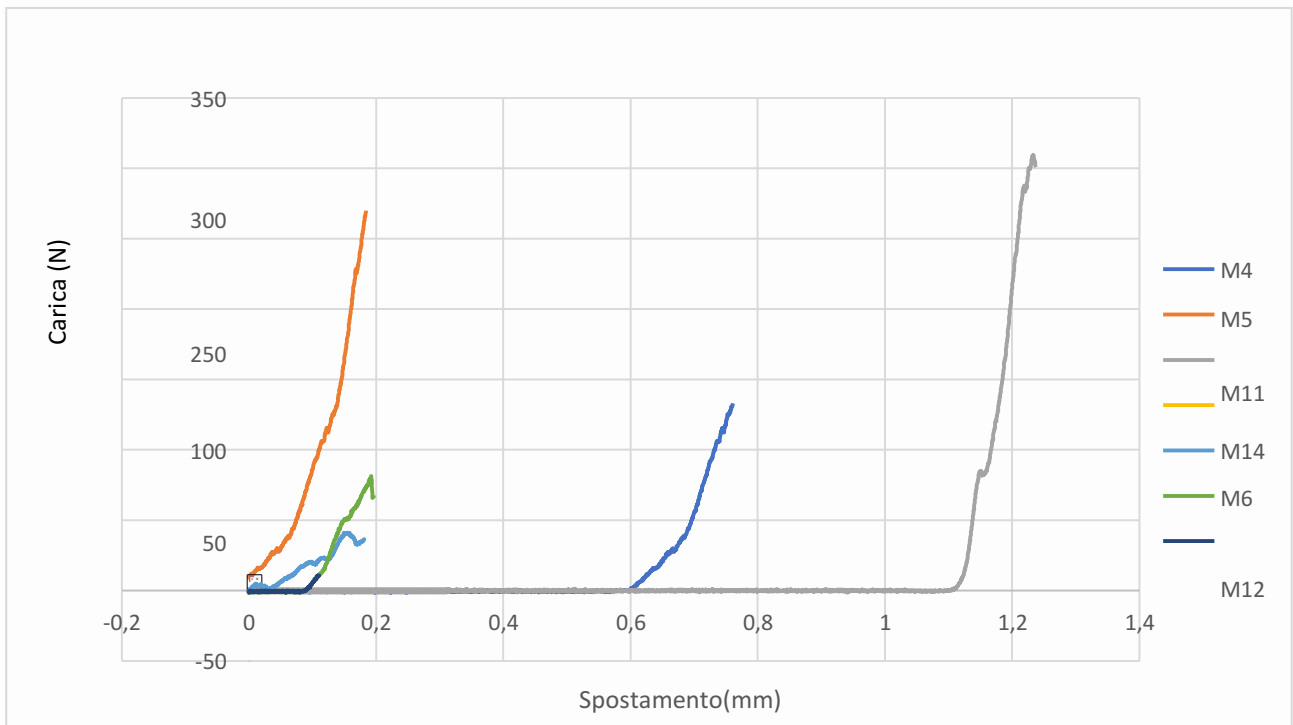


Figura 4.7. Curve di carico e spostamento corrispondenti a ponteggi in cui il carico viene applicato parallelamente al piano di stampa

La tabella 4.16 mostra le misure dei bordi degli scaffold sinterizzati che sono stati utilizzati per eseguire le prove di compressione.

Tabella 4.16 Misure dei bordi degli scaffold utilizzati nelle prove di compressione uniassiale

	X(mm)	Y(mm)	Z(mm)
M1	5,34	5,3	5,7
M2	5,2	4,33	5
M3	5,13	4,23	5,16
M4	6,57	4,71	5,42
M5	6,18	4,29	5,64
M6	6,14	4,33	5,64
M7	6,43	4,13	5,26
M8	6,13	4,12	5,32
M9	5,45	5,1	5,32
M10	6,21	4,56	5,18
M11	5,23	5	5,36
M12	5,65	5,2	5,34
M13	6,13	4,4	5,28
M14	6,2	4,56	5,2

Dal carico massimo sostenuto da ciascun campione (figure 4.6 e 4.7) e dalle dimensioni della sua base di supporto nella prova (ottenute dai dati della tabella 4.15), utilizzando l'espressione 3.2 viene calcolata la resistenza alla compressione dello scaffold, che è inclusa nelle tabelle 4.19 e 4.20 per ponteggi a compressione perpendicolari e paralleli al piano di stampa, rispettivamente.

Tabella 4.17. Forza massima supportata nella prova, area di base e resistenza alla compressione dello scaffold sottoposto a compressione in direzione perpendicolare al piano di stampa

	FMAX(N)	Z*X(mm ²)	σ_C (Mpa)
M1	347,344	30,44	11,4107753
M2	74,687	26	2,87257692
M3	38,755	26,47	1,46411031
M7	277,5	33,82	8,20520402
M8	331,563	32,61	10,1675253
M9	293,432	28,99	10,1218351
M10	317,188	32,16	9,86281095

Tabella 4.18. Forza massima supportata nella prova, area di base e resistenza alla compressione dello scaffold sottoposto a compressione nella direzione parallela al piano di stampa

	FMAX(N)	Z*X(mm ²)	σ_C (Mpa)
M4	133,75	25,52	5,24098746
M5	295,781	24,19	12,227408
M6	67,031	24,42	2,74492219
M11	301,477	30,44	9,90397503
M12	10	26,46	0,37792895
M13	407,244	32,6	12,4921472
M14	11,13	31	0,35903226

Si osserva che vi è una grande dispersione nei valori di resistenza alla compressione che rende difficile analizzare l'influenza della direzione di applicazione del carico sulla resistenza alla compressione. La resistenza alla compressione in un materiale fragile, come una struttura in TCP, prodotta in questo TFG dipende dalla quantità di difetti presenti nel campione. Le dispersioni osservate nei valori inclusi nelle tabelle 4.17 e 4.18 sono una conseguenza del gran numero di difetti presenti nei campioni stampati a causa delle limitazioni della stampante utilizzata. Nei lavori futuri, se si vuole continuare a lavorare con questa stampante, si dovrebbero eliminare questi difetti, utilizzando, come detto sopra, strutture stampate su una base e ottimizzando il tempo di esposizione e l'altezza dello strato.

Data la simmetria cubica del modello costituito da barre ortogonali interpenetrate che si intersecano in modo simile a un sistema di alberi cartesiani, non dovrebbe esserci alcuna differenza tra resistenza alla compressione quando il carico viene applicato nella direzione perpendicolare e parallelo al piano di stampa. Tuttavia, l'impalcatura è costruita strato per strato, crescendo nella direzione dell'asse Z, che introduce un grado di differenziazione tra la direzione Z e le direzioni X e Y (contenute nel piano di stampa). Ad esempio, potrebbero esserci crepe tra gli strati, cioè in piani perpendicolari alla direzione Z, che ovviamente non verrebbero generate in piani perpendicolari alle direzioni X e Y. Pertanto, ci si aspetterebbe che in questo lavoro futuro si osserverà che la resistenza alla compressione dipende dalla direzione in cui viene applicato il carico.

5. CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo lavoro è verificare se utilizzando un'apparecchiatura DLP a basso costo (Anycubic photon mono SE) sia possibile produrre scaffold di fosfato tricalcico (TCP) come quelli stampati con una stampante di fascia alta (Asiga). Nello specifico, si tratta di scaffold, costituiti da barre ortogonali interpenetrate che si intersecano in modo simile ad un sistema di assi cartesiani, che vengono stampate con un'altezza dello strato di 0,010 mm e utilizzando una resina foto polimerizzabile (FTD Standard Blend 3D Printing resin, Fun To Do, Alkmaar) a cui sono state aggiunte particelle TCP in una concentrazione pari al 40% in volume. Le conclusioni più importanti che si possono trarre da questo lavoro sono:

1. È stato impossibile realizzare strutture utilizzando un'altezza dello strato di 0,010 mm, poiché lo scaffold è stato rimosso dalla lastra di stampa dopo la stampa dei primi strati, anche se sono stati utilizzati tempi di esposizione elevati per aumentarne il fissaggio sulla lastra.
2. Utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e tempi di esposizione ridotti (inferiori a 4 s), sono stati stampati solo scaffold di dimensioni uguali o superiori a 8x8x8 mm³. In questi scaffold il primo strato di barre è difettoso, poiché gli strati di stampa sono spostati rispetto a quelli precedentemente stampati.
3. Utilizzando un'altezza dello strato di 0,025 mm e tempi di esposizione elevati (superiori a 5 secondi), sono stati realizzati ponteggi con dimensioni inferiori a 8x8x8 mm³. Questi scaffold presentano diversi tipi di difetti: crepe tra gli strati di stampa, frantumazione dei primi strati di barre e, a causa dell'elevato tempo di esposizione utilizzato, polimerizzazione della resina in aree esterne alle barre che riduce le dimensioni dei macro-pori.
4. La densità degli scaffold non sinterizzati è di $1,09 \pm 0,06$ g/cm³ e quella degli scaffold sinterizzati è di $1,6 \pm 0,2$ g/cm³, con un incremento di circa il 47%.
5. In relazione alla caratterizzazione meccanica della struttura, non è possibile analizzare l'influenza della direzione di applicazione del carico nella resistenza a compressione dovuta all'elevata dispersione dei valori ottenuti. Questa elevata dispersione è dovuta alla bassa qualità dei ponteggi stampati.

Questi risultati indicano che con la stampante Anycubic photon mono SE non è possibile stampare ponteggi TCP della stessa qualità di quelli fabbricati con la stampante Asiga. Sembra che la stampante a basso costo abbia problemi di posizionamento nella direzione dell'asse Z, che causa lo schiacciamento dei primi strati, e, anche nella direzione degli assi X e Y, che generano sollecitazioni di taglio sull'impalcatura. Queste sollecitazioni sono sufficientemente elevate da consentire al ponteggio di staccarsi dalla lastra di stampa (prima di terminare la stampa) se la zona di contatto tra il ponteggio e la lastra è piccola e se i tempi di esposizione sono bassi. La possibilità che questi problemi di posizionamento non influenzino la geometria della struttura è stata esplorata con risultati promettenti stampando prima uno strato massiccio su cui viene stampato il ponteggio.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Caeiro, P. González, and D. Guede, "Biomecánica y hueso (I y II): "Prove ai vari livelli gerarchici dell'osso e tecniche alternative per la determinazione della resistenza ossea" Osteoporos Metab Min., vol. 5, no. 21:99, pp. 99–108, 2013.
- [2] J. J. Klawitter and S. F. Hulbert, "Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 5, no. 6, pp. 161–229, 1971.
- [3] C. Estrada, A. C. Paz, and L. E. Lopez, "Ingegneria del tessuto osseo: considerazioni di base" *Rev. EIA*, no. 5, pp. 93–100, 2006.
- [4] M. Riminucci and P. Bianco, "Building bone tissue: Matrices and scaffolds in physiology and biotechnology," *Brazilian J. Med. Biol. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 1027–1036, 2003.
- [5] " β -fosfato tricálcico para la sustitución ósea: síntesis y propiedades". 1 Sep. 2020, [fosfato \$\beta\$ -tricálcico para la sustitución ósea: síntesis y propiedades - ScienceDirect](#). Último acceso: 2 Mar. Año 2022.
- [6] "Una mejora en la propiedad de sinterización del fosfato beta-tricálcico" <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11771710/>. Último acceso: 2 Mar. Año 2022.
- [7] C. Paredes, F. J. Martínez-Vázquez, A. Pajares, P. Miranda, "Ponteggi ossei compositi co-continui di fosfato di calcio/policaprolattone fabbricati mediante elaborazione digitale della luce e aspirazione del polimero fuso" *Ceramics International*, vol. 47, no 12, pp. 17726- 17735, 2021.

7 RINGRAZIAMENTI

Non sempre le cose vanno come si spera, è il modo di affrontare le cose che fa la differenza, e senza di voi non ce l'avrei mai fatta.

In primo luogo, vorrei ringraziare la mia relatrice, Alida Mazzoli, la quale mi ha guidata nella fase più importante dei tre anni trascorsi.

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia, a coloro che hanno sempre creduto in me fin dal primo giorno.

Ringrazio mia mamma, la mia migliore amica, la mia fan numero uno, la persona senza della quale non ce l'avrei mai fatta, se non mi sono mai arresa è anche grazie a te. Mi sei sempre stata accanto, in ogni decisione, giusta o sbagliata, sei stata la mia confidente e anche nonostante tutte le bocciature, e sono state tante, tu hai sempre creduto in me, anche quando ero io a non credere più in me stessa, è per questo che posso fieramente dire che questa laurea è nostra e sono infinitamente grata di averti come mamma. Mi hai sempre capita e mi hai sempre fatta sentire amata, è per questo che ti dico grazie.

Ringrazio mio padre, il mio gigante buono, a te devo tanto, se non tutto, ti sei sempre fidato di me, a volte andando anche contro mamma, mi difendi sempre a spada tratta, anche se ho torto, e ogni volta che ti guardo vedo me. Ricordo che una volta, mentre eravamo a tavola, hai iniziato a fare un discorso dicendomi che speravi che mi stessi dando tutto quello di cui ho bisogno, oggi posso dirti che non solo mi stai dando tutto quello di cui ho bisogno, ma stai facendo anche di più. Mi hai insegnato tante di quelle cose e mi hai fatto capire che la vita non ti regala nulla, siamo noi che dobbiamo prenderci tutto, con le nostre forze. Sono fiera di avere un papà come te, quindi grazie.

Ringrazio mia sorella, la mia gemella, solo che tu sei un po' più alta e magra, spero di essere un buon esempio da seguire, e scusami se quando vuoi un abbraccio non sempre sono pronta a dartelo, ma voglio dirti che mi rendi una sorella super fiera e che ti voglio un mondo di bene, e che per qualsiasi cosa potrai sempre contare su di me. Sei intelligente, caparbia e super capace, e ti supporterò sempre e farò sempre in modo che tu abbia il meglio da tutto e da tutti.

Ringrazio mio fratello, l'uomo di casa, o almeno facciamoglielo credere, ti ammiro molto e so che spesso sembra il contrario, ma mi rendi orgogliosa, lavori tantissimo, non ti fermi mai, sai essere in cento posti contemporaneamente e spesso mi domando come tu faccia. Hai un modo di dimostrare l'affetto tutto tuo e sono sicura che a volte ti basterebbe un abbraccio per farti sentire amato e ti prometto che ti abbraccerò di più, solo se mi prometti che smetterai di tirarmi le pacche sulla schiena. Ti voglio bene.

Ringrazio le mie nonne, nonna Tetta e nonna Pia, siete una forza della natura, ne avete passate tante e siete comunque qui, in piedi, a testa alta, e siete l'esempio migliore che io possa avere.

Ringrazio i miei nonni, nonno Peppe e nonno Federico, dovete sapere che mio nonno Federico ogni volta che aveva dolore al braccio mi chiamava e mi diceva "nonnò mi fa male il braccio, come posso fare?" e io gli dicevo nonno non ci dormire sopra e vedi che ti passa, il dolore non passava, lui mi diceva il contrario solo per farmi pensare che l'avessi aiutato, ad oggi vorrei poterti dire che, nonno mi dispiace ma non faccio medicina e ti dicevo di non dormirci sopra perché era l'unico consiglio che potevo darti, mi manchi tanto e poi c'è mio nonno Peppe, mi ripeteva sempre che sarei dovuta essere la prima della classe, perché se sei secondo non vai da nessuna parte, vorrei mi vedesse oggi, so che mi sta guardando, quindi nonno ti dico, mi dispiace non sono la prima della classe, ma spero lo stesso di averti reso fiero.

Ringrazio tutti i miei zii e i miei cugini, in particolare mio cugino Davide, sono stata un anno in Spagna e sei stato l'unico a scrivermi ogni giorno, anche solo per farmi vedere il nuovo paio di scarpe che ti eri comprato, e non ti nego che, anche se a volte non ti rispondevo, i tuoi messaggi mi facevano sorridere, quindi grazie.

Ringrazio anche mio zio Nicola e mio zio Maurizio, siete così diversi, e voi non lo sapete, ma io vi ho sempre presi come esempio da seguire, e sono contentissima di avervi come zii, vi voglio bene.

Infine, ringrazio mia zia Rosanna, che nonostante tutto in questi tre anni c'è sempre stata per me, ti voglio bene.

Ecco finalmente arrivato il momento tanto desiderato dalle mie amiche, ringrazio tutte voi, ma in particolar modo le persone che mi sono state sempre accanto, che ho elencato rigorosamente in ordine alfabetico: Aurora, Francesca B., Francesca C., Eleonora, Raquel e Rebecca. Con alcune di voi sono amica da una vita, altre si sono aggiunte lungo il mio percorso e ne sono estremamente contenta. Mi siete state accanto sempre e alcune di voi hanno creduto in me prima ancora che lo facessi io. Aurora, Rebecca e Francesca C., vi conosco da poco più di cinque anni, ma volevo dirvi che siete state un punto fondamentale in questi tre anni e che spero lo sarete sempre. Mi avete incoraggiata sempre e nei momenti bui mi avete ascoltata, mi avete rimproverata, mi avete fatto ridere e sono fiera di avere delle amiche come voi. Eleonora, Francesca B. e Raquel, siamo cresciute insieme, ne abbiamo passate tante, abbiamo discusso, ci siamo chiarite, siamo maturate insieme, e questo è solo uno dei tanti traguardi che voglio raggiungere con voi, siete una costante per me e spero lo sarete sempre, so che per qualsiasi cosa avrò sempre il vostro aiuto e se dovessi sbagliare qualcosa ci sarà una ramanzina pronta, grazie per il vostro sostegno, vi voglio bene.

Ringrazio inoltre tutti i miei amici. In particolare, Francesco B, Domenico, Giovanni S, Giuseppe e Vincenzo. Mi siete vicino sempre, mi avete supportata, alcuni di voi sono sempre pronti ad ascoltarmi e a darmi dei consigli, mi fate ridere e mi appoggiate sempre, nonostante le mille scelte sbagliate. Vi voglio bene.

Ringrazio Simone e Giovanni DB, i quali, nonostante il mio carattere mi sono stati accanto e mi hanno rimproverata, tante volte, lo apprezzo. Vi voglio bene.

Ringrazio Paolo, il mio coinquilino, la persona con la quale ho condiviso tutto, sai tutto di me, penso che la nostra amicizia sia davvero rara e ho intenzione di custodirla per sempre. Voglio ringraziare te in particolare, perché hai saputo gestire e calmare ogni mia emozione, ogni mia bocciatura, ho pianto e tu sapevi come farmi smettere, abbiamo riso, abbiamo bevuto, abbiamo ballato, senza di te questi tre anni non sarebbero stati gli stessi, ti voglio bene.

Infine, ringrazio il mio amico Riccardo, ogni volta che partivo, la sera prima, nonostante tu lavorassi riuscivi a ritagliarti un momento per venirmi a salutare, mi abbracciavi e mi dicevi "Sei brava eli, io so che tu puoi farcela", Richi ti voglio un mondo di bene, grazie per le parole che ogni volta mi dici.

Ovviamente un ringraziamento speciale va a Gloria, dovete sapere che io e Gloria abbiamo fatto amicizia perché lei, che era seduta da sola su un muretto, mi ha offerto una caramella, da quella caramella in poi è storia. Non so come tu abbia fatto a sopportarmi per tre anni consecutivi, notte e giorno insieme, sempre 24h su 24h , ci sei stata, a qualsiasi ora, c'eravamo io, tu, le mie lacrime e modern family e io non volevo nient'altro. Grazie per avermi sostenuta, per aver appoggiato ogni mia decisione sbagliata e avermi ricordata che Roma non si costruisce in un giorno.

Ringrazio le mie amiche Sara e Ludovica, che hanno condiviso con me l'anno più bello della mia vita, ci siamo divertite, abbiamo viaggiato, io ho pianto e voi mi avete consolata, abbiamo litigato, abbiamo chiarito, è stato un anno speciale e pieno di emozioni e sono contenta di avervi avuto al mio fianco, inoltre un ringraziamento speciale a Ludovica che mi ha aiutata a scegliere il vestito della laurea.

Ringrazio Girolamo, sei la mia persona, mi ascolti, mi lasci i miei spazi, sei intelligente, sei super simpatico, ogni volta che ti guardo penso a quanto io sia fortunata ad averti incontrato. Mi hai supportata in questo ultimo periodo, che sappiamo entrambi quanto sia stato difficile per me, e io non troverò mai le parole per ringraziarti davvero per tutto quello che fai per me ogni giorno, ti amo tanto e spero che tu sia fiero di me, perché io sono super fiera di te.

Infine, ringrazio chi dall'alto mi ha sempre supportata, e se non fosse stato per te, non avrei mai fatto quello che ho fatto. Mi manchi tanto.

Ringrazio tutti per essere qui, in questo mio giorno così importante e vi voglio bene.

Grazie.