



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Medicina e Chirurgia

Corso di Laurea in Odontoiatria e Protesi Dentaria

Presidente: Prof. Maurizio Procaccini

**ANALISI FTIR DI ALLINEATORI PER
ORTODONZIA SOTTOPOSTI IN VITRO A
DIVERSI TIPI DI INVECCHIAMENTO**

Relatore: Chiar.ma
Prof.ssa ^{dr.c.} Lucia Meme

Tesi di Laurea di:
Virginia Falconi

Correlatore: Chiar.ma
Prof.ssa Elisabetta Giorgini

INDICE

SOMMARIO	3
INTRODUZIONE	4
1 ALLINEATORI PER ORTODONZIA	7
1.1 Funzione.....	7
1.2 Materiali.....	10
1.2.1 Poliuretani.....	12
1.2.2 Poliuretano termoplastico, TPU	15
1.2.3 Il polipropilene, PP	17
1.2.4 Il policarbonato, PC.....	20
1.2.5 Polietilentereftalato glicole, PETG (Poliestere)	22
1.2.6 Materiali a confronto: proprietà meccaniche e chimiche.....	23
1.3 Processi produttivi	34
1.3.1 Prototipizzazione rapida (RP)	36
1.3.2 Fasi del ciclo	39
1.3.3 Classificazione dei metodi RP: stereolitografia.....	41
2 CLASSIFICAZIONE DELLE MALOCCLUSIONI	52
2.1 Classificazione delle anomalie secondo Angle.....	55
2.2 Le sei chiavi dell'occlusione ideale di Andrews	58
3 AGENTI INVECCHIANTI IN VITRO	61
3.1 Caffè.....	61
3.2 Tè	65

3.3 Coca-Cola®	68
3.4 Radiazione UV	71
4 SPETTROMETRIA FTIR	74
4.1 Principi teorici.....	74
4.2 Spettrometria IR a Trasformata di Fourier (FTIR)	77
4.3 Strumentazione e accessori	80
5 PARTE SPERIMENTALE	83
5.1 Obiettivo della tesi	83
5.2 Preparazione e trattamento dei campioni.....	84
5.3 Strumentazione e acquisizione spettri IR	86
5.4 Analisi dei dati spettrali	87
6 RISULTATI	89
6.1 Analisi morfologica	89
6.2 Analisi multivariata dei dati spettrali.....	90
6.3 Interpretazione degli spettri IR	97
7 DISCUSSIONE	102
8 CONCLUSIONI	106
BIBLIOGRAFIA	108
SITOGRAFIA	113
RINGRAZIAMENTI	114

SOMMARIO

L'argomento di questa tesi sperimentale riguarda lo studio degli allineatori invisibili termoplastici Invisalign, in particolare delle possibili modificazioni chimico-fisiche che tali allineatori subiscono a seguito di trattamenti con bevande di uso comune e radiazione ultravioletta.

La tesi è strutturata in cinque parti. Nella prima parte vengono descritte le caratteristiche, le proprietà dei materiali polimerici utilizzati per gli allineatori invisibili e i processi di produzione degli allineatori stessi, mettendo a confronto le proprietà ottiche e meccaniche quando esposti a diversi tipi di trattamenti. Nella seconda parte, vengono descritte le anomalie ortodontiche, per le quali è richiesto l'utilizzo degli allineatori invisibili. La terza parte si presta all'analisi dei vari agenti che possono provocare invecchiamento e quindi danni al materiale polimerico.

La quarta parte è incentrata sulla descrizione della spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR), tecnica utilizzata in questa tesi per l'analisi degli allineatori. Nell'ultima parte, vengono descritti il progetto sperimentale, il metodo d'analisi e i risultati ottenuti. Segue quindi la discussione delle evidenze sperimentali ottenute, al fine di trarre delle conclusioni che possano essere d'aiuto agli operatori sanitari del settore, per il management del paziente e per l'ottimizzazione del trattamento.

INTRODUZIONE

L'uso degli allineatori trasparenti per il trattamento ortodontico divenne possibile quando, negli anni ottanta, furono introdotti in ortodonzia dei fogli termoplastici trasparenti stampati sottovuoto. Nel 1945, Kesling introdusse un posizionatore come metodo per perfezionare la fase finale della rifinitura ortodontica dopo il debonding; era un apparecchio di gomma flessibile, fabbricato sulla base di una ceratura diagnostica di pazienti il cui trattamento di base era completo. Il vantaggio pratico consisteva nella sua capacità di posizionare i denti in modo da mantenere l'allineamento ottenuto attraverso il trattamento di base con apparecchi fissi convenzionali. Fu presto evidente che se i denti erano posizionati sul modello iniziale e il foglio termoplastico adattato a tale modello, si otteneva uno spostamento e non semplicemente un mantenimento. Kesling predisse che alcuni movimenti dentali importanti potevano essere realizzati anche con una serie di posizionatori fabbricati a partire da movimenti sequenziali sul set-up durante il trattamento, il dispositivo fu così definito allineatore perché il suo uso più comune era quello di risolvere gli affollamenti dentari. Nel 1971, Ponitz introdusse un apparecchio simile, chiamato "retainer invisibile", realizzato su un modello master che preposizionava i denti con la cera. Egli sosteneva che questo apparecchio poteva produrre un movimento dentale limitato. Sheridan e altri

svilupparono in seguito una tecnica che prevedeva la riduzione dei contatti interprossimali e l'allineamento progressivo con apparecchi Essix trasparenti. Questa tecnica si basava sulla proposta di Kesling, ma quasi ogni movimento dei denti richiedeva un nuovo assetto del modello e quindi una nuova serie di impronte ad ogni visita, rendendo la tecnica eccessivamente dispendiosa in termini di tempo.

Poiché il materiale era modellabile col calore, all'inizio si poteva utilizzare una pinza che scaldava quest'ultimo evitando così di rifare nuovamente l'allineatore. Tuttavia, gli spostamenti che in questo modo si potevano fare erano minimi in quanto l'allineatore poteva essere stirato al massimo di 3 mm prima di diventare troppo sottile e di non esercitare più la pressione necessaria. Sebbene una sequenza di modelli in gesso poteva essere prodotta a mano ciò si rivelava una perdita di tempo eccessiva e ne diventava difficile la realizzazione quando erano richiesti più allineatori.

Nel 1997 con l'introduzione dell'apparecchio Invisalign, disponibile per gli ortodontisti dal 1999, la tecnologia Align Technology ha reso la proposta di Kesling molto più pratica. Invece di richiedere una nuova configurazione per ogni nuovo allineatore, la creazione di un apparecchio Invisalign implica la tecnologia CAD-CAM (Computer Aided Design and Computer Aided Manufacturing), combinata con tecniche di laboratorio, per fabbricare una serie di posizionatori (aligners) in grado di muovere i denti in piccoli incrementi di circa 0,25 a 0,3 mm. L'approccio moderno è quello di

scansionare i denti del paziente con uno scanner intraorale che combina scansione laser e ottica per creare un modello digitale, fare una serie di spostamenti incrementali sul modello digitale, e produrre una serie di modelli stereolitografici per la fabbricazione degli allineatori.

Durante i primi trattamenti Invisalign si riscontrarono vari problemi, correlati alla stadiazione della terapia, alla velocità ottimale del movimento dentale e alle indicazioni sull'uso di strutture incollate (attachment) sui denti che non erano stati calcolati; pertanto l'iniziale approvazione professionale del metodo fu molto spesso messa in discussione.

Tuttavia, la tecnica si è evoluta grazie al fatto che la sperimentazione clinica degli ortodontisti ha chiarito quale fosse la sequenza migliore dei passaggi terapeutici e quale fosse l'entità dello spostamento dentale da ricercarsi nei vari step. Ciò si è ottenuto con l'utilizzo degli attachment che migliorano la ritenzione dell'apparecchio, l'efficacia dei movimenti in quanto senza di essi alcuni movimenti come l'estrusione, l'intrusione e la rotazione sarebbero impossibili.

ALLINEATORI PER ORTODONZIA

1.1 Funzione

Gli apparecchi ortodontici fissi sono stati i capisaldi della biomeccanica ortodontica, tuttavia, la riluttanza a portare quest' ultimi a causa della scarsa estetica è stata una forza trainante per lo sviluppo di opzioni di trattamento alternative. Tra le opzioni di trattamento attuali vi sono i retainer Essix, i retainer Trutain, l'ortodonzia linguale e gli apparecchi Invisalign [1].

A causa della loro natura rimovibile, gli Essix retainer e i Trutain retainer sono indicati per lievi malocclusioni non scheletriche.

Gli apparecchi ortodontici linguali fissi, invece, possono essere utilizzati per malocclusioni complesse. L'ortodonzia linguale utilizza lo stesso concetto degli apparecchi fissi convenzionali, ma con il posizionamento dei bracket sulle superfici linguali piuttosto che su quelle buccali dei denti. Questo approccio migliora l'aspetto estetico dell'apparecchio, ma è stato lento ad acquisire popolarità nel Nord America a causa dell'insufficiente formazione e conoscenza della tecnica.

L'apparecchio Invisalign da solo è generalmente indicato per malocclusioni non scheletriche.

È stato utilizzato con successo da Boyd in combinazione con apparecchi fissi segmentali, o con apparecchi fissi completi utilizzati immediatamente prima e dopo l'intervento chirurgico per alcune malocclusioni scheletriche di classe III.

La tecnologia Invisalign è caratterizzata da una serie di allineatori realizzati con materiale termoplastico trasparente e sottile (tipicamente inferiore a 1 mm) prodotto grazie alle tecnologie di laboratorio CAD-CAM. Ogni aligner è progettato per muovere i denti per un massimo di 0,25 - 0,3 mm in un periodo di 1/2 settimane, ed è indossato in una sequenza specifica.

E' attualmente consigliato per gli adulti e per gli adolescenti sia con denti permanenti che in fase di permuta, in quanto è caratterizzato da diversi protocolli che permettono di soddisfare esigenze differenti di trattamento. Un'eccellente compliance tuttavia è obbligatoria in quanto l'apparecchio deve essere indossato per almeno 20-22 ore al giorno.

Anche se l'utilizzo degli aligners è considerato una procedura ortodontica estetica e confortevole per i pazienti, solo poche indagini hanno indagato la prevedibilità del movimento ortodontico.

Nel 2005 Lagravère e Flores-Mir pubblicarono una review in cui indagarono l'efficacia della terapia Invisalign senza però giungere ad alcun tipo di conclusione.

Nel 2015 Rossini et al. stilano una review in cui cercarono di valutare l'efficacia del trattamento Invisalign sul movimento dentale.

Da questo studio emerge che Invisalign è una procedura efficace in grado di allineare e livellare le arcate in soggetti non in crescita.

Il movimento di intrusione anteriore ottenibile è paragonabile a quello riportato con la tecnica Straight Wire mentre non risulta essere così efficace nel controllo dell'estrusione anteriore.

Il controllo delle rotazioni è il movimento meno predicibile mentre risulta possibile il movimento di distalizzazione dei molari superiori [2].

Più recentemente, vista la disomogeneità dei risultati, Papadimitriou et al, fecero una review con lo scopo di ricercare sistematicamente in letteratura prove disponibili in merito all'efficacia del sistema Invisalign. Nonostante questa review ha incluso un numero considerevole di studi, nessuna raccomandazione clinica chiara può essere fatta sulla base di solide prove scientifiche, a parte il trattamento non estrattivo di malocclusioni da lievi a moderate in pazienti non in crescita. Possiamo quindi concludere dai differenti studi esaminati che il trattamento con Invisalign può fornire vantaggi dal punto di vista estetico e funzionale rispetto alle tecniche di biomeccanica fissa in quanto i pazienti riferiscono maggior comfort dato dalla maggiore maneggevolezza degli allineatori rispetto ai brackets dell'apparecchiatura fissa.

Invisalign potrebbe trattare più velocemente i casi non estrattivi semplici ma richiede maggiore tempo dell'apparecchiatura fissa nei casi più complessi.

Risulta sovrapponibile all' apparecchiatura fissa nei casi di allineamento e livellamento, derotazione (tranne che per i canini e i premolari, dove il movimento non è così predicibile) e tipping coronale. Le inclinazioni e i contatti occlusali sembrano essere tra i limiti di Invisalign, in questo caso risulta fondamentale anche l'abilità dell'operatore nel riuscire ad eseguire anche i movimenti più complessi.

L'uso di attachment aggiuntivi e nuove “features” potrebbe essere più efficace per vari tipi di movimento, come espansione corporea dei denti posteriori mascellari, movimenti rotatori dei canini e premolari, estrusione degli incisivi mascellari, e nel controllo dell'overbite, riuscendo così a trattare anche i movimenti più complessi [3].

1.2 Materiali

Gli allineatori trasparenti sono fabbricati con la tecnologia CAD-CAM (Computer-aided design/Computer-aided manufacturing): partendo dall'impronta in gesso dell'arcata dentale del paziente, si procede con una scansione 3D della stessa, al fine di digitalizzarne la geometria e ricavarne modelli 3D virtuali. Successivamente, attraverso l'utilizzo di un software CAD si riproducono gli stadi correttivi della malocclusione ed i modelli fisici delle arcate per ciascuna delle fasi correttive. Sulla base di questi modelli fisici è stampata tutta la serie di allineatori necessaria a soddisfare il trattamento previsto. Il trattamento con allineatori invisibili è basato sull'uso

sequenziale di allineatori, realizzati con materiale termoplastico trasparente e caratterizzati da geometria opportuna. Tali allineatori, applicati sulle arcate dentali, permettono di avere una distribuzione controllata delle forze con conseguente riallineamento graduale dei denti, fino alla posizione e all'orientamento finale, secondo lo specifico piano di trattamento ortodontico. Le forze esercitate dagli allineatori dipendono essenzialmente dalla loro geometria o meglio dalla differenza tra posizione ed orientamento dei denti nel cavo orale e nell'allineatore stesso. Da qui la necessità di realizzare dispositivi in grado, da un lato, di mantenere inalterata la geometria delle arcate per i denti esenti da trattamento, e dall'altro di copiare nel miglior modo possibile il modello fisico che simula la posizione finale dei denti oggetto del programma terapeutico. Altro parametro che influisce sulla qualità della forza applicata, e quindi sul risultato finale del trattamento ortodontico, è dato dalle proprietà meccaniche del materiale di fabbricazione.

In generale le proprietà desiderate per un materiale ortodontico sono:

- Grande elasticità e resilienza;
- Bassa rigidità;
- Buona formabilità;
- Alto immagazzinamento di energia;
- Biocompatibilità;
- Stabilità ambientale;
- Resistenza all'invecchiamento;

- Trasparenza.

I materiali largamente utilizzati per la realizzazione degli allineatori invisibili sono poliuretani, polipropileni, policarbonati, poliesteri, nonché tutti i materiali termoplastici, incentivati anche dall'avvento della tecnologia CAD-CAM. I vantaggi che presentano sono molti, tra i quali la semplicità di utilizzo, le eccellenti caratteristiche estetiche e l'adattabilità superiore.

1.2.1 Poliuretani

La reazione chimica per la sintesi dei poliuretani è stata scoperta in Germania tra la Prima e la Seconda guerra mondiale. Il primo impulso alla scoperta venne da Wurtz nel 1849: egli scoprì la formazione di un isocianato alifatico quando faceva reagire un solfato organico con un cianato. Nel 1937 il professor Otto Bayer sviluppò una nuova tecnica di polimerizzazione facendo reagire i di-isocianati per ottenere una fibra che potesse competere con le fibre di nylon.

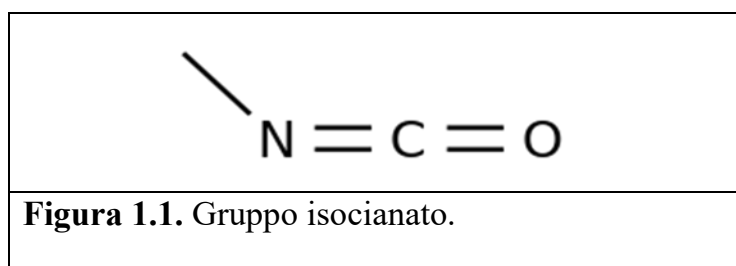
Nel 1938, Rinke riuscì a produrre un liquido di poliuretano a bassa viscosità per ottenere delle fibre. Nel 1942 William Hanford e Donald Holmes della Du Pont de Nemours & Company brevettarono il primo processo industriale per la produzione di poliuretano. Tra il 1940 e il 1950 Du Pont ed ICI sviluppano tutta una serie di poliuretani. Nel 1956 la Du Pont mette in commercio il primo poliuretano.

Vengono genericamente denominati poliuretani (PU) tutte le sostanze polimeriche contenenti più legami uretanici: Sono compresi, quindi, in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico, ecc.

La sintesi dei poliuretani ha come base la reazione tra degli isocianati aventi uno o più gruppi isocianici per molecola con degli alcoli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola (dioli o polioli). Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati; catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, sia a controllare la reazione di sintesi del poliuretano, sia a modificare le proprietà del prodotto finale.

Ogni composto organico che contiene uno o più gruppi isocianato ($-N=C=O$) è detto isocianato. Le molecole con due gruppi isocianati, sono conosciute come diisocianati. Gli isocianati ($R-NCO$), i diisocianati ($OCN-R-NCO$) e più in generale i poliisocianati sono composti chimici caratterizzati dalla notevole affinità verso composti contenenti idrogeno attivo.

La natura chimica del gruppo R può essere di tipo alifatico o aromatico e incide sulla reattività dei diversi isocianati: in generale gli isocianati aromatici sono più reattivi di quelli alifatici. I poliisocianati possono essere costituiti da monomeri o da polimeri e sono caratterizzati dal numero medio di gruppi isocianici reattivi per molecola.



La reazione chimica usata su scala industriale per la produzione di isocianati è stata scoperta da Hentschel nel 1884 e consiste nella reazione fra una molecola con un gruppo funzionale amminico e il fosgene. La reazione sostituisce il gruppo amminico con il gruppo isocianato.

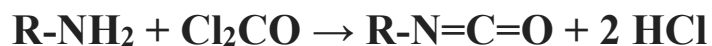


Figura 1.2. Reazione chimica per la produzione degli isocianati

La famiglia dei polioli è molto vasta ed è soprattutto su questa varietà che il formulatore può giocare per creare materiali dalle caratteristiche desiderate. Bisogna distinguere innanzitutto fra polioli polieteri e polioli poliesteri (in

seguito polieteri e poliesteri). I polieteri derivano dalla reazione fra uno starter contenente idrogeni attivi (glicoli, trioli, ecc.) con ossido di etilene e/o propilene.

I poliesteri derivano dalla condensazione di un di- o poli-acido (adipico, aromatici ecc.), con glicoli o trioli (monoetilenglicole MEG, dietilenglicole DEG, butandiolo BD, trimetilolpropano TMP). Storicamente i poliesteri sono stati i primi prodotti impiegati nello sviluppo dei polimeri poliuretanici, ma successivamente sono stati superati in importanza dai polieteri. Oltre ai polieteri ed ai poliesteri, vengono utilizzati altri composti poliossidrilati come olio di ricino, polimeri e copolimeri del butadiene ossidrilati [4,5].

Il poliuretano è uno dei materiali più utilizzati in ingegneria termoplastica grazie alle sue proprietà quali resistenza all'abrasione, resistenza chimica e facilità nella lavorazione, tuttavia non è un materiale inerte in quanto risulta sensibile al calore, all'umidità e agli enzimi salivari, e presenta un grado di tossicità [6].

1.2.2 Poliuretano termoplastico, TPU

Il poliuretano termoplastico è uno dei materiali termoplastici ingegneristici più versatili con proprietà elastomeriche. Combina le proprietà della gomma vulcanizzata con la processabilità dei polimeri termoplastici. Può essere ripetutamente fuso e trasformato.

È un polimero ottenuto dalla policondensazione di un isocianato con un diolo: la natura chimica di questa catena influenza il comportamento meccanico e la resistenza chimica del materiale. Tanto più la catena è lunga tanto più il materiale assume caratteristiche simili alla gomma naturale, mentre con catene corte oltre un certo limite di trazione, si ha un comportamento plastico con deformazione permanente: non sono quindi necessari plastificanti per variare le proprietà meccaniche.

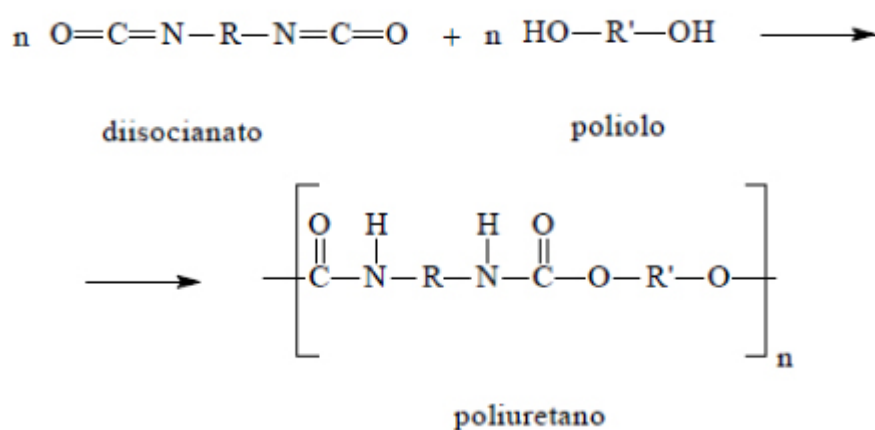


Figura 1.3. Reazione per sintesi del poliuretano e sua unità strutturale ripetitiva di base

Il diolo è di solito un polimero a basso peso molecolare (1000 uma) con gruppi terminali ossidrilici, mentre il diisocianato più utilizzato è il toluene-2,4-diisocianato. In base alla natura dell'alcol polimerico utilizzato, possono essere prodotti diversi tipi di poliuretano.

Possiede notevoli proprietà:

- Eccellenti proprietà fisiche;
- Eccellente resistenza chimica;
- Eccellente resistenza all'abrasione;
- Impermeabilità;
- Eccellenti caratteristiche di adesione;
- Facile lavorabilità;
- Biocompatibilità.

Tra le caratteristiche svantaggiose del poliuretano termoplastico si ha la non resistenza agli acidi ed alle basi, la necessità di aggiungere additivi per resistere ai raggi UV. Il poliuretano non è un materiale inerte ed è sensibile al calore, all'umidità e al contatto prolungato con gli enzimi salivari.

1.2.3 Il polipropilene, PP

Il polipropilene è un polimero termoplastico con struttura parzialmente cristallina, molto leggero e simile al polietilene ad alta densità. L'unità strutturale ripetitiva è il propilene.

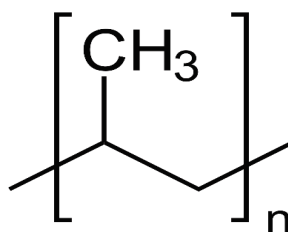


Figura 1.4. Unità strutturale ripetitiva del polipropilene

Il polipropilene è la terza materia plastica dal punto di vista dei volumi di vendita ed è uno dei materiali meno costosi, poiché può essere sintetizzato da derivati petrolchimici grezzi a basso costo utilizzando catalizzatori di tipo Ziegler-Natta. Questi catalizzatori possono presentare diverse formulazioni e sono costituiti da complessi organometallici di metalli di transizione, preparati per trattamento di un trialchilalluminio con composti del Titanio. Dopo la loro introduzione nel 1953, questi catalizzatori hanno rivoluzionato il campo della chimica dei polimeri, grazie a due particolari vantaggi: i polimeri che si formano sono lineari, praticamente senza alcuna ramificazione della catena e la polimerizzazione è controllabile dal punto di vista stereochimico. È possibile produrre forme isotattiche, sindiotattiche ed atattiche secondo il sistema di catalizzatore utilizzato.

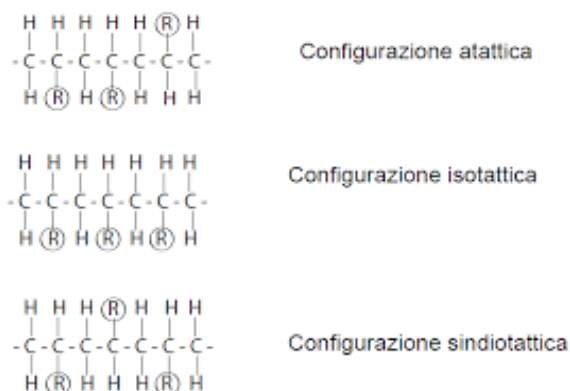


Figura 1.5. Polipropilene isotattico, sindiotattico ed atattico

Il polimero lineare ottenuto con il processo di Ziegler-Natta è il polipropilene ad alta densità, polimero altamente cristallino con 4000-7000 unità di

polipropilene per catena ed un peso molecolare variabile nel range 100000-200000 uma. La presenza dei gruppi metilici sulle catene non solo innalza la temperatura di transizione vetrosa, a cui corrisponde una temperatura di distorsione al calore maggiore, ma limita anche la rotazione delle catene originando così un materiale più resistente ma meno flessibile. La robustezza e la resistenza al calore sono molto maggiori per il polipropilene ad alta densità rispetto ai prodotti ramificati della polimerizzazione radicalica, detti polipropilene a bassa densità. Il polipropilene isotattico, ad esempio, ha punto di fusione compreso fra 165 e 177°C e può essere sottoposto ad una temperatura di 120°C senza deformarsi. Il polipropilene ha proprietà equilibrate ed attraenti per la produzione di molti manufatti, ed includono:

- Buona resistenza chimica, all'umidità ed al calore;
- Bassa densità: 900-910 kg/m³;
- Buona durezza superficiale;
- Stabilità dimensionale;
- Eccellente resistenza a fatica in flessione;
- Buona resistenza ai carichi, alla trazione, all'impatto ed all'abrasione;
- Proprietà isolanti;
- Buona resistenza alle condizioni atmosferiche, ma non agli idrocarburi alifatici e aromatici;
- Elevato potenziale di riciclabilità.

Il polipropilene si presenta come un materiale inodore, insapore, incolore, anche se può essere facilmente colorato con coprenti ad elevata lucentezza superficiale e può apparire da traslucido a opaco. Fisiologicamente si presenta innocuo, pertanto è particolarmente adatto a impieghi nei settori alimentare e farmaceutico.

Il nome commerciale del polipropilene è Moplen, marchio registrato dalla Montedison fino al 1983 e poi dalla Himont S.p.a.

1.2.4 Il policarbonato, PC

Il policarbonato, ottenuto nel 1902 dalla reazione di condensazione del bisfenolo con composti dell'acido carbonico, appartiene alla grande famiglia dei tecnopolimeri, materiali dalle proprietà meccaniche elevate, e al gruppo dei termoplastici. Come polimero termoplastico è termodeformabile e può quindi assumere conformazioni diverse con raggi di curvatura anche notevoli. Il policarbonato può essere laminato al fine di realizzare vetri antiproiettile. L'unità struttura ripetitiva di base è la seguente:

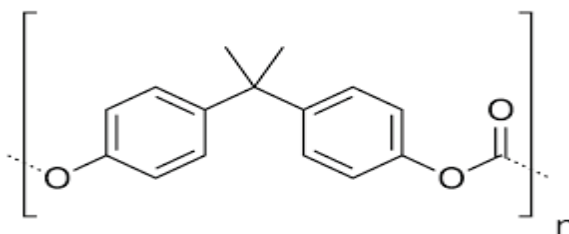


Figura 1.6. Struttura del policarbonato termoplastico

I due gruppi fenilici e i due gruppi metilici attaccati allo stesso atomo di carbonio nell'unità strutturale ripetitiva causano un elevato impedimento sterico e rendono la struttura molecolare molto rigida. Tuttavia, i singoli legami carbonio-ossigeno nel legame carbonato forniscono una certa flessibilità alla molecola lungo l'intera struttura, cosa che conferisce un'elevata resistenza agli urti. A temperatura ambiente presenta una resistenza a trazione relativamente elevata ed una resistenza all'urto molto alta. Quest'ultima diminuisce quando il polycarbonato è esposto a climi caldi ed umidi, che provocano anche un abbassamento del modulo elastico a flessione. Tra le altre caratteristiche del polycarbonato si ritrovano:

- Basso peso specifico e leggerezza;
- Buona resistenza termica ed acustica;
- Isolamento elettrico;
- Buona resistenza al creep;
- Elevata stabilità dimensionale, che lo abilita ad essere usato per parti strutturate di precisione dove sono richieste tolleranze strette;
- Resistenza ad elevati agenti chimici ma viene attaccato dai solventi;
- Impermeabilità all'acqua e all'umidità;
- Trasparenza ottica e permeabilità alla luce superiore a quella del vetro;
- Facilità di colorazione;
- Non nocività per l'uomo;

- Elevato potenziale di riciclabilità;

Di contro il policarbonato è graffiabile a causa della sua bassa durezza superficiale e presenta debole resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi ultravioletti, causa quest'ultima dei rapidi fenomeni di degradazione fotosensibile (ingiallimento, torpidità ed erosione visibile al microscopio in alcuni punti del materiale).

I policarbonati sono fabbricati negli Stati Uniti dalla General Electric con il nome di Lexan e dalla Mobay con il nome Merlon.

1.2.5 Polietilentereftalato glicole, PETG (Poliestere)

Il PETG, materiale di recente introduzione, fa parte della famiglia dei poliesteri. È una resina co-poliestere termoplastica non cristallina, variante del polietilentereftalato (PET) modificato con glicoli al fine di migliorarne le proprietà.

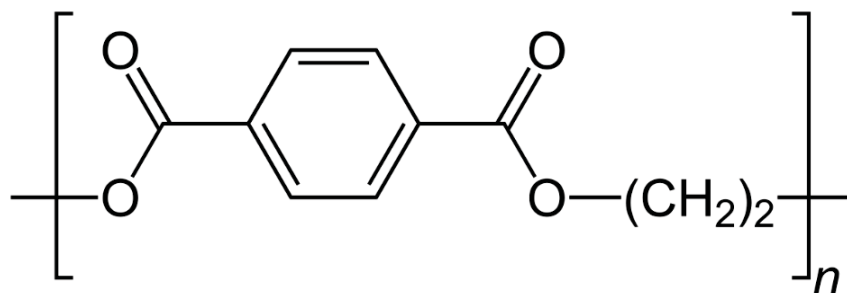


Figura 1.7. Unità strutturale ripetitiva di base del PET

Il PETG è un materiale particolarmente durevole, con caratteristiche non nocive per l'ambiente (no emissione di gas durante la lavorazione). Tra le caratteristiche del materiale si ritrovano:

- Buone proprietà meccaniche;
- Buona resistenza a fatica;
- Stabilità dimensionale;
- Ottima termoformabilità e piegatura (a caldo e a freddo in bassi spessori);
- Ottima resistenza all'urto;
- Buone qualità ottiche;
- Elevata resistenza chimica;
- Impermeabilità;
- Eccellente trasparenza.

È un materiale che, anche alle basse temperature, mantiene inalterate le sue proprietà. Tra i difetti del polietilentereftalato glicole si trovano la limitata resistenza alle alte temperature (range di temperatura di utilizzo va da -40°C a +65°C) e la limitata resistenza ai raggi ultravioletti.

1.2.6 Materiali a confronto: proprietà meccaniche e chimiche

Nel 2001 uno dei primi materiali utilizzati per la fabbricazione degli Invisalign fu Prooced30 un mix di polimeri che tuttavia non garantiva le proprietà chimiche e fisiche necessarie per far fronte ai movimenti dentari richiesti.

Nel 2013 Prooced30 fu sostituito da un nuovo materiale Exceed30 (poliuretano metilene difenildiisocianato 1,6-esandiolo), un materiale più elastico del precedente in grado di resistere meglio agli stress, dunque non ancora in grado di far fronte alle esigenze degli ortodontisti che dovevano comunque a fine trattamento rifinire i casi con l'ortodonzia fissa.

La svolta si ebbe nel 2013 quando Invisalign incominciò ad utilizzare un nuovo materiale, lo Smarttrack, un poliuretano/copoliestere termoplastico aromatico multistrato in grado di far fronte alle esigenze che il trattamento richiedeva [7].

Questa nuova tecnologia, LD30, ha tre vantaggi in più rispetto a EX30: maggior controllo nell'applicazione delle forze ortodontiche, maggiore elasticità, stabilità chimica e una precisione maggiore nell'allineamento [8,9].

Numerosi sono gli studi eseguiti per mettere a confronto i vari materiali in quanto sappiamo che un materiale deve essere caratterizzato sia da ottime proprietà estetiche che da buone proprietà meccaniche che dipendono dalla struttura dei costituenti principali.

In particolare, lo studio di Condo del 2018 ha messo a confronto i due materiali utilizzati da Invisalign con lo scopo di indagare e confrontare le principali caratteristiche tecniche-morfologiche di Invisalign delle due diverse miscele di polimeri: EX30 (Exceed30) e LD30 (Smarttrack), per

capire meglio da un punto di vista chimico-fisico le proprietà che lo rendono l'attuale miscela ideale per la realizzazione degli allineatori.

Nello studio vengono analizzati sia mascherine nuove che utilizzate, di entrambi i materiali: 20 per EX30 e 20 per LD30 divise poi in ulteriori sottogruppi in quanto metà sono state usate per 2 settimane circa 22 ore al giorno e un'altra metà non sono state usate.

I campioni sono stati analizzati con la Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR) e con la Microspettroscopia Raman (RMS) per valutare la struttura chimica dei due diversi polimeri prima e dopo l'uso.

In seguito, è stato studiato il grado di cristallinità, utilizzando la tecnica della diffrazione dei raggi X (XRD) per valutare, confrontare ed analizzare le fasi cristalline dei due materiali così da identificare le proprietà chimico-fisiche che descrivono i loro comportamenti meccanici prima e dopo l'uso clinico.

Successivamente per verificare le caratteristiche meccaniche delle due miscele di polimeri, sono state effettuate prove di indentazione e resistenza alla frattura, così da confrontare le possibili differenze nel comportamento a partire da campioni con la stessa geometria realizzati nello stesso modo.

Le analisi FTIR e RMS rivelano che ambedue i materiali sono a base poliuretanica, tuttavia LD30 ha un altro polimero che non viene specificato dalla casa produttrice che sarebbe responsabile delle ulteriori proprietà. E' stato mostrato che entrambi, usati per due settimane, non hanno assorbito

materiale biologico e da un punto di vista strutturale le indagini XRD hanno confermato la componente amorfa.

I polimeri amorfi possiedono un arrangiamento della struttura molecolare irregolare, e un impacchettamento a livello molecolare povero. Al contrario, alcuni polimeri mostrano una struttura molecolare regolarmente disposta, la cui componente chimica permette alle catene di ripiegarsi su se stessi in modo organizzato.

Tutti i polimeri cristallini conservano, nella loro struttura, regioni amorfe che collegano le regioni cristalline; pertanto, i polimeri cristallini sono spesso chiamati semicristallini.

La bassa cristallinità crea vantaggi in termini di flessibilità, resilienza e adattamento, ma non in resistenza meccanica, resistenza chimica e stabilità. Entrambe le miscele sono trasparenti, elastiche e ben adattabili ai denti, anche se LD30 sembra possedere una maggiore traslucidità e flessibilità pur mantenendo un miglior livello di resilienza rispetto all'EX30.

Inoltre dal punto di vista meccanico, il grado più alto di elasticità permette un migliore adattamento alla morfologia dentale, aderendo perfettamente a qualsiasi superficie e fornendo sicurezza in termini di continuità della forza rilasciata durante il trattamento rispetto a quella di un allineatore costruito da un materiale più rigido.

Le modifiche chimiche di entrambi erano simili dopo l'uso in accordo con ciò che è stato affermato da Bradley 2015 [10].

I risultati, ottenuti dalle prove di trazione e indentatura, tra LD30 e l'EX30 potrebbero essere descritte in una maggiore resistenza alla rottura di LD30, più rigido del EX30, il quale presentava invece un pronunciato comportamento plastico. Il materiale LD30 aveva un limite elastico maggiore, quindi meno suscettibile all'usura.

In definitiva questo studio ha messo in luce come il nuovo materiale LD30 grazie all'ulteriore miscela di polimeri in aggiunta alla struttura di Exceed30, dimostri maggiori proprietà quali: traslucenza, maggior adattabilità, flessibilità e un maggiore controllo delle forze [7].

Per quanto riguarda invece il parametro estetico che deve essere sempre considerato in quanto la scelta di sottoporsi ad un trattamento con Invisalign viene principalmente per esigenze estetiche, alcuni studi hanno valutato la stabilità del colore delle mascherine se sottoposte ad agenti coloranti come ad esempio lo studio di Chen lu liu del 2016 [9].

In questo studio sono stati selezionati 6 allineatori di 3 diverse case produttrici (Invisalign, Smartee e Angelalign): gli allineatori vengono immersi per 12 ore e 7 giorni in varie soluzioni coloranti (caffè, the nero, vino rosso) e in una soluzione di controllo di acqua distillata, al fine di valutare le alterazioni di colore, chimiche e morfologiche attraverso FTIR e il SEM, dopo 12 ore e 7 giorni.

L'analisi FTIR ha confermato che: gli allineatori Invisalign sono a base di PU, gli allineatori e / o ritentori Angelalign di policarbonato (PC) e gli allineatori Smartee di PETG.

Le alterazione nel colore sono associate all' assorbimento di sostanze sulla superficie; infatti il protocollo Invisalign vieta l'utilizzo delle mascherine quando si bevono determinate bevande, come ad esempio il caffè. Tutti gli allineatori si mantenevano stabili, se immersi in acqua distillata, tuttavia potevano subire qualche modifica se immersi nelle soluzioni coloranti.

La colorazione dipende dal materiale da cui sono costituiti; infatti i polimeri PU contengono il gruppo polare '-NHCOO-' e questa unità strutturale è incline alla formazione di legami di idrogeno che interagiscono con i legami idrofili dei pigmenti in soluzioni, facilitando così l'assorbimento dei pigmenti sul materiale.

Al contrario, i polimeri PC e PETG contengono gruppi di superficie, come '-COO-' e 'C-O-C', che sono meno polari di '-NHCOO-'. Come conseguenza a ciò Invisalign tende a colorarsi maggiormente rispetto a Smartee e Angelalign.

Inoltre, le variazioni di colore possono essere spiegate dalle caratteristiche superficiali dei materiali, come la rugosità, che potrebbe anche accelerare l'assorbimento di pigmenti; i risultati del SEM nel presente studio suggeriscono che la superficie del materiale a base di PU tende ad essere più ruvida con maggiore porosità.

Le porosità delle superfici degli allineatori possono essere il risultato del degrado dei materiali; quando gli allineatori sono usurati nel cavo orale, la loro rugosità superficiale sarebbe più evidente a causa di microfratture e abrasioni dovute, alla deglutizione e al bruxismo, contribuendo così alla pigmentazione e alla perdita della trasparenza.

Quello che molti studi hanno cercato di analizzare è stato come potevano cambiare le proprietà chimiche e meccaniche degli allineatori dopo invecchiamento in modo da poter capire se l'ambiente orale potesse in un qualche modo alterare le proprietà di quest' ultimi e quindi anche la loro efficacia [6,7,9,11].

Nello studio di Lombardo del 2015 vengono analizzate le proprietà ottiche di 3 diversi tipi di allineatori: Invisalign, F22 (a base di poliuretano) e All In, prima e dopo invecchiamento artificiale con saliva, allo scopo di analizzare attraverso spettroscopia FTIR come possano variare i loro spettri in trasmittanza e assorbanza; la trasparenza di questi allineatori infatti è la chiave del loro successo!

Non tutti i materiali possiedono le stesse caratteristiche chimiche, prima o dopo l'usura, e quindi ne consegue che le proprietà ottiche, accanto a quelle meccaniche, saranno colpite in maniera differente dallo stress masticatorio, dagli enzimi salivari, dai coloranti alimentari, a cui sono esposti nell'ambiente orale durante i 14 giorni in cui vengono indossati (almeno 22 ore al giorno, secondo i produttori).

Dai risultati si evince che F22 risulta avere maggior trasparenza rispetto Invisalign e All In sia prima che dopo invecchiamento.

Lo studio di Schuster et al invece analizza come cambia la struttura delle mascherine di Invisalign dopo invecchiamento orale, analizzando quindi sia le proprietà chimiche attraverso l'analisi FTIR, sia i cambiamenti superficiali attraverso la microscopia a scansione e la microanalisi Xray, sia le proprietà meccaniche con il test di Vicker.

Lo studio inoltre analizza, mediante gascromatografia spettroscopia di massa, le eventuali sostanze rilasciate dopo invecchiamento artificiale in una soluzione di etanolo al 25% per 2 settimane.

Le analisi dimostrano come ci siano a livello superficiale dei cambiamenti (distorsioni, crack superficiali, regioni calcificate) e come la struttura del materiale sia a base di 1,6 esandiolo metilene diisocianato di difenile. La spettroscopia conferma l'assorbimento di una pellicola proteica costituita da ammine, gruppi ammidici e alcool, la microscopia a scansione elettronica e le analisi Xray invece, depositi di calcio e fosforo nelle regioni calcificate dei campioni insieme a sodio, cloro e potassio. Il test di Vicker rivela alterazioni dovute alla forza masticatoria ed infine il GC-MS non evidenzia materiale rilasciato in vitro ma questo dato necessita di ulteriori indagini in vivo.

Negli ultimi anni si è iniziato a sfruttare la biotecnologia per dare vita a materiali dalle caratteristiche ricercate; infatti, numerosi studi hanno analizzato come le miscele dei vari polimeri più utilizzati potessero dare

origine a nuovi materiali combinando le caratteristiche migliori di ciascun componente.

Il PETG, TPU e il PC sono i materiali più utilizzati come afferma Zhang nel suo articolo [12]. Il (PETG) è un copolimero non cristallino amorfo del polietilene tereftalato (PET) e ha buone proprietà meccaniche, ottiche, resistenza alla fatica e stabilità dimensionale; per queste eccellenti caratteristiche, Il PET e il PETG giocano un ruolo importante nella famiglia degli elastomeri termoplastici (TPE) e le loro applicazioni si trovano in quasi tutti i settori industriali.

Il polycarbonato (PC) è un materiale molto resistente e ha caratteristiche che assomigliano a quelle del polimetilmetacrilato (PMMA), ma il PC è più forte e utilizzabile in un intervallo di temperatura più ampio.

Questo materiale termoplastico è anche altamente trasparente per la luce visibile e ha una migliore trasmissione della luce, caratteristica di molti materiali vetrosi.

Il poliuretano termoplastico (TPU) è uno dei materiali di ingegneria termoplastica più versatili con proprietà elastomeriche; combina le proprietà meccaniche alle proprietà della gomma vulcanizzata con la lavorabilità dei polimeri termoplastici e può essere ripetutamente fuso e trattato a causa dell'assenza di reti chimiche che normalmente esistono nella gomma.

Il TPU possiede una miriade di proprietà favorevoli: fisiche, resistenza chimica, all'abrasione e facilità di lavorazione. La miscelazione dei polimeri

è stata accettata come un metodo efficiente e economico per implementarne le proprietà.

Per ottenere un prodotto che si possa utilizzare bisogna tenere in considerazione l'importanza dei vari partner di miscelazione in modo da ottenere una miscela che possa essere classificata come miscibile o meccanicamente compatibile. Ad oggi, una considerevole quantità di letteratura sulle miscele di poliestere è stata pubblicata: PETG/PET, PETG/LCP, PC/ABS, PC/PP, TPU/PVDF, TPU/PP e TPU/PMMA.

Questi studi hanno dimostrato che la miscelazione dei polimeri era effettivamente un modo efficace per migliorare le proprietà meccaniche, allo scopo di avere un'alta prestazione del materiale ingegneristico.

L'obiettivo di questo studio è di migliorare le proprietà meccaniche della miscela di polimeri PETG/PC/TPU mettendo a confronto i vari componenti della miscela a diverse percentuali, per vedere quale meglio rispecchiasse le caratteristiche richieste dall'ortodonzia invisibile.

Le proprietà meccaniche (resistenza alla trazione, assorbimento di acqua e stress rilasciato) delle varie miscele di PETG/PC/TPU sono state poi confrontate con quelle di due prodotti termoplastici commerciali, Erkodur e Biolon.

I risultati di questo studio hanno dimostrato che la resistenza alla trazione e la resilienza di PETG/PC aumentano con l'aumento del PC, ma l'allungamento alla rottura diminuisce; ciò significa che il recupero elastico

a breve termine è maggiore, ma a lungo termine l'affidabilità delle prestazioni è inferiore. Al contrario, la resistenza alla trazione del PETG/TPU con l'aumento del TPU risulta minore, mentre l'allungamento a rottura è superiore.

La resilienza diminuisce man mano che il rapporto di miscelazione del TPU aumenta, quindi le performance a lungo termine crescono ma il recupero elastico a breve termine diminuisce.

L'assorbimento dell'acqua invece è direttamente proporzionale alla quantità del TPU.

La miscela che risulta avere le proprietà migliori è 70/10/20% PETG/PC/TPU.

Un altro studio invece mette a confronto 5 tipi di miscele di PETG e PC2858 sempre con Erkodur e Biolon risultando migliore la miscela 70/30%; il PC infatti ha una resistenza alla trazione e alla flessione migliore rispetto al TPU se miscelato con il PETG [13].

In conclusione mettendo a confronto il nuovo materiale Invisalign con i precedenti, migliorano significativamente le proprietà meccaniche, l'adattamento alla superficie dentale e il rilascio delle forze risulta essere più controllato, evitando così ulteriori refinement con l'ortodonzia fissa, necessari con il precedente materiale.

I pazienti riferiscono maggiore comfort e minor dolore con il materiale Smarttrack [8].

Se andiamo ad analizzare le proprietà ottiche del materiale confrontandole con altri, data la presenza del gruppo polare '-NHCOO-' nella resina poliuretanica, notiamo che il materiale tende alla colorazione quando immerso in sostanze colorate, motivo per cui la casa produttrice Invisalign consiglia fortemente di evitare l'assunzione delle bevande (eccetto l'acqua) durante l'utilizzo delle mascherine.

Gli studi in vitro non rivelano il rilascio di sostanze, tuttavia sono necessari ulteriori indagini in quanto l'ambiente orale e gli insulti masticatori potrebbero condizionare questi risultati.

1.3 Processi produttivi

Il movimento dei denti senza l'uso di bracket, o fili è stato descritto già nel 1945 dal Dr. H.D. Kesling, che riferì l'utilizzo di un apparecchio flessibile per il posizionamento dei denti.

In seguito, Nahoum e altri hanno descritto gli allineatori invisibili, così come la tecnica sviluppata da Raintree Essix (Nuovo Orleans, La) che utilizzava apparecchi trasparenti prodotti a partire da modelli in gesso; gli allineatori erano costituiti da "divots" che esercitavano una forza per spostare i singoli denti, e dalle "window", che creavano lo spazio in cui muoversi.

Questo tipo di apparecchio era efficace nel correggere lievi discrepanze nell'allineamento, tuttavia, i movimenti risultavano limitati a 2-3 mm; per ulteriori spostamenti, era necessaria una nuova impronta.

Align Technology, Inc (Santa Clara, California), introdusse il sistema Invisalign diversi anni fa, riprendendo i principi di Kesling, Nahoum, e Raintree Essix, utilizzando la tecnologia (CAD-CAM) in combinazione con la tecnologia di laboratorio per fabbricare una serie di apparecchi personalizzati estetici e rimovibili, che potessero muovere i denti dall'inizio alla fine, attraverso un set completo di mascherine fornite immediatamente al paziente [14].

Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse per i trattamenti ortodontici con apparecchi rimovibili, grazie ai più recenti progressi tecnologici nella scansione, CAD/FEM software e tecniche di prototipazione rapida (RP).

Il processo di fabbricazione inizia con l'acquisizione di scansioni digitali (reverse engineering (RE) dei denti del paziente, in modo che un modello 3D possa essere riprodotto. Questo passaggio può essere effettuato, a partire da un modello in gesso dei denti creato da un'impronta della bocca del paziente, utilizzando un sistema RE, o direttamente utilizzando uno scanner intraorale. I tecnici ortodontici specializzati, pianificano poi ogni singolo movimento individuale dei denti in base al trattamento come prescritto dall'ortodontista (computer aided virtual straightening).

Un modello fisico 3D viene poi prodotto da un sistema RP (Align Technology Inc. utilizza SLA (Apparato Stereolitografico)).

Infine da questo modello fisico, l'aligner (0,4 mm di spessore) è prodotto mediante termoformatura sotto vuoto, attraverso un foglio di resina poliuretanica (fabbricazione dell'allineatore) [15].

1.3.1 Prototipizzazione rapida (RP)

La prototipazione rapida è una tecnica che permette di costruire oggetti, anche geometricamente complessi, direttamente dal modello matematico realizzato su un sistema CAD tridimensionale. La tecnologia si basa sulla considerazione che ogni elemento può essere pensato come unione di tante sezioni di spessore infinitesimo, il prototipo viene così realizzato sezione dopo sezione risolvendo un problema tridimensionale come una successione di problemi bidimensionali. Tutte le tecniche di prototipazione rapida sono caratterizzate dallo stesso approccio base adottato, che può essere schematizzato come segue:

1. Il prodotto è rappresentato in modo inequivocabile su un sistema CAD/CAM come un insieme di superfici chiuse che ne racchiudono il volume, ovvero sono specificate univocamente le superfici interne ed esterne;

2. Le superfici e i volumi così rappresentati sono convertiti in un file di formato “STL” che approssima le superfici del modello con poligoni e triangoli, tanto più fitti quanto più curva è la superficie dell’oggetto.

3. Un software analizza il file STL e genera delle sezioni orizzontali nel modello ricreate attraverso la solidificazione di polimeri liquidi o tramite l’aggregazione di particelle in forma di polveri andando così a creare fisicamente il modello tridimensionale inizialmente rappresentato sul sistema CAD/CAM.

Lo sviluppo della prototipazione rapida può essere visto in 4 aree principali che ne rappresentano gli aspetti chiave: input, metodo, materiali e applicazioni:

- **Input:** ovvero l’informazione elettronica richiesta per descrivere l’oggetto fisico. Si hanno due possibili punti di partenza, il modello rappresentato in un sistema CAD oppure un oggetto fisico dal quale è possibile costruirne un modello CAD grazie a tecniche di reverse engineering.

- **Metodo:** sebbene vi siano attualmente più di 20 aziende di prototipazione rapida i metodi utilizzati dalle macchine possono essere classificati nelle seguenti categorie: fotopolimerizzazione, taglio e incollaggio, fusione e solidificazione, unione e fissaggio.

- **Materiali:** lo stato iniziale dei materiali può essere solido, liquido oppure in polvere, la categoria più variegata è quella dei solidi e comprende carta, nylon, cera, resine, metalli e ceramici.

- **Applicazioni:** le applicazioni principali possono essere raggruppate in tre macroaree, ovvero il design, l'ingegneria e la fabbricazione. Un ampio gruppo di tipologie d'aziende può sfruttare a proprio favore la prototipazione rapida, tra le quali l'industria aerospaziale, automobilistica, biomedica, elettrica ed elettronica.

Tutto ebbe inizio negli anni '70, quando si diffuse un nuovo metodo di informazione medica basato sui raggi X, cioè l'esame tomografico o tomografia computerizzata (TC).

La necessità di affrontare la complessità geometrica ha introdotto RP nel campo odontoiatrico.

L'emergere della tecnologia RP nell'ortodonzia ha innovato le procedure cliniche e di laboratorio eliminando alcune fasi intermedie e l'indipendenza della qualità dei risultati dalle competenze degli operatori; questo indica il potenziale del nuovo metodo, che è in grado di sostituire la tradizionale "presa dell'impronta".

I metodi RP sono utilizzati per abbreviare sostanzialmente il tempo per sviluppare modelli, stampi e prototipi. Ci sono diverse tecnologie RP disponibili.

L'idea chiave di questa nuova tecnologia RP si basa sulla decomposizione dei modelli tridimensionali al computer in strati di sezione trasversale sottili, seguiti da strati che formano fisicamente gli strati accumulando strato per strato.

1.3.2 Fasi del ciclo

Come già descritto tutte le tecniche di prototipazione rapida seguono il medesimo approccio, è possibile quindi elencare e descrivere le fasi di quello che è comunemente detto, ciclo di prototipazione rapida. Si sono individuate cinque fasi:

1. modellazione tridimensionale;
2. conversione e trasmissione dei dati;
3. controllo e preparazione;
4. costruzione;
5. post-processo.

Modellazione tridimensionale

La modellazione tridimensionale su un supporto CAD è il prerequisito basilare di tutti i processi ed è la parte che comporta il maggior dispendio di tempo.

Conversione e trasmissione dei dati

Il modello CAD è poi convertito nel formato “STL” che approssima la superficie con triangoli; le superfici molto curve sono rappresentate con un’alta densità di triangoli, generando file “STL” molto grandi. La maggior parte, se non tutti i principali fornitori di sistemi CAD/CAM, hanno sviluppato e integrato l’interfaccia CAD-STL, in modo tale da effettuare

automaticamente la conversione, facendo sì che questa fase del ciclo sia la più semplice e veloce.

Controllo e preparazione

Prima di procedere con la fase di creazione fisica del prototipo occorre controllare che il file sia privo di errori, potenzialmente contenuti nel modello CAD che può presentare vuoti e fessure. Questi problemi, se non corretti, possono causare il fallimento della creazione del prototipo, con lo spreco di tempo e risorse. La correzione è effettuata dagli operatori, assistiti da software, questa fase è complessa, specialmente nel caso in cui si operi con un elevato numero di entità geometriche. Una volta che il file “STL” è privo di errori, il computer del sistema di prototipazione rapida lo analizza e lo seziona. La fase di preparazione dei parametri costruttivi è molto delicata e deve essere accompagnata da un’adeguata documentazione. Devono essere stabiliti molti parametri, ad esempio, profondità e potenza del laser, posizionamento del modello, ecc.

Costruzione

Per la maggior parte dei sistemi di prototipazione rapida questa fase è completamente automatizzata e spesso gli operatori lasciano lavorare la macchina di notte poiché il processo può impiegare molte ore e l’operatore non può più intervenire una volta avviata l’operazione.

Post-processo

La fase terminale del processo è quella più manuale, di conseguenza è anche una fase molto delicata perché il pericolo di danneggiare il prototipo con una manovra errata è elevato. Il processo di pulitura consiste nella rimozione di parti in eccesso rimaste sul pezzo, ovvero supporti, resina intrappolata e altre parti a seconda della tecnologia utilizzata. La finitura si riferisce a processi secondari come la sabbiatura o la verniciatura, il cui scopo è quello di migliorare le caratteristiche superficiali ed estetiche del pezzo.

1.3.3 Classificazione dei metodi RP: stereolitografia

Le tecnologie di prototipazione rapida possono essere suddivise in quelle che comportano l'aggiunta di materiale e quelle che comportano la sua rimozione; secondo Kurth, le tecnologie possono essere suddivise in base allo stato del materiale del prototipo prima della formazione del pezzo; quelle a base liquida possono comportare la solidificazione della resina a contatto con un laser, la solidificazione di un fluido elettroindurente, o la fusione e la successiva solidificazione del materiale di prototipazione, i processi che utilizzano composti in polvere, invece, possono essere fabbricati o con un laser o con l'applicazione selettiva di un legante.

Infine quei processi che utilizzano lastre solide possono essere classificati a seconda che le lastre siano unite con un laser o con un adesivo.

La più popolare tra le tecnologie RP attualmente disponibili è forse la stereolitografia.

L'apparato di stereolitografia è stato inventato da Charle Hull di 3D Systems Inc.

E' stato il primo sistema di prototipazione rapida commercialmente disponibile e attualmente il più diffuso. Il processo stereolitografo è basato sulla fotopolimerizzazione; le parti sono costruite a partire da una resina liquida fotosensibile (detta foto-polimero) solidificata sotto l'esposizione di un raggio laser (tipicamente ultravioletto) che scansiona la superficie della resina. Queste resine sono formulate con fotoiniziatori e monomeri liquidi, che possono contenere anche leganti ed altre sostanze in grado di conferire al prodotto le caratteristiche meccaniche e chimiche richieste.

I componenti principali del sistema sono un computer per la generazione dei dati macchina, un computer per il controllo delle parti in movimento, un pannello di controllo, il laser, il sistema ottico e la camera di processo, ovvero un recipiente riempito di resina liquida foto-sensibile, al cui interno è presente una piattaforma che può abbassarsi o sollevarsi grazie alla presenza di un elevatore. La sorgente laser è collocata sopra al recipiente e il suo fascio viene deviato opportunamente.

Il processo parte come per tutte le tecniche dal file "STL" creato a partire dal modello CAD tridimensionale. Il primo passo è l'esecuzione dello slicing, ovvero la generazione delle sezioni del pezzo (di spessore compreso tra i 0.025 e 0.5 mm) e la generazione dei supporti per sostenerlo nella fase di costruzione. Dopo aver completato questa fase preliminare comincia la

creazione del prototipo; la piattaforma è al suo livello più alto, ricoperta da appena uno strato di resina opportunamente livellato, il laser comincia a tracciare la sezione inferiore del pezzo come previsto dal file “STL”, si osserva così la solidificazione localizzata della prima sezione. Una volta terminata la solidificazione, l’elevatore abbassa di un livello la piattaforma che si ricopre di uno strato di fotopolimero liquido e il laser solidifica la sezione successiva. E’ da sottolineare che alcuni micrometri dello strato indurito a contatto con l’atmosfera rimangono liquidi poiché l’ossigeno ne inibisce la reazione, questo comportamento è molto favorevole al processo perché agevola l’adesione tra strati successivi. Il processo si ripete finché non viene solidificata anche l’ultima sezione, quella superiore del pezzo.

Per ragioni di tempo il laser non può solidificare totalmente la sezione ma si limita ai profili e ad un certo numero di linee che congiungono il perimetro interno con quello esterno. Al termine di questa fase, la parte prodotta, detta “green part”, contiene ancora del liquido intrappolato e inoltre le sue pareti non sono completamente polimerizzate. Il pezzo deve quindi subire ulteriori trattamenti agli ultravioletti e viene quindi esposto ad una lampada UV per un tempo che è funzione del tipo di resina e della geometria, il pezzo è ora denominato “red part”.

Ultimato il post-trattamento si provvede all’asportazione dei supporti, alla finitura e alla pulizia sempre manuali [16].

Nello studio di Martorelli vediamo come la tecnica RP viene messa a confronto con la tecnica CNC: la prima viene anche denominata additiva in quanto viene aggiunto del materiale per giungere alla forma desiderata mentre di contro la seconda è denominata sottrattiva in quanto il materiale viene sottratto.

Il processo di costruzione (RP) strato per strato introduce un errore sulla quantità di materiale utilizzato rispetto al volume specificato dal modello di progettazione assistita.

Questo errore fa sì che la scala effetto sul profilo della superficie influisca negativamente sulla precisione dimensionale e sulla finitura superficiale per i diversi orientamenti di costruzione delle parti; superfici inclinate e curve mostrano gli effetti scala in modo più predominante rispetto ad altre, così facendo l'orientamento, in cui la parte è costruita, ha un effetto significativo sulla qualità delle varie superfici del pezzo.

Oggi non c'è modo che l'effetto scala possa essere completamente eliminato. Sebbene il processo RP sia più efficiente della tecnica CNC tradizionale non richiedendo tanta progettazione manuale (la lavorazione CNC comporta invece la programmazione CAM, e quindi si passa molto tempo a programmare i percorsi degli strumenti) e generando così i modelli rapidamente e indipendentemente dalla complessità della forma, i sistemi CNC consentono di ottenere una maggiore precisione dei sistemi RP non presentando l'effetto scala.

Per dimostrare ciò, in questo studio vengono messe a confronto le simulazioni CAD-FEM di 3DP-ROA e CNC-ROA dimostrando così un miglior adattamento e velocità nel movimento per CNC-ROA rispetto 3DP-ROA [15].

Alcuni studi hanno analizzato come influisce il processo di termoformazione sulle proprietà degli allineatori.

La termoformatura è definita come un processo di stampaggio di materie plastiche a caldo in cui una lastra o un film vengono scaldati per assumere una determinata forma.

In ortodonzia, ci sono due principali tecniche, per la produzione dei retainers: sotto vuoto e sotto pressione.

- Sotto vuoto.

La lastra di materiale plastico preriscaldata si adagia sullo stampo per aspirazione (vacuum), copiando tutte le sinuosità dello stampo stesso.

- Sotto pressione.

Il film plastico viene spinto sullo stampo grazie ad un'alta pressione esercitata dall'esterno dall'aria, che ne facilita anche il raffreddamento. È un metodo molto diffuso, ad esempio, per sottosquadri molto dettagliati. Oppure si utilizza il sistema di stampo e controstampo azionati meccanicamente con l'ausilio di semplici presse oleodinamiche.

Nello studio di Bucci vengono valutate le variazioni di spessore della superficie dell'aligner (CA) in due diverse situazioni: a seguito della termoformatura e dopo la fisiologica esposizione intraorale [17].

Nel presente studio, tutti gli obiettivi sono stati indagati analizzando due configurazioni di allineatori: passivi (nessun movimento, nessuna forma per il fissaggio) e attivo (movimento del dente, forme per attacchi); questo approccio mirava a valutare se la presenza di forme di modifica degli allineatori per gli attacchi (attachment) interferissero con l'accuratezza del processo di termoformatura.

Il processo di termoformatura riduce lo spessore degli allineatori, rispetto alla dimensione originale del foglio termoplastico. Tuttavia, in termini di spessore della superficie occlusale, è un processo riproducibile sia per la forma passiva che attiva. Pertanto, non risulta essere influenzato dalle modifiche negli allineatori (attachment).

Il processo convenzionale di fabbricazione di un allineatore si basa sull'ottenimento di un'impronta dentale su modelli in gesso dal paziente e poi un foglio termoplastico trasparente sottovuoto viene termoformato.

Le imprecisioni geometriche sono comuni e sono spesso causate durante l'impronta e il processo di termoformatura; questo potrebbe essere minimizzato attraverso l'utilizzo di tecnologie digitali.

Modellazione 3D e tecniche di RP

I modelli in gesso possono essere scannerizzati e modellati per sviluppare le varie fasi di allineamento che successivamente verranno stampate in 3D con una precisione superiore e di conseguenza, un foglio di allineatore termoformato può essere utilizzato per fabbricare allineatori con errori geometrici minimi. Per ridurre ulteriormente gli eventuali errori, se un allineatore biocompatibile potesse essere stampato in 3D per l'utilizzo diretto, verrebbero eliminate tutte le fasi intermedie così da impedire le eventuali imprecisioni.

Johal et al hanno riportato il significato delle imprecisioni geometriche relative al corretto adattamento degli allineatori sui modelli. Sono stati utilizzati 4 allineatori trasparenti termoformati con biomarcatori specifici e analisi statistiche per determinare i risultati.

Sono state eseguite scansioni e analisi successive dei modelli in un'area specifica utilizzando una macchina di misura a coordinate, al fine di valutare l'adattamento alle regioni degli incisivi e dei primi molari [18].

Sono state osservate differenze nell' adattamento di tutti e 4 i materiali termoformati.

La Tomografia computerizzata CBCT e la stampa 3D si sono dimostrati metodi efficienti per la progettazione e la fabbricazione degli allineatori termoplastici in confronto ai metodi convenzionali di termoformazione in termini di misure geometriche [19].

Nell' articolo di Jindal, vengono confrontati due metodi di fabbricazione delle mascherine; la termoformatura e la stampa 3d di un materiale a base di resina, analizzando e confrontando attraverso le proprietà meccaniche e l'adattamento geometrico, quale fosse la migliore.

Per lo studio è stata presa un impronta dell'arcata e dalla scansione di quest'ultima un modello 3D è stato creato, stampato e termoformato utilizzando la termoformatura sottovuoto, con uno spessore di 0,75mm.

Dal medesimo modello attraverso un programma di stampa 3D (formlabs) viene creato direttamente un aligner dello stesso spessore attraverso un processo di polimerizzazione della resina LT in modo da essere pronto per l'utilizzo.

Da questo studio emerge come gli allineatori a base di resina siano più resistenti e adattabili all'arcate dentarie in confronto a quelli termoformati in quanto il materiale termoplastico ha dimostrato una maggior deformazione se sottoposto a carico e tempi di fabbricazione più lunghi [20].

Ryu et al allo stesso modo analizzarono come le proprietà di 4 differenti tipi di aligners a spessori diversi variassero quando sottoposti al processo di termoformazione [21].

Duran (Scheu Dental, Iserlohn, Germany), Essix A+ (Dentsply Raintree Essix, Sarasota, FL, USA), Essix ACE (Dentsply Raintree Essix), eClinger (eClinger, Seoul, Korea) vengono analizzati in diversi spessori per ciascuno,

valutando la trasparenza attraverso la spettrofotometria, l'assorbimento, la solubilità in acqua, la durezza e la resistenza.

Dallo studio si evince che le proprietà dopo il processo di termoformazione variano, motivo per il quale gli autori suggeriscono di analizzare le proprietà meccaniche e fisiche degli allineatori dopo termoformatura in modo da caratterizzarle per la pratica clinica.

Il processo di termoformatura è costituito da diverse fasi che includono il trattamento dei fogli del materiale termoplastico col calore e successivamente l'utilizzo di pressioni positive e negative.

Numerosi fattori possono influenzare tale processo in particolare l'umidità del modello che ne altererebbe l'adattabilità come riferito da Yonehata et al [22].

Yamada et al invece nel loro studio esaminano l'influenza del tempo di applicazione del calore e della pressione per i materiali termoplastici sulla formabilità durante il processo, determinando così: (1) Il range di temperatura più adatto, (2) la durata del tempo di lavoro e (3) la tempistica ottimale dell'applicazione della termoformatura sottovuoto [23].

Nello studio vengono analizzati i campioni di 2 materiali differenti EVA (Erkoflex Lot.581140, Erkodent, Pfalzgrafenweiler, Germany) e Hybrar (Hybrar EC5- 3-C, Lot040103, Kuraray, Tokyo, Japan).

Cinque campioni di ogni materiale sono stati riscaldati a temperature di 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200°C in un forno elettrico e poi sottoposti alla

prova di carico con 4 N di peso per 5 minuti in modo da simulare la pressione di 0,2 bar utilizzata.

Il campo di temperatura adatto per la capacità di formatura (STF) è stato valutato con la scala di valutazione (formabilità indice: FI), definito valutando la misura in cui la forma, lo spessore e le variazioni di struttura superficiale della dentellatura vengono riprodotti in ogni esemplare.

Le variazioni di temperatura in funzione del tempo durante i processi di raffreddamento sono state misurate con un termometro digitale posizionato all'interno dei campioni per analizzare la capacità di tenuta del calore e il tempo di lavoro del materiale. Cinque campioni di ogni materiale sono stati riscaldati alla temperatura mediana dell'STF per misurare il tempo di raffreddamento. Il tempo di lavoro è determinato dal tempo necessario per raggiungere la temperatura più bassa dalla temperatura mediana della STF.

Per esaminare la tempistica ottimale per l'applicazione della pressione negativa o vuoto, le variazioni delle pressioni negative dipendenti dal tempo delle tre macchine formatrici (Vacuum Adaptor I, T&S, Travelers Rest, SC; Vacformat, Dreve, Una, Germania; Erkoform, Erkodent) vengono misurate con un manometro digitale.

Da questo studio possiamo concludere che, nonostante gli spessori del materiale non siano uguali a quelli utilizzati normalmente per i materiali termoplastici, quest' ultimi non andrebbero né riscaldati né raffreddati troppo in quanto un eccesso potrebbe comportare alterazioni sulla superficie del

materiale, un difetto invece implicherebbe che alcuni particolari potrebbero non essere riprodotti dal modello.

Il campo di temperatura più adatto è stato determinato essere dell'80-120°C per EVA e 140-160°C per Hybrar, sulla base della valutazione dell'Indice di Formabilità ($p < 0.01$).

Il tempo di lavoro di EVA è stato più lungo (40 secondi) di Hybrar's (15 secondi) ($p < 0,05$).

È importante scegliere il tipo di macchina a seconda del tempo di lavoro del materiale.

CLASSIFICAZIONE DELLE MALOCCLUSIONI

Denti affollati, irregolari e protrusi hanno rappresentato un problema fin dall'antichità, tanto che i primi tentativi di terapia risalgono al 1000 a.C. Apparecchiature ortodontiche primitive e sorprendentemente ben disegnate sono state portate alla luce in ritrovamenti archeologici greci ed etruschi. Nel periodo di maggior sviluppo dell'odontoiatria, tra il XVIII e il XIX secolo, furono descritte da vari Autori numerose apparecchiature per la "regolazione dei denti" che venivano usate sporadicamente dai dentisti dell'epoca. Dopo il 1850 furono pubblicati i primi veri testi di ortodonzia, tra cui occorre ricordare quello di Norman Kingsley, intitolato "Deformità orali". Kingsley, che influenzò notevolmente l'odontoiatria americana nella seconda metà del 1800, fu probabilmente il primo a utilizzare forze extraorali per correggere la protrusione dentale. Fu anche un pioniere nel trattamento delle schisi palatali e dei problemi ad esse connessi. Nonostante l'importante contributo di Kingsley e dei suoi contemporanei, l'obiettivo ortodontico rimaneva limitato all'allineamento dentale e alla correzione delle proporzioni facciali. Era pertanto riservata poca attenzione all'occlusione; le avulsioni rimanevano una pratica comune per la correzione di molti problemi dentali e

tra questi anche quelli di affollamento e disallineamento. In un periodo in cui una dentatura intatta era una rarità, i dettagli nei rapporti occlusali erano considerati poco importanti. Solo verso la fine dell'800, quando si pose il problema di eseguire adeguate ricostruzioni protesiche, si rese necessario sviluppare il concetto di occlusione corretta. La possibilità di ottenere delle protesi basandosi sui principi di un'occlusione corretta favorì l'estensione di questi concetti anche alla dentatura naturale.

Edward H. Angle, la cui influenza si fece sentire verso il 1890, contribuì in maniera sostanziale allo sviluppo del concetto di occlusione in una dentatura naturale. Originariamente il suo lavoro era prevalentemente rivolto alla protesi e questa era la materia che insegnava presso le facoltà di odontoiatria in Pennsylvania e in Minnesota, intorno al 1880. Il suo crescente interesse per l'occlusione e gli interventi terapeutici volti a ottenere un'occlusione corretta lo portarono ad approfondire le sue conoscenze in campo ortodontico, tanto che oggi Angle è considerato il “padre della moderna ortodonzia”.

Il principale obiettivo della terapia ortodontica è rappresentato dal raggiungimento di una corretta occlusione, che abbia le caratteristiche di stabilità a lungo termine nel rispetto delle funzioni fonetiche, masticatorie ed estetiche. Il raggiungimento di questi risultati passa attraverso una corretta diagnosi, basata sulla conoscenza minuziosa delle caratteristiche delle diverse malocclusioni esistenti. Ogni malocclusione rappresenta un'entità

complessa e composita, risultante dall'interazione di fattori genetici, locali ed ambientali che agiscono in combinazione l'uno con l'altro. La posizione dei tessuti molli, il rapporto esistente tra posizione degli elementi dentari e l'azione della muscolatura della faccia, nonché le caratteristiche della biotipologia scheletrica craniofacciale sembrano essere i fattori determinanti di una corretta occlusione e di una buona estetica facciale. I rapporti tra occlusione e morfologia cranio-facciale rappresentano un argomento ampiamente dibattuto in ambito ortodontico, nel tentativo di correlare forma e dimensioni delle arcate dentarie alle diverse biotipologie facciali. L'attenzione dei ricercatori é rivolta soprattutto alla valutazione dei rapporti dei due mascellari tra di loro e con la base cranica, sottolineando altresì l'influenza della muscolatura oro-facciale sullo sviluppo delle arcate dentarie e nella genesi delle malocclusioni. Relativamente modesti, al contrario, sono i contributi attinenti la valutazione delle caratteristiche anatomiche e morfologiche della volta palatina nell'ambito del contesto craniofacciale. Tuttavia, considerando la cavità orale nel suo insieme, ed il ruolo centrale che essa svolge nella configurazione della malocclusione, non possiamo ignorare il fatto che il "tetto" di tale cavità debba rappresentare un tramite tra l'occlusione e la morfologia facciale del singolo individuo.

2.1 Classificazione delle anomalie secondo Angle

La pubblicazione della classificazione di Angle nel 1890 segnò un momento importante nello sviluppo dell'ortodonzia, non solo perché identificava i principali tipi di malocclusione, ma perché introduceva la prima chiara e semplice definizione di occlusione normale in una dentatura naturale. Angle postulò che il primo molare superiore è la chiave dell'occlusione e che la cuspidè mesiovestibolare del primo molare superiore deve occludere nel solco vestibolare del primo molare inferiore. A suo parere, se esisteva questa relazione molare e i denti erano disposti secondo una curva armonica, l'occlusione che ne risultava poteva definirsi normale. Questo postulato, che in 100 anni di esperienza clinica si è dimostrato valido ad eccezione dei casi di anomalie di dimensione dentale, definiva in modo brillante e semplice il concetto di occlusione normale.

Angle identificò tre classi di malocclusione in base alle tre possibili relazioni occlusali dei primi molari:

- Occlusione normale o I classe: la cuspidè mesiovestibolare del primo molare superiore occlude con il solco vestibolare del primo molare inferiore, gli elementi dentali sono allineati. Ad una I Classe molare corrisponde un rapporto canino di I Classe: il canino superiore occlude fra canino e primo premolare inferiore.

- Malocclusione di I Classe: relazione dei molari normale, ma linee di occlusione scorrette per malposizioni dentarie, rotazione o altre cause.
- Malocclusione di II Classe: molare inferiore posizionato distalmente rispetto al molare superiore, linee di occlusione non specificate.

Nell'ambito della malocclusione di II Classe distinguiamo, basandoci sull'inclinazione assiale degli incisivi superiori e dell'overjet, due divisioni:

- 1) Divisione 1: gli incisivi superiori sono inclinati vestibolarmente; l'overjet è dunque generalmente aumentato.
 - 2) Divisione 2: gli incisivi centrali superiori sono normoinclinati o palatoversi mentre gli incisivi laterali superiori hanno un'inclinazione vestibolare aumentata; non si ha pertanto un aumento dell'overjet ma generalmente questo tipo di malocclusione è accompagnata da aumento dell'overbite.
- Malocclusione di III Classe: molare inferiore posizionato mesialmente al molare superiore, linee di occlusione non specificate.

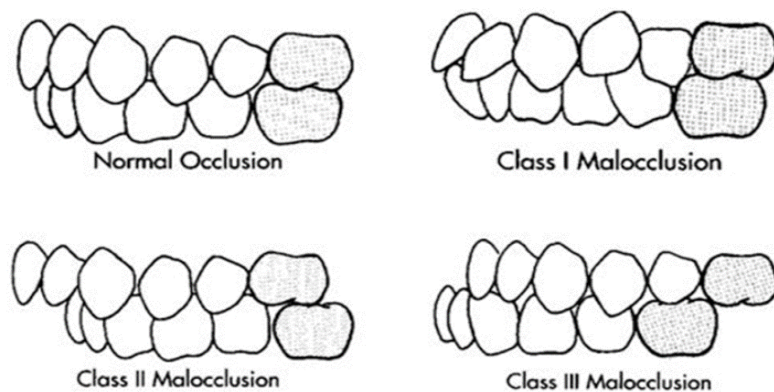


Figura.2.1. Classificazione di Angle delle malocclusioni.

In seguito alla definizione di occlusione normale e di uno schema delle malocclusioni che comprendeva anche la linea occlusale, agli inizi del '900 l'obiettivo dell'ortodonzia non fu più solamente l'allineamento dei denti malposizionati, ma diventò il trattamento della malocclusione, intesa come ogni deviazione dallo schema occlusale ideale descritto da Angle. Dal momento che rapporti occlusali corretti richiedevano la presenza di tutti i denti in entrambe le arcate, il mantenimento di una dentizione intatta divenne un obiettivo fondamentale del trattamento ortodontico. Pertanto Angle e i suoi seguaci si opposero fortemente alle estrazioni eseguite per scopi ortodontici. Enfatizzando il concetto di occlusione dentale, le proporzioni facciali e l'estetica passarono in secondo piano. Angle abbandonò l'impiego di forze extraorali perché riteneva che non fossero necessarie per raggiungere una corretta occlusione.

Nonostante la classificazione di Angle sia ancora oggi molto utilizzata nella pratica clinica, essa presenta il grande limite di riferirsi esclusivamente al livello dentoalveolare della malocclusione. Essa infatti non si occupa né di analizzare i rapporti tra le basi ossee della faccia né di valutare le ripercussioni della posizione dentale sui tessuti molli del viso. In realtà, per poter compiere adeguatamente le funzioni fonetiche, masticatorie ed estetiche, le arcate dentarie insieme alle strutture scheletriche, i muscoli ed i tessuti tegumentari del viso, dovrebbero essere tra loro in un rapporto

armonico. Quando questo rapporto tra le strutture della faccia è, al contrario, in disequilibrio, ci troviamo di fronte ad una malocclusione che allo stesso tempo può essere causa di disarmonia morfologica o funzionale. È pertanto di estrema utilità diagnostica e clinica cercare di inquadrare la malocclusione in tutti i suoi aspetti [24].

2.2 Le sei chiavi dell'occlusione ideale di Andrews

L'occlusione dentale è una relazione di massima intercuspidação tra gli elementi dentali dell'arcata superiore e quelli dell'arcata inferiore. Tipicamente è un tipo di contatto interarcata che si realizza durante l'atto della deglutizione, quando si realizza il numero massimo di contatti tra le superfici di lavoro degli elementi dentali superiori ed inferiori.

Per poter essere definita ideale l'occlusione deve presentare determinate caratteristiche, che prendono il nome da chi le ha postulate, "le sei chiavi dell'occlusione di Andrews" [25].

- **Rapporto molare:** la superficie distale della cuspidè distobuccale dei primi molari permanenti superiori occlude con la superficie mesiale delle cuspidi mesiobuccali dei secondi molari permanenti inferiori. La cuspidè mesiobuccale dei primi molari permanenti superiori contatta con il solco tra le cuspidi mesiale e media dei primi molari permanenti inferiori.

- **Inclinazione mesio-distale delle corone:** la porzione gengivale dell'asse lungo della corona di ciascun dente è distale alla porzione oclusale. Il grado di questa "inclinazione mesiale" dipende dal tipo di dente.
- **Inclinazione vestibolo-linguale delle corone:** Gli assi degli incisivi superiori e inferiori sono inclinati vestibolarmente di un grado sufficiente a resistere alla sovraeruzione dei loro antagonisti. L'inclinazione labiale permette l'adeguato posizionamento distale dei punti di contatto dei denti superiori in relazione ai rispettivi punti di contatto dei loro antagonisti mandibolari, permettendo un'occlusione ideale delle corone posteriori. Gli elementi dentali posteriori, sia superiori che inferiori hanno un'inclinazione della corona verso il lato linguale simile, che aumenta progressivamente passando dai canini ai secondi molari.
- **Assenza di rotazioni sull'asse lungo degli elementi dentali sia superiori che inferiori.**
- **Rapporti di contiguità:** gli elementi dentali delle due arcate non presentano spazi ma sono giustapposti, presentando punti di contatto con l'elemento mesiale e distale (fatta eccezione per i terzi molari).
- **Piano oclusale:** Il piano oclusale è piatto o può essere presente una leggera curva di Spee. Come conseguenza delle sopracitate relazioni abbiamo che ogni elemento dentale dell'arcata inferiore occlude con due elementi dentali dell'arcata superiore, fatta eccezione per gli incisivi centrali inferiori, che occludono soltanto con gli omologhi superiori, e per i terzi molari inferiori,

che similmente hanno contatti occlusali solamente con i terzi molari superiori. L'overbite, definito come la distanza sul piano verticale tra il margine incisale degli incisivi centrali superiori e quello degli inferiori, è idealmente di circa 2 mm; questo valore permette agli incisivi superiori di coprire per circa $\frac{2}{3}$ la superficie coronale vestibolare inferiore. L'overjet, definito come misura della distanza sul piano sagittale tra il margine incisale degli incisivi superiori e la superficie coronale vestibolare degli inferiori, è idealmente di circa 2 mm. Le linee interincisive superiore ed inferiore coincidono, poiché l'occlusione ideale è perfettamente simmetrica. Le dimensioni trasversali dell'arcata superiore, rispetto all'inferiore, sono tali che tutti gli elementi dentali superiori sporgono vestibolarmente rispetto agli inferiori, realizzando il cosiddetto rapporto "scatola-coperchio".

AGENTI INVECCHIANTI IN VITRO

Fra i vari agenti che possono provocare invecchiamento e quindi danni al materiale polimerico degli allineatori Invisalign, sono state scelte tre bevande maggiormente presenti nelle abitudini alimentari dei consumatori, quali caffè, tè e Coca-Cola®, oltre ad un agente fisico quale la radiazione ultravioletta.

3.1 Caffè

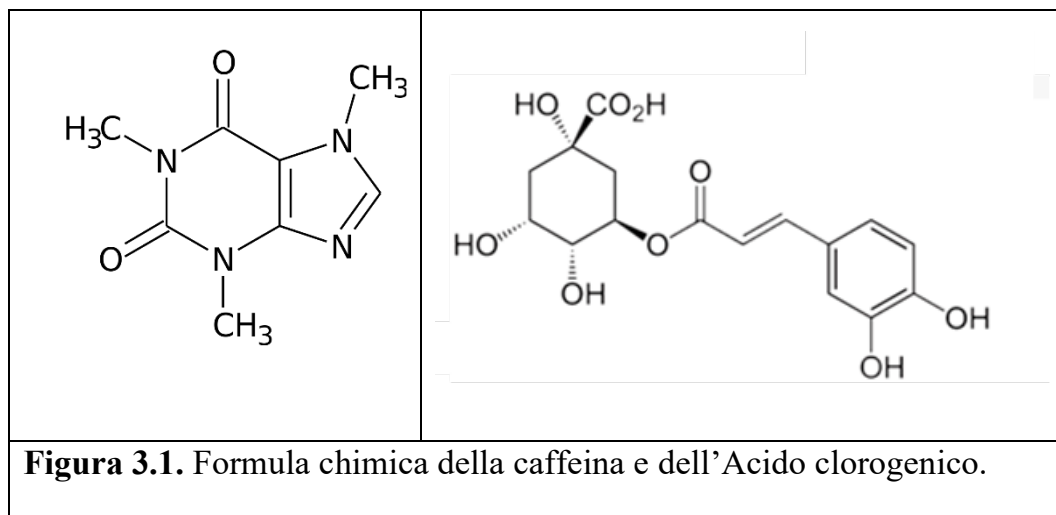
La produzione mondiale di caffè è in aumento costante, con alcune oscillazioni dovute ad annate particolarmente sfavorevoli. I principali paesi produttori sono anche i primi esportatori; tra questi, leader del settore è il Brasile, seguito da Vietnam, Indonesia e Colombia. Principali acquirenti sono gli Stati Uniti, il Giappone e molti paesi europei, soprattutto la Germania, l'Italia e la Francia. Per sostenere il prezzo del caffè i paesi produttori hanno varato, nel settembre 2000, un piano di contenimento dell'offerta, riducendo di circa il 20% la quantità di prodotto da immettere sui mercati internazionali. La composizione e le caratteristiche organolettiche del caffè come bevanda dipendono da vari fattori, fra cui la varietà dei

chicchi, la miscelazione, le tecniche di torrefazione, il tipo di macinatura, la durata dell'estrazione, gli attrezzi usati, ecc.

Le diverse specie di caffè appartengono alla famiglia del genere *Coffea*; la più coltivata sono le *Coffea Arabica*, la *Coffea Robusta* e la *Coffea Iberica*.

I chicchi di caffè contengono diverse sostanze, tra le quali; Acidi organici, Caffeina, vitamine, minerali ecc. Nel caffè sono stati identificati circa 700 composti volatili (cioè responsabile dell'aroma del caffè). La 1,3,7-trimetilxantina, nome IUPAC 1,3,7-trimetil-1H-purin-2,6(3H,7H) -dione, meglio nota come Caffeina, è un alcaloide presente naturalmente nei chicchi di caffè, foglie di tè, chicchi di cacao, noci di coca. La Caffeina viene spesso aggiunta a bevande e farmaci, ha effetti fisiologici importanti nel corpo umano, in quanto è in grado di agire sul sistema nervoso centrale, stimolando la vigilanza e l'attenzione, riducendo il senso della fatica, migliorando in altre parole, l'efficienza fisica e mentale (questi effetti sono ascrivibili alla presenza di tre composti metilxantinici e i loro derivati: la Caffeina, Teofillina e la Teobromina). L'Acido clorogenico si trova in alte concentrazioni nel caffè verde, mentre la sua biodisponibilità si riduce per effetto della torrefazione. Un litro di caffè apporta dai 500 agli 800 mg di Acido clorogenico (250-400 mg di Acido caffeico). Oltre al caffè, fonti naturali di Acido clorogenico sono rappresentate da diversi alimenti vegetali di uso comune, come mele, mirtilli, pesche, pere, prugne, pomodori, melanzane, arachidi e patate. L'Acido clorogenico è uno dei più abbondanti

composti polifenolici nella dieta umana, che in caso di consumo generoso di caffè e di alimenti vegetali può apportarne fino a un grammo al giorno.



Nonostante il nome, l'Acido clorogenico non presenta atomi di cloro nella sua struttura chimica. Deve il suo nome al termine greco $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ ("verde"), attribuito in funzione del colore verde dei suoi prodotti di ossidazione. Appartiene alla famiglia dei polifenoli, accomunati dalla presenza, nella loro struttura chimica, di molteplici gruppi fenolici, a loro volta formati da un anello aromatico (benzenico) con uno o più sostituenti ossidrilici. Gli Acidi fenolici comprendono due classi: quelli derivanti dall'Acido benzoico e quelli derivanti dall'Acido cinnamico. L'Acido clorogenico rientra in quest'ultima categoria. In particolare, deriva dall'esterificazione dell'Acido caffeico con l'Acido chinico e presenta diversi isomeri, tra i quali la forma più comune è l'acido 5-caffeolchinico (5-CQA).

Per quanto riguarda il consumo di caffè, nel mondo, ogni anno, una persona consuma in media circa 4,5 kg di caffè, con differenze molto accentuate da

paese a paese. Negli USA i cittadini americani superano di poco i 4 kg, mentre il Brasile, che risulta essere il maggior produttore mondiale di caffè, registra consumi annui ragguardevoli, con 5.8 kg pro-capite. Nel fanalino di coda di questa classifica troviamo Marocco, Malesia, Uruguay, Suriname (0,9 kg), e infine Portorico e Cile (0,4 kg). In Europa, si passa dai quasi 12 kg appannaggio dei finlandesi, ai 2,5 del Portogallo. Grandi consumatori risultano essere i norvegesi (10 kg), gli islandesi 9 kg), i danesi (8,5 kg) e gli svedesi (8 kg). In Italia, il consumo pro-capite si attesta vicino ai 6 kg annui. In Italia, traducendo i consumi in euro, si stima che gli amanti del caffè espresso sostengano una spesa annua che si attesta intorno ai 250 euro pro-capite. Si beve moltissimo caffè nei bar e ristoranti, ma anche in casa i consumi sono aumentati notevolmente da quando, oltre 15 anni fa, si aprì l'avvento delle macchinette per espresso ad uso domestico.

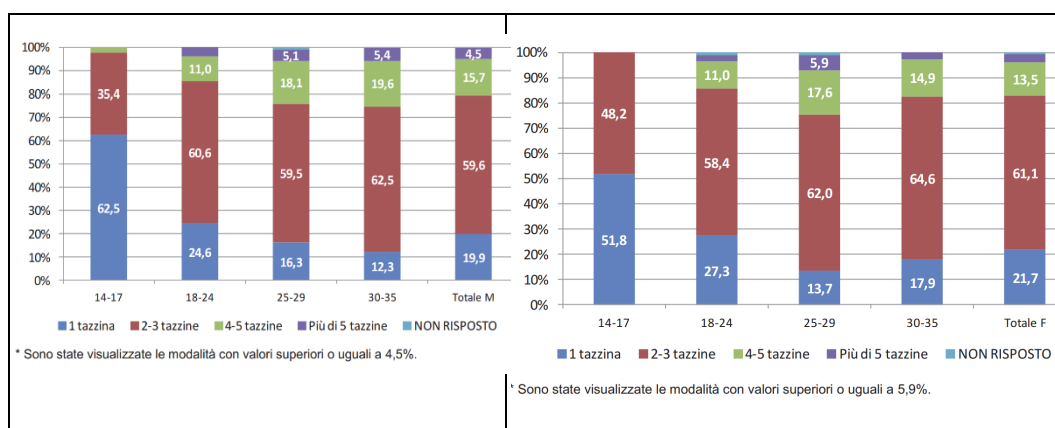


Figura 3.2. Distribuzione dei soggetti consumatori secondo la quantità di CAFFÈ assunto e la classe d'età* - MASCHI (a sinistra) e FEMMINE (a destra). I dati sono espressi in valori percentuali.

3.2 Tè

Il tè viene prodotto aggiungendo acqua calda alle foglie della pianta del tè, la *Camellia sinensis*. Questo processo viene chiamato infusione. I tè neri, che sono più comuni in Europa [26], vengono prodotti quando le foglie del tè sono fermentate (degradatae dagli enzimi in una stanza a temperatura controllata) e poi essiccate. Questi processi rilasciano polifenoli specifici, che producono il caratteristico colore e sapore [27]. Il tè verde (non fermentato) viene prodotto tramite cottura a vapore, prima dell'essiccazione, per minimizzare l'ossidazione degli enzimi – mantenendo il colore della foglia e il suo caratteristico sapore. Il tè Oolong si trova a metà strada tra il tè verde e il tè nero in termini di fermentazione e gusto, le sue foglie sono solo parzialmente ossidate.

Le foglie di tè verde contengono un certo numero di importanti principi attivi, in particolare:

Caffeina (chiamata Teina), Tannini (flavonoli), Teofillina, Teobromina, Grassi, Cere, Oli essenziali, Vitamine e vari metalli. I tè neri e verdi (e l'Oolong) contengono diversi tipi di polifenoli, ma il contenuto totale di polifenoli è simile [28].

Vi sono molti più studi pubblicati sul tè verde rispetto al tè nero (e ad altri). Una review completa e recente, che valuta le associazioni tra gruppi di alimenti, bevande e malattie croniche correlate alla dieta, ha riportato che il tè costituisce la bevanda più protettiva tra tutte quelle consumate; le persone

che riferivano la più elevata assunzione di tè erano associate ad un rischio significativamente ridotto di diabete di tipo 2 (del 16%), di malattie cardiovascolari (del 28%) e cancro (del 34%), sebbene altri studi non abbiano mostrato una relazione chiara tra tè e cancro [29]. Un altro ampio studio ha riportato che ogni tazza di tè in più al giorno è associata ad un abbassamento del 9% di tutte le cause di mortalità [30]. Molti dei benefici proposti sono stati attribuiti alla presenza di polifenoli specifici chiamati Flavonoidi che hanno un effetto benefico sui vasi sanguigni, a causa delle loro proprietà antiossidanti e antinfiammatorie; anche la Caffaina e il fluoro vengono ritenuti importanti [26,28]. Studi sul tè e sulle malattie cardiovascolari hanno riportato che il consumo di tè nero e tè verde era associato a livelli significativamente più bassi di colesterolo LDL, pressione sanguigna e rischio di infarto [31]. I Flavonoidi del tè potrebbero proteggere dalle carie dentarie, il che suggerisce meccanismi che implicano effetti antivirali e antimicrobici. Inoltre, il tè fornisce fluoro, che favorisce la salute dentale in quanto migliora la resistenza al decadimento [32]. Ciò nonostante, una buona igiene dentale rimane la cosa più importante per una corretta salute dentale. Il contenuto di Caffaina di una tazza di tè e di una tazzina di caffè è sostanzialmente uguale (circa 0,05 grammi) ma gli effetti variano: la Teina, infatti, agisce più lentamente e con effetto prolungato stimolando ma non eccitando il sistema nervoso centrale e senza avere effetti sul battito cardiaco come nel caso del caffè.

Il contenuto di Caffaina varia da alimento ad alimento:

-1 tazza di tè verde Gunpowder: 61 mg;

-1 tazza di tè verde Bancha: 22 mg;

-1 tazza di tè nero Darjeeling: 77 mg;

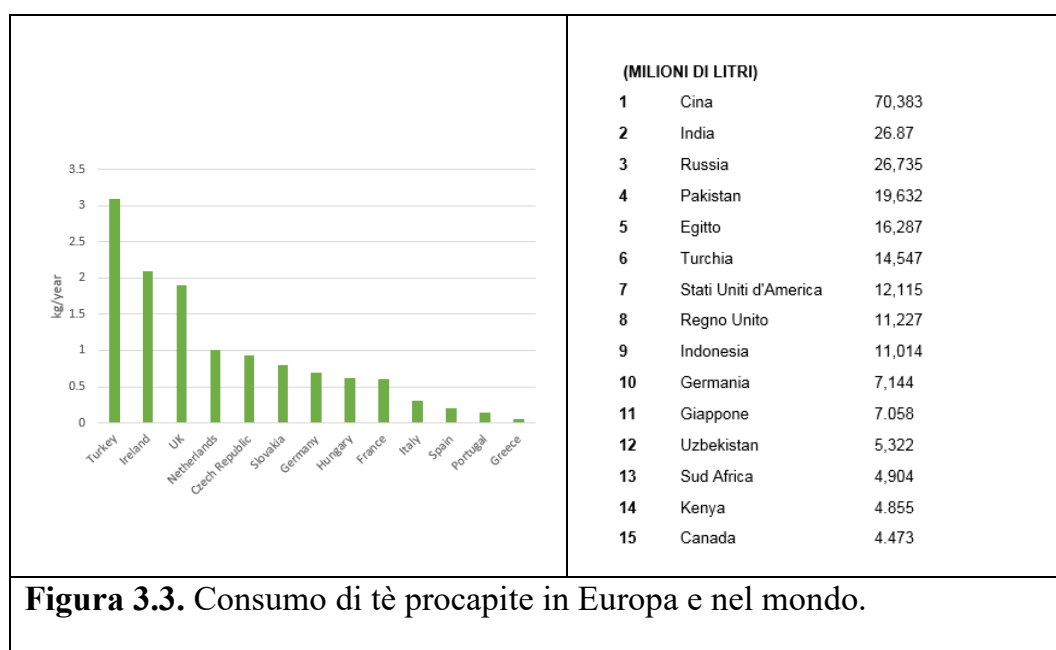
-1 tazza di espresso: 80 mg;

-1 lattina di energy drink (Red Bull o simili) (250 ml): 80 mg;

-1 tazza di caffè solubile: 57 mg;

-1 lattina di Coca-Cola® (330 ml): 35 mg;

Nel mercato attuale, accanto alle miscele classiche (l'English breakfast dal gusto forte, le più leggere Earl grey e Darjeeling, la pregiata Orange pekoe ottenuta dalle foglie più giovani ecc.) hanno grande diffusione le miscele aromatizzate.



Un report EFSA recente [29] ha concluso che gli adulti sani potrebbero consumare in sicurezza singole dosi di caffeina fino a 200 mg; fino a 8 tazze di tè al giorno sono sicure per adulti non in stato di gravidanza. I bambini sopra i 24 mesi potrebbero bere in sicurezza 1-2 tazze di tè non zuccherato. Nonostante le preoccupazioni sull'impatto dei polifenoli del tè sulla biodisponibilità del ferro, gli studi hanno concluso che il consumo di tè ha poco effetto sui livelli del ferro negli adulti o nei bambini [33].

3.3 Coca-Cola®

La Coca-Cola® fu inventata dal farmacista statunitense John Stith Pemberton l'8 maggio 1886 ad Atlanta, Georgia, inizialmente come rimedio per il mal di testa e per la stanchezza. Il primo nome che venne dato alla bevanda fu "Pemberton's French Wine Coca". Quella di Pemberton era una variazione del cosiddetto "vino di coca" (o Vin Mariani), una miscela di vino e foglie di coca che aveva avuto largo successo in Europa quando era stata creata dal farmacista còrso Angelo Mariani.

L'alcol venne in seguito sostituito con un estratto delle noci di cola, una pianta tropicale reputata non dannosa per la salute. Dall'uso combinato dei due ingredienti principali, la coca e la cola, la bibita acquisì il nome attuale.

Quando anche la coca venne bandita (dalla pianta si estrae infatti la cocaina), venne scartato l'alcaloide dagli estratti dalle foglie di coca, mentre la cola (in noci) continuò a essere utilizzata.

Nel 1927 la Coca-Cola® viene importata in Italia. Nel 1960 comparve la prima Coca-Cola® in lattina, mentre nel 1980 anche quella in bottiglia PET. La bibita è disponibile nella maggioranza dei luoghi di ristorazione del mondo ed è la bevanda per eccellenza nei fast food. Il marchio è stato più volte indicato da numerose ricerche come il più conosciuto al mondo. La maggior rivale della Coca-Cola® è la Pepsi®, ma ne esistono moltissime imitazioni.

La bevanda contiene un aroma denominato "7X" (o anche "merchandise #7", ossia aroma numero 7): si tratta di estratti dalle foglie della pianta di coca, privati delle sostanze (alcaloidi) psicotrope. Le foglie della qualità *Eritroxylum novogranatense*, coltivate legalmente in Perù, sono poi esportate in New Jersey, dove la Stepan Company, sotto l'egida dell'ente antinarcoctici statunitense DEA, provvede a ottenere l'estratto aromatico decocainizzato, la cui produzione è interamente acquistata dalla The Coca-Cola Company.

La composizione della Coca-Cola®, nonostante, la Coca Cola Company, come la maggior parte delle aziende alimentari, non ha reso pubbliche le proporzioni esatte degli ingredienti né la ricetta, è costituita principalmente da: acqua, anidride carbonica, zucchero, colorante E150d, Acido fosforico, coloranti, aromi naturali e Caffaina 100mg/l.

Il consumo di bevande zuccherate (soft drinks) è in aumento in quasi tutti paesi europei negli ultimi dieci anni. Il consumo è maggiore nel Nord-Europa rispetto ai Paesi mediterranei e maggiore fra gli uomini rispetto alle donne. Ecco i dati in cui Italia e altri stati europei sono a confronto.

Consumi (mio litri)	Bibite Gassate	Energy & Sport Drink	Tè e Caffè rtd + Altre Liscie	TOT BIBITE Analcoliche (*)	procapite litri/anno
2008	3.020	130	650	3.800	63
2009	3.080	130	670	3.880	65
2.010	3.040	125	665	3.830	64
2.011	3.000	125	675	3.800	63
2012	2.870	120	670	3.660	61

Fonte: Elaborazioni Beverfood.com su dati dei produttori e di istituti di ricerca

Figura.3.5. Consumo di bibite analcoliche in Italia.

Secondo Assobibe, sulla base di dati Eurisko, i consumi di bevande gassate in Italia si attestano sui 50 litri annui, molto al di sotto dei livelli degli altri Paesi europei (154 litri della Repubblica Ceca, 102 del Belgio, 101 della Spagna, 100 del Regno Unito, 82 litri della Germania).

L'indagine Okkio alla salute ci offre qualche dato sui consumi di bibite zuccherate nei bambini. Negli ultimi anni è aumentata la fruizione di bevande zuccherate e/o gassate tra i bambini italiani.

Nel 2008, l'indagine ha evidenziato che assumeva bibite zuccherate e/o gassate almeno una volta al giorno il 41% dei bambini italiani. Nel 2010 si è passati al 48%. Il consumo di bibite zuccherate e/o gassate più volte al giorno, registra percentuali diverse nelle regioni italiane (15-19%) (Okkio alla salute, 2010).

In una giornata media, che si riferisce ai consumi abituali fuori pasto ovvero la colazione, la merenda del mattino, la merenda del pomeriggio ed eventuale

spuntino dopocena (ma non include i pasti, cioè il pranzo e la cena), il 41% dei bambini fra i 2 e i 12 anni consuma almeno una bevanda zuccherata. All'interno di queste bevande zuccherate prevale il consumo di succhi di frutta (31%) e tè (12%), mentre le bevande gassate sono in minoranza (6%).

3.4 Radiazione UV

A seconda del tipo di applicazione, i materiali plastici possono venire a contatto con diversi tipi di radiazione, che in alcuni casi possono avere degli effetti negativi marcati sul polimero. Lo spettro della gamma di radiazioni elettromagnetiche spazia dalle onde radio, con una lunghezza d'onda elevata, attraverso la normale luce diurna, con la sua radiazione UV a onde corte, fino alle lunghezze d'onda estremamente ridotte di raggi X e raggi gamma. Più è corta la lunghezza d'onda delle radiazioni, maggiore è l'energia in gioco e dunque diventa maggiore anche il rischio di recare danni al materiale plastico. Per poter essere utilizzate in sicurezza, è opportuno che le plastiche siano resistenti ai raggi UV, che possono avere un forte impatto sull'aspetto e sulle proprietà meccaniche dei materiali.

Un materiale plastico resistente ai raggi UV non mostrerà cambiamenti di aspetto quali:

- Ingiallimento;
- Scolorimento;

- Sbiancamento della superficie con formazione di stress e crack;

E non compariranno neppure variazioni delle proprietà meccaniche come:

- Infragilimento;
- Riduzione di resistenza meccanica, elasticità e durezza;
- Formazione di stress e crack;

Molti materiali plastici, allo stato naturale, sono vulnerabili ai raggi UV, per cui la resistenza viene solitamente ottenuta usando additivi come stabilizzanti UV, colorante nero (solitamente nerofumo) o rivestimenti superficiali protettivi (come vernice o metallizzazione). L'additivazione con nerofumo è economica e solitamente molto efficace per proteggere i materiali plastici dai raggi UV. I polimeri fluorurati come PTFE e PVDF, invece, sono intrinsecamente resistenti agli UV e mostrano una buona stabilità anche nel loro stato naturale.

Tutti i poliuretani basati su isocianati aromatici tendono ad assumere colorazioni giallo scure se esposti alla luce: per molte applicazioni questo problema non è rilevante in quanto il materiale finale è rivestito ma esistono comunque additivi in grado di contrastare l'ingiallimento. Queste molecole a basso peso molecolare possono avere anche proprietà antiossidanti e quindi proteggere dalla degradazione fotossidativa. Alcuni esempi sono le HALS (Hindered Amine Light Stabilizers, ammine ingombrate stabilizzanti alla degradazione luminosa), fenoli sostituiti con gruppi ingombranti come il

BHT (Butylated hydroxytoluene, diterbutil idrossitoluene), idrissibenzotriazoli.

I policarbonati, invece sono caratterizzati dal basso peso specifico, dalla leggerezza, dall'elevata resistenza all'urto, dalla buona resistenza termica e acustica (anche se inferiore al polimetilmetacrilato), dalla stabilità dimensionale, dalla impermeabilità all'acqua e all'umidità, oltre che dalla trasparenza ottica, facilità di colorazione e non nocività per l'uomo. Di contro il policarbonato è graffiabile a causa della sua bassa durezza superficiale e presenta debole resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi ultravioletti, causa quest'ultima dei rapidi fenomeni di degradazione fotosensibile (ingiallimento, torpidità ed erosione visibile al microscopio in alcuni punti del materiale). Se esposto a climi caldi e umidi può presentare anche una resistenza all'urto minore e un abbassamento del modulo elastico a flessione. Per impiegare il policarbonato all'esterno ed evitarne l'ingiallimento e la degradazione ad opera dell'esposizione ai raggi ultravioletti, il policarbonato può essere trattato su uno o entrambi i lati con uno strato anti-UV, costituito da un sottile film in polimetilmetacrilato, applicato mediante verniciatura o coestrusione.

SPETTROMETRIA FTIR

4.1 Principi teorici

La spettroscopia vibrazionale nasce negli anni '60 come tecnica idonea a identificare la presenza dei vari gruppi funzionali nell'ambito della chimica organica, con un uso confinato principalmente nei laboratori di sintesi e reattività dei composti organici.

La radiazione infrarossa è una porzione della radiazione elettromagnetica che provoca transizioni vibrazionali nei legami presenti nelle molecole (Fig. 4.1).

Si divide in lontano IR, medio IR e vicino IR (Tabella 4.1).

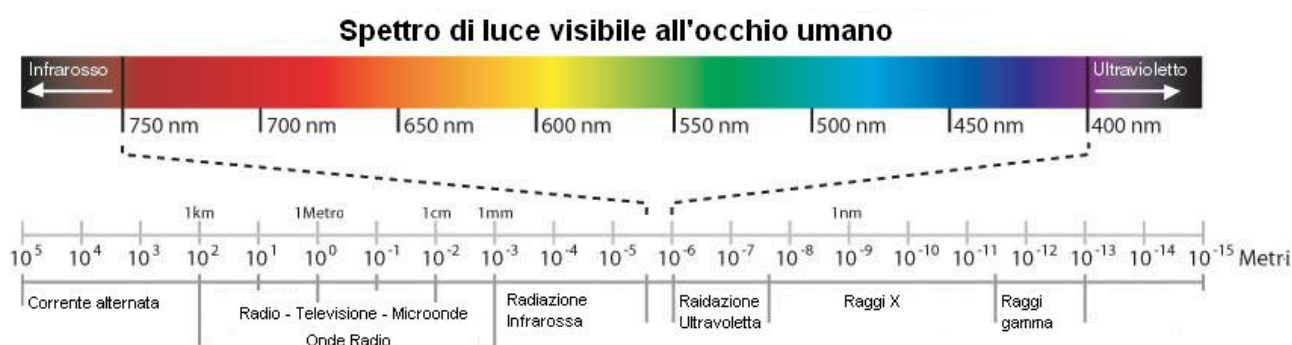


Figura 4.1. Radiazione elettromagnetica.

Tabella 4.1. Regioni spettrali nell'infrarosso.		
Radiazione infrarossa	Numero d'onda	Applicazioni
Near IR (NIR)	13000-4000 cm^{-1}	Bande di combinazione e overtoni
Middle IR (MIR)	4000-700 cm^{-1}	Principali gruppi funzionali
Far IR (FIR)	700-10 cm^{-1}	Composti inorganici e metallorganici

Irradiando una molecola con un opportuno intervallo di frequenze IR si generano varie transizioni vibrazionali, che possono essere riportate in un grafico (spettro) dalla cui analisi si ricavano i legami presenti nella sostanza analizzata (Fig. 4.2).

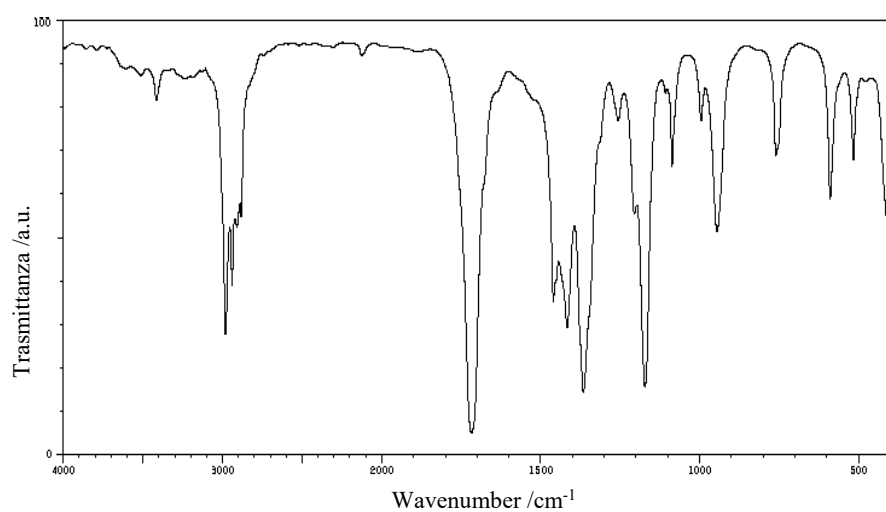


Figura 4.2. Spettro del 2-butanone nel medio infrarosso (4000-700 cm^{-1}).

Normalmente gli spettri IR sono formati da numerose bande, di solito convolute. Per quanto riguarda il medio infrarosso, la parte destra dello spettro, denominata "zona dell'impronta digitale", è associata alle vibrazioni di tutto lo scheletro ed è quindi tipica della molecola nella sua interezza ($1400-700\text{ cm}^{-1}$); nella parte sinistra si trovano invece le bande corrispondenti alle vibrazioni dei legami chimici, che hanno assorbimenti abbastanza fissi a prescindere dal resto della molecola ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$).

Le transizioni vibrazionali possono essere di due tipi: *stretching* o stiramento (che consiste nella variazione della frequenza di allungamento e accorciamento del legame) e *bending* o piegamento (che riguarda le deformazioni degli angoli di legame sul piano e fuori dal piano) (Fig. 4.3). E' importante sottolineare che non tutte le transizioni vibrazionali che avvengono in un campione, possono essere individuate, ma solo quelle che provocano una variazione del momento dipolare (secondo delle precise Regole di Selezione). A tale proposito, le bande di assorbimento risultano ben evidenti (elevato coefficiente di estinzione molare) se il legame è polarizzato (ad esempio il carbonile), mentre sono più deboli o quasi assenti (basso coefficiente di estinzione molare) se il legame non presenta polarizzazione (doppio legame $\text{C}=\text{C}$).

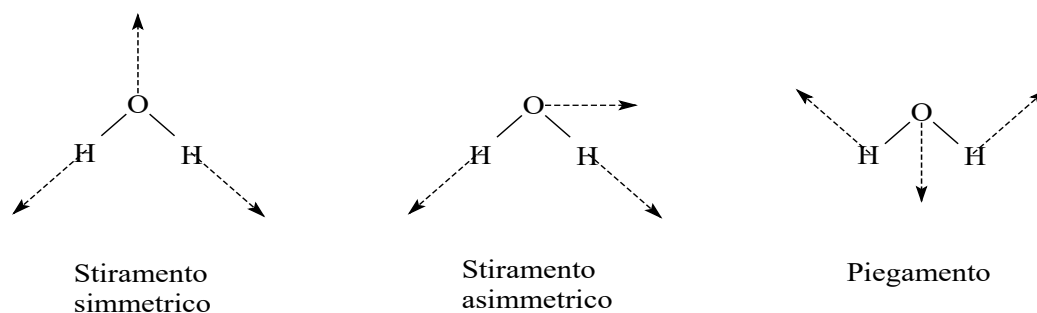


Figura 4.3. Esempi di vibrazioni nella molecola di acqua.

4.2 Spettrometria IR a Trasformata di Fourier (FTIR)

Per decenni, la spettroscopia infrarossa è stata utilizzata, in associazione con altre tecniche quale la Risonanza Magnetica Nucleare, la Spettrometria di Massa e i Raggi X, nell'ambito della caratterizzazione strutturale di nuove molecole, come pure nello studio di meccanismi di reazione o delle interazioni strutturali soluto-solvente. Le applicazioni hanno riguardato sia campioni organici che inorganici che biomolecole (quali proteine, lipidi, carboidrati e acidi nucleici). In tale ambito, numerosi studi vibrazionali sono stati dedicati alla struttura secondaria delle proteine, alle varie forme conformazionali nei carboidrati e negli acidi nucleici.

Negli ultimi decenni, si è verificato un notevole ampliamento delle applicazioni, dovuto principalmente allo sviluppo tecnologico associato alla spettroscopia infrarossa. Grazie all'utilizzo della Trasformata di Fourier, è

possibile acquisire contemporaneamente tutto il campo delle frequenze IR, diminuendo sensibilmente i tempi di acquisizione e permettendo di eseguire più scansioni sullo stesso campione, in modo da ottimizzare il rapporto segnale/rumore. La presenza all'interno del banco ottico di due specchi, uno fisso e l'altro mobile permette di generare tutte le frequenze IR, che interagendo con il campione producono un interferogramma, che grazie alla Trasformata di Fourier viene convertito dal dominio dei tempi nel dominio delle frequenze (Fig. 4.4 e 4.5).

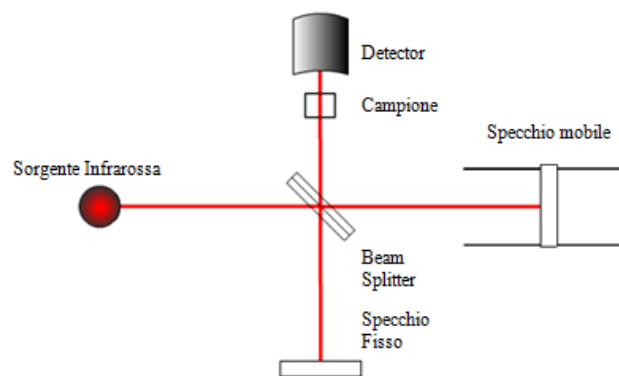


Figura 4.4. Spettrometro IR a Trasformata di Fourier.

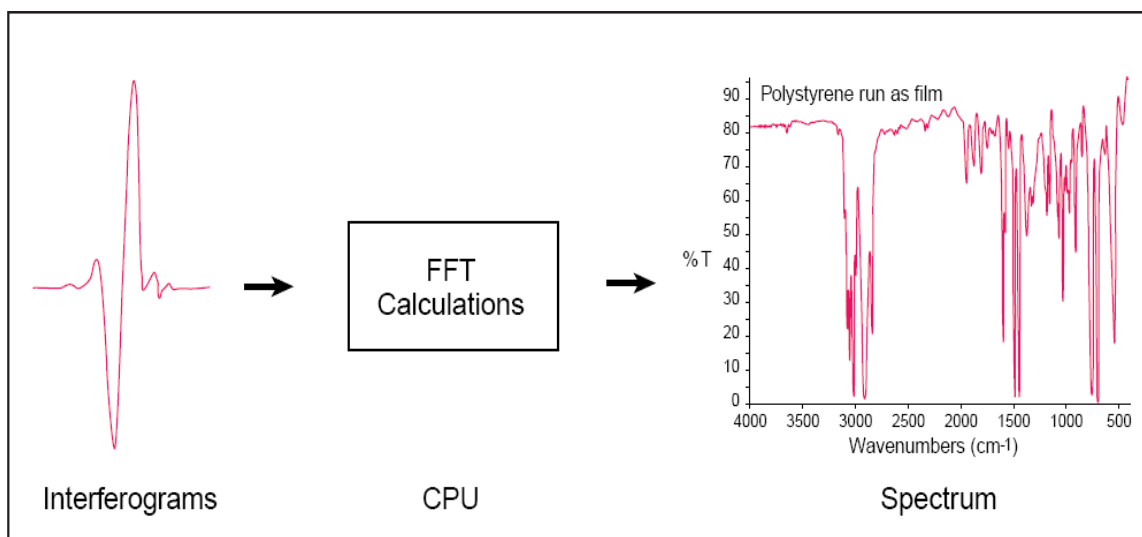


Figura 4.5. Interferogramma e corrispondente spettro IR del polistirene.

La spettroscopia FTIR offre diversi vantaggi: (i) un notevole risparmio di tempo (pochi secondi), poiché la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore; (ii) un miglior rapporto segnale-rumore, in quanto la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile e arriva integra al rivelatore; (iii) un'elevata precisione dei numeri d'onda, in quanto è possibile sovrapporre al segnale come standard interno la radiazione monocromatica di una sorgente laser, in cui la frequenza è nota con estrema precisione.

L'evoluzione della tecnica è abbinata anche all'utilizzo, oltre che di sorgenti di radiazione convenzionali facilmente montabili su un normale spettrometro FTIR, quali le sorgenti laser, anche di sorgenti non convenzionali, come la luce di sincrotrone, quest'ultima generata in particolari condizioni in centri specializzati.

4.3 Strumentazione e accessori

Gli spettri IR possono essere registrati come spettri in Trasmissione o in Riflessione. Lo spettro in Trasmissione è quello comunemente conosciuto, nel quale il campione viene irradiato da una radiazione IR che lo attraversa completamente; il rivelatore misura la Trasmittanza o l'Assorbanza della radiazione, che rappresentano rispettivamente la radiazione trasmessa attraverso il campione o assorbita da esso. Gli spettri in trasmissione possono essere acquisiti su film di materiale polimerici, su campioni liquidi o in soluzione, grazie all'utilizzo di opportune celle a spessore variabile, oppure su campioni dispersi in pasticche di bromuro di potassio (materiale trasparente alla radiazione infrarossa) o depositati su pasticche di cloruro di sodio.

Gli spettri in Riflessione sono ottenuti irradiando il campione con una radiazione IR con un opportuno angolo incidente; la radiazione penetra per pochi micron all'interno del campione prima di venire riflessa e il rivelatore misura l'intensità di tale radiazione riflessa in relazione all'intensità della radiazione incidente. Gli spettri in Riflessione non sono equivalenti a quelli in Assorbimento e presentano piccole variazioni nell'intensità e nella posizione di alcune bande.

Per l'acquisizione di spettri IR in riflessione, si usa l'accessorio ATR (Riflettanza Attenuata Totale) (Fig. 4.6). Il campione viene posto a contatto con un cristallo e irradiato attraverso il cristallo stesso con una opportuna

radiazione nel medio IR. Per tale motivo, la superficie del campione deve essere regolare in modo da consentire la massima adesione con il cristallo. La scelta del cristallo (ZnSe, Ge o Diamante) dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche del campione e dal campo spettrale di maggior interesse, nonché dall'opportunità o meno di analizzarne la superficie.

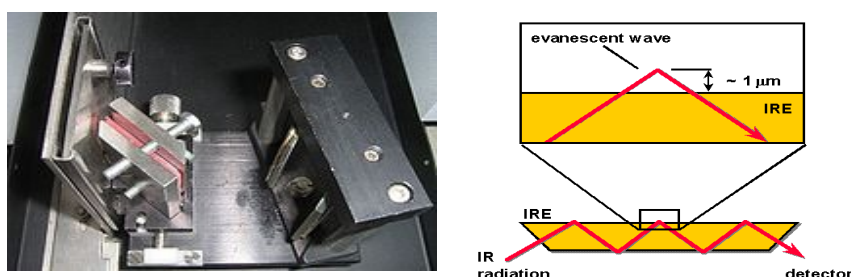


Figura 4.6. Accessorio ATR e schema del percorso della radiazione IR.

Tale tecnica consente di analizzare la superficie del materiale, penetrando per pochi micron all'interno della superficie stessa, fornendo informazioni sulla natura chimica e la morfologia (diversa cristallinità) della matrice.

Altra tecnica molto utilizzata è la Spettrofotometria DRIFT o Riflettanza diffusa. Tale tecnica viene applicata sul campione disperso in KBr e consente di analizzare tutte le componenti del materiale, comprese eventuali impurezze. E' utilizzabile su superfici irregolari e lo spettro riflette la composizione dell'intero campione. Attraverso indagini spettrali e ricerche in

banche dati può essere quindi possibile risalire alla natura chimica dei vari componenti del campione.

PARTE SPERIMENTALE

5.1 Obiettivo della tesi

Lo studio condotto in questa tesi riguarda la valutazione in vitro dei danni provocati da diversi fattori di invecchiamento al materiale polimerico utilizzato per gli allineatori Invisalign, diventati ormai di ampio utilizzo nel risolvere le malocclusioni ortodontiche. Capire come il materiale modifica la propria composizione se sottoposto a diversi processi di invecchiamento è di fondamentale importanza per stabilire la predicibilità del trattamento ortodontico. La funzione degli allineatori trasparenti risponde agli stessi principi biomeccanici dell'ortodonzia fissa, di conseguenza se nel materiale ci sono state delle alterazioni durante l'utilizzo tali per cui l'applicazione delle forze non risulti costante, ne risentirà anche il movimento ortodontico auspicato.

In questo studio, porzioni di allineatori Invisalign non usati sono stati immersi per 24 e 48 ore in caffè, tè e Coca-Cola®, oltre che irradiati con radiazione UV (254 nm) al fine di riprodurre specifici fenomeni di invecchiamento che si verificano in vivo all'interno della cavità orale. I materiali sottoposti ai diversi trattamenti sono stati analizzati tramite

spettroscopia infrarossa, una tecnica analitica che studia l'interazione tra la materia e la radiazione infrarossa.

Nello specifico gli obiettivi della tesi sono stati:

- 1- valutare per ogni campione la composizione chimica-morfologica al t0;
- 2- valutare come cambia la composizione chimico-morfologica dei campioni se sottoposti a diversi trattamenti a 24 ore e 48 ore;
- 3- confrontare le variazioni avvenute con i diversi trattamenti in modo da poter ottenere dei risultati che possono poi aiutare il clinico nel management dei pazienti.

5.2 Preparazione e trattamento dei campioni

Lo studio è stato condotto su 12 allineatori Invisalign non usati, suddivisi nei gruppi sperimentali descritti in Tabella 5.1.

Tabella 5.1. Disegno e gruppi sperimentali.									
Allineatori	Trattamento								
		UV 254 nm		Tè		Coca-Cola®		Caffè	
	CTR L	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
1-3	X	X	X						
4-6	X			X	X				
7-9	X					X	X		
10-12	X							X	X

Da ogni allineatore sono stati tagliati 2 pezzi nella zona del sesto molare inferiore per un totale di 6 campioni per gruppo sperimentale. Su tutti i campioni, sono stati acquisiti gli spettri IR prima dei diversi trattamenti (gruppo controllo, CTRL). Quindi a seconda dei vari gruppi sperimentali, i campioni sono stati trattati, per 24 e 48 ore a 20°C, come segue:

- (1) irraggiati con radiazione UV (254 nm),
- (2) immersi in una soluzione di tè (40 mg/150 ml),
- (3) immersi in Coca-Cola® (Coca-Cola® Company),
- (4) immersi in una soluzione di caffè lungo senza zucchero (Lavazza® da macchina erogatrice).

Su tutti i campioni trattati sono stati acquisiti gli spettri IR a 24 e 48 ore.

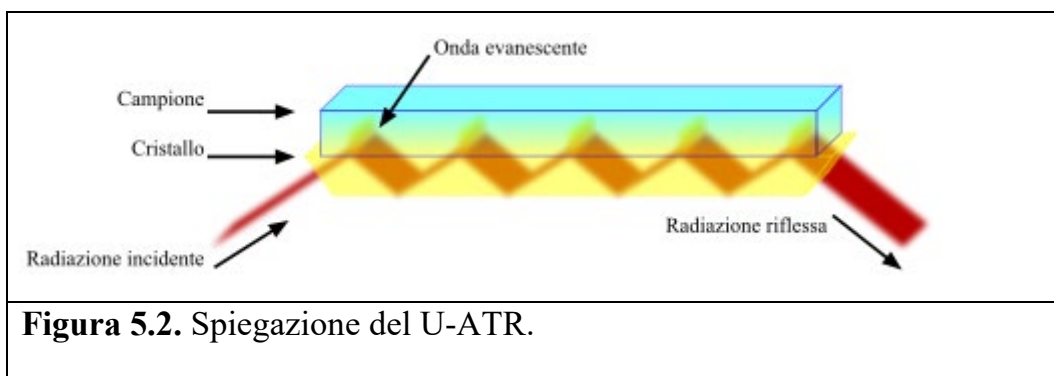
5.3 Strumentazione e acquisizione spettri IR

L'analisi degli allineatori è stata effettuata con uno Spettrometro FTIR Perkin Elmer Spectrum GX1 equipaggiato con l'accessorio U-ATR (Universal - Attenuated Total Reflectance) per l'analisi in riflessione di materiali polimerici (Figura. 5. 1).



Figura 5.1. (a) Spettrometro Perkin Elmer Spectrum GX1 e (b) accessorio U-ATR.

L'accessorio U-ATR permette l'analisi in riflessione di materiali polimerici. Il campione viene messo a contatto con un cristallo da cui fuoriesce un'onda evanescente che penetra nel campione per 3-4 μm . Si misura uno spettro in riflessione (Figura 5.2).



Su ogni campione, posizionato nell'accessorio U-ATR a contatto con il cristallo di seleniuro di zinco, sono stati acquisiti 5 spettri nell'intervallo spettrale 4000-670 cm^{-1} (risoluzione spettrale 4 cm^{-1} , 64 scansioni) (Spectrum Autoimage 5.1 software, Perkin Elmer).

5.4 Analisi dei dati spettrali

Tutti gli spettri IR sono stati convertiti in Assorbanza, interpolati nell'intervallo spettrale 1800-670 cm^{-1} e corretti per la linea di base (OPUS 7.5 software, Bruker Optics).

Gli spettri IR sono stati analizzati tramite analisi multivariata per valutare eventuali modificazioni della matrice polimerica a seguito dei trattamenti. In particolare, è stata utilizzata la Principal Component Analysis (PCA;

OriginPro 2018b software; OriginLab Corporation, Northampton, MA), un approccio statistico largamente utilizzato per dataset spettrali di grandi dimensioni. Permette la riduzione del numero delle variabili in un dataset multidimensionale, pur mantenendo la maggior parte della variabilità del sistema. L'ordine delle componenti principali (PC) denota la loro importanza nel dataset: PC1 spiega la maggiore percentuale di varianza, PC2 la seconda percentuale più alta, eccetera. La PCA permette di rappresentare gli spettri in raggruppamenti di variabilità comparabile, in modo da poter identificare e differenziare gruppi spettrali distinti. La discriminazione avviene tramite l'utilizzo di scores plots; tuttavia, la forza della procedura deriva dai loadings, che forniscono una rappresentazione dell'origine spettrale delle variazioni che discriminano i raggruppamenti dei dati sulla base dei numeri d'onda.

RISULTATI

In questo studio di tesi, sono stati valutati gli effetti provocati sul colore e sulla composizione chimica di allineatori Invisalign non usati sottoposti a trattamento per 24 e 48 ore con tre bevande maggiormente presenti nelle abitudini alimentari dei consumatori, quali caffè, tè e Coca-Cola[®], oltre ad un agente fisico quale la radiazione ultravioletta.

6.1 Analisi morfologica

Dall'analisi visiva degli allineatori Invisalign dopo 48 ore dei diversi trattamenti, è stato possibile osservare un marcato cambiamento di colore nei campioni trattati con caffè e tè; un ingiallimento meno evidente si è osservato nei campioni irraggiati con la radiazione UV a 254 nm, mentre nessuna variazione colorimetrica è stata evidenziata nei campioni immersi in Coca-Cola[®] (Figura 6.1).

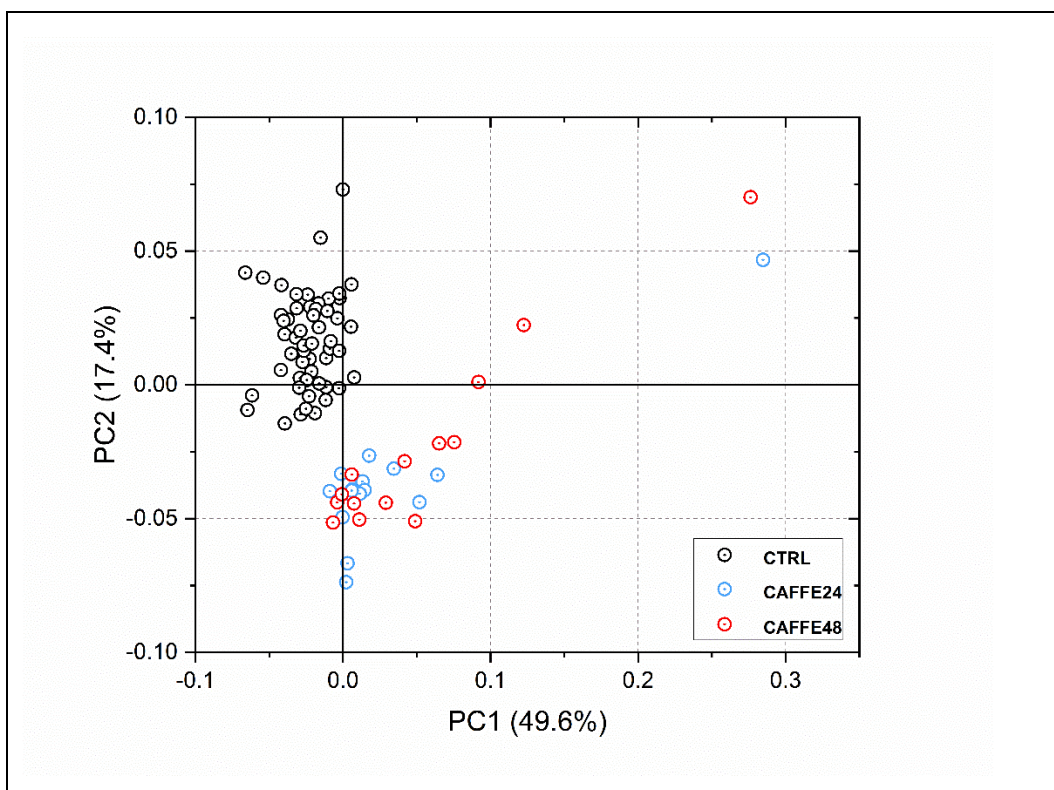


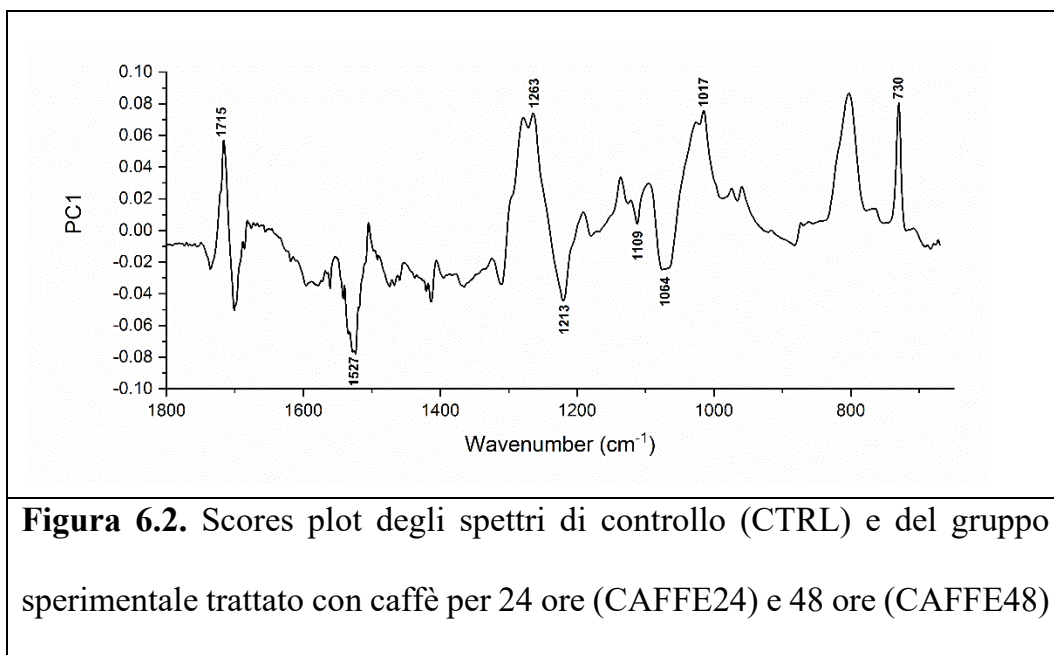
6.2 Analisi multivariata dei dati spettrali

Per valutare le modifiche nella composizione chimica degli allineatori a seguito dei vari trattamenti, i dati spettrali sono stati analizzati tramite analisi multivariata (Principal Component Analysis, PCA). La PCA è stata effettuata separatamente per ogni tipologia di trattamento eseguito: CTRL vs CAFFÈ, CTRL vs COCA-COLA®, CTRL vs TE', CTRL vs UV.

In Figura 6.2A, è riportato lo scores plot ottenuto tramite la PCA, che mette in evidenza le differenze spettrali tra gli spettri del gruppo di controllo (CTRL) e quelli dei gruppi trattati con caffè per 24 ore (CAFFE24) e 48 ore (CAFFE48). Si osserva una soddisfacente separazione lungo la PC1 (varianza spiegata 49.6%) fra gli spettri di controllo e quelli provenienti dai campioni trattati con caffè. Gli spettri di controllo appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, come atteso. Al contrario, gli spettri dei gruppi CAFFE24 e CAFFE48 sono molto sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale. Inoltre, non si

nota differenza fra il trattamento a 24 e 48 ore. In Figura 6.2B, è riportato lo spettro loading corrispondente alla PC1, che è stato analizzato per valutare le componenti spettrali responsabili della separazione degli spettri lungo questa componente principale. Le bande che contribuiscono alla separazione dei gruppi nella PCA sono centrate a: 1715 cm^{-1} , 1527 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} e 730 cm^{-1} .





In Figura 6.3A, è riportato lo scores plot ottenuto tramite la PCA, che mostra una buona separazione degli spettri di controllo da quelli provenienti dai campioni trattati con Coca-Cola®, lungo la PC1 (varianza spiegata 43.8%). Gli spettri di controllo appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, come atteso. Al contrario, gli spettri dei gruppi COCACOLA24 e COCACOLA48 risultano più sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale. Inoltre, non si nota differenza fra il trattamento a 24 e 48 ore. In Figura 6.3B, è riportato lo spettro loading corrispondente alla PC1, che è stato analizzato per valutare le componenti spettrali responsabili della separazione degli spettri lungo questa componente principale. Lo spettro loading risulta molto rumoroso, ad indicare l'assenza di sostanziali differenze tra i gruppi sperimentali. Comunque, è possibile individuare delle bande che parzialmente contribuiscono alla separazione dei

gruppi nella PCA, che sono centrate a: 1715 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} , 1527 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} , e 730 cm^{-1} .

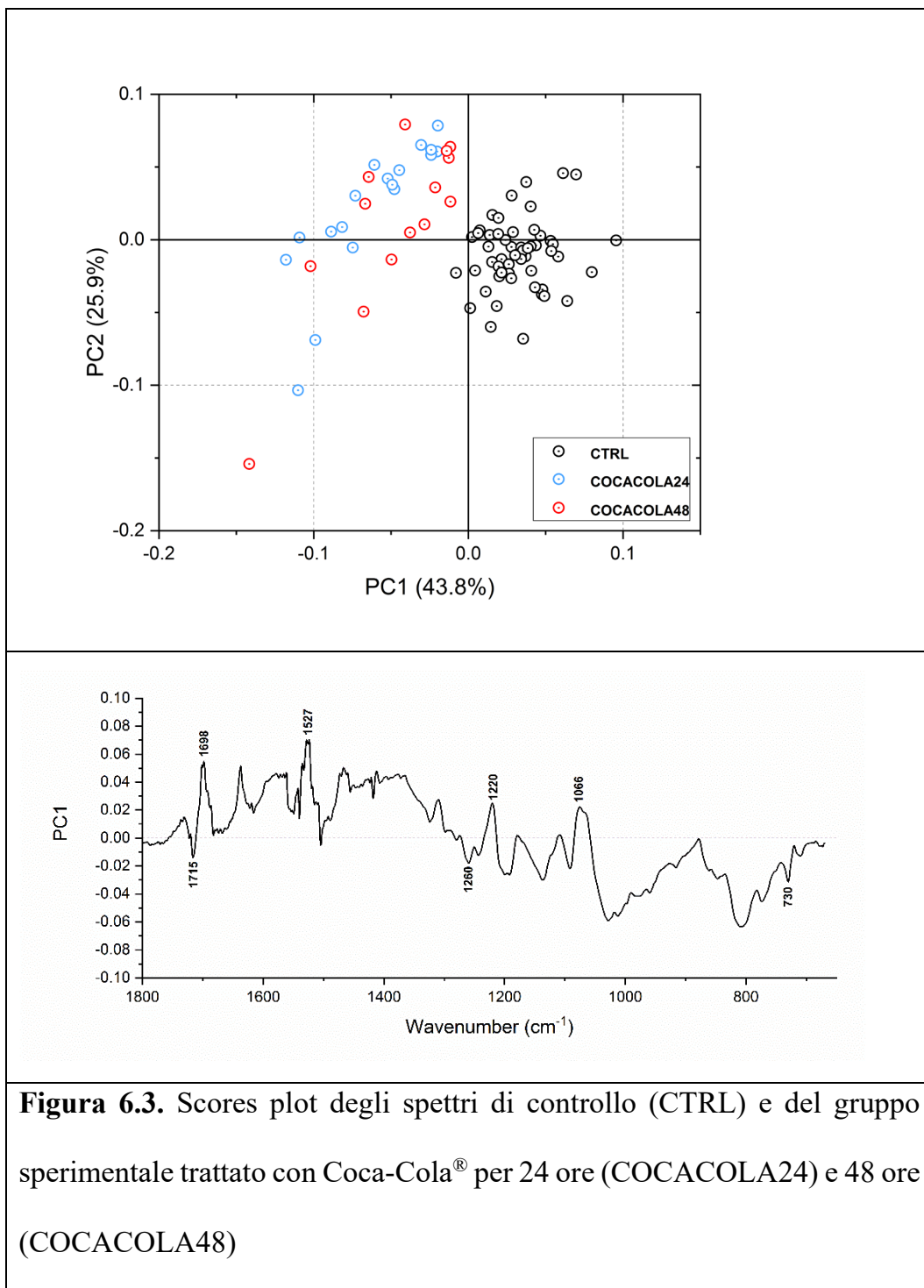
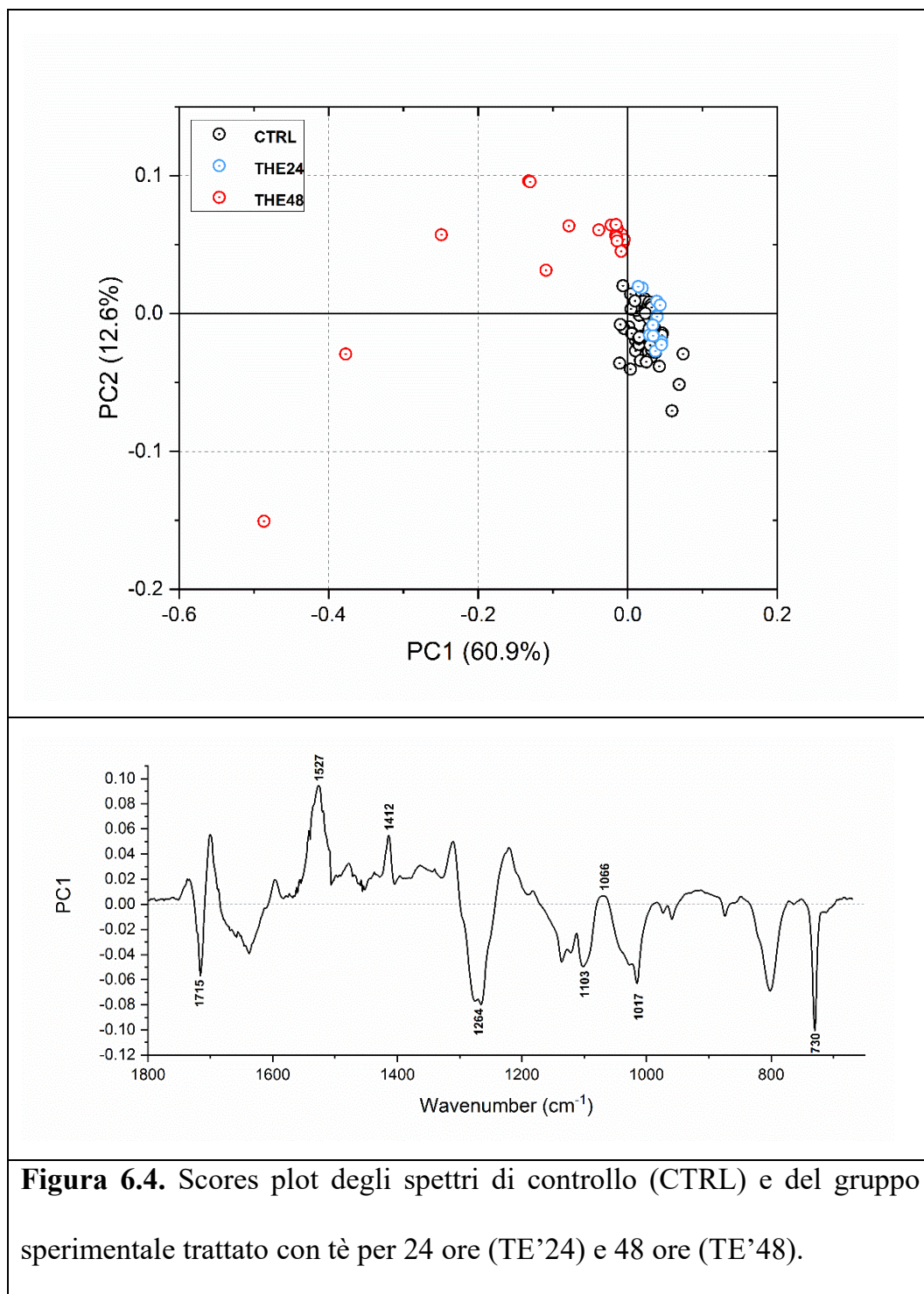


Figura 6.3. Scores plot degli spettri di controllo (CTRL) e del gruppo sperimentale trattato con Coca-Cola® per 24 ore (COCACOLA24) e 48 ore (COCACOLA48)

In Figura 6.4A, è riportato lo scores plot ottenuto tramite la PCA, che mostra una buona separazione degli spettri di controllo da quelli provenienti dai campioni trattati con tè a 48 ore, lungo la PC1 (varianza spiegata 60.9%). Gli spettri di controllo e quelli provenienti dai campioni trattati con tè per 24 ore appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, suggerendo che questo tempo di trattamento non abbia determinato alcuna modificazione nella composizione dei campioni. Al contrario, gli spettri del gruppo TE'48 risultano più sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale. In Figura 6.4B, è riportato lo spettro loading corrispondente alla PC1, che è stato analizzato per valutare le componenti spettrali responsabili della separazione degli spettri lungo questa componente principale. Le bande che contribuiscono alla separazione dei gruppi nella PCA sono centrate a: 1715 cm^{-1} , 1527 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} e 730 cm^{-1} .



In Figura 6.5A, è riportato lo scores plot ottenuto tramite la PCA, che mostra una buona separazione degli spettri di controllo da quelli provenienti dai campioni trattati con UV, lungo la PC1 (varianza spiegata 61.2%). Gli spettri di controllo appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, come atteso. Al contrario, gli spettri dei gruppi UV24 e UV48 risultano più sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale. In Figura 6.5B, è riportato lo spettro loading corrispondente alla PC1, che è stato analizzato per valutare le componenti spettrali responsabili della separazione degli spettri lungo questa componente principale. Lo spettro loading risulta molto rumoroso, ad indicare l'assenza di sostanziali differenze tra i gruppi sperimentali. Comunque, è possibile individuare delle bande che parzialmente contribuiscono alla separazione dei gruppi nella PCA, che sono centrate a: 1715 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} , 1309 cm^{-1} e 1017 cm^{-1} .

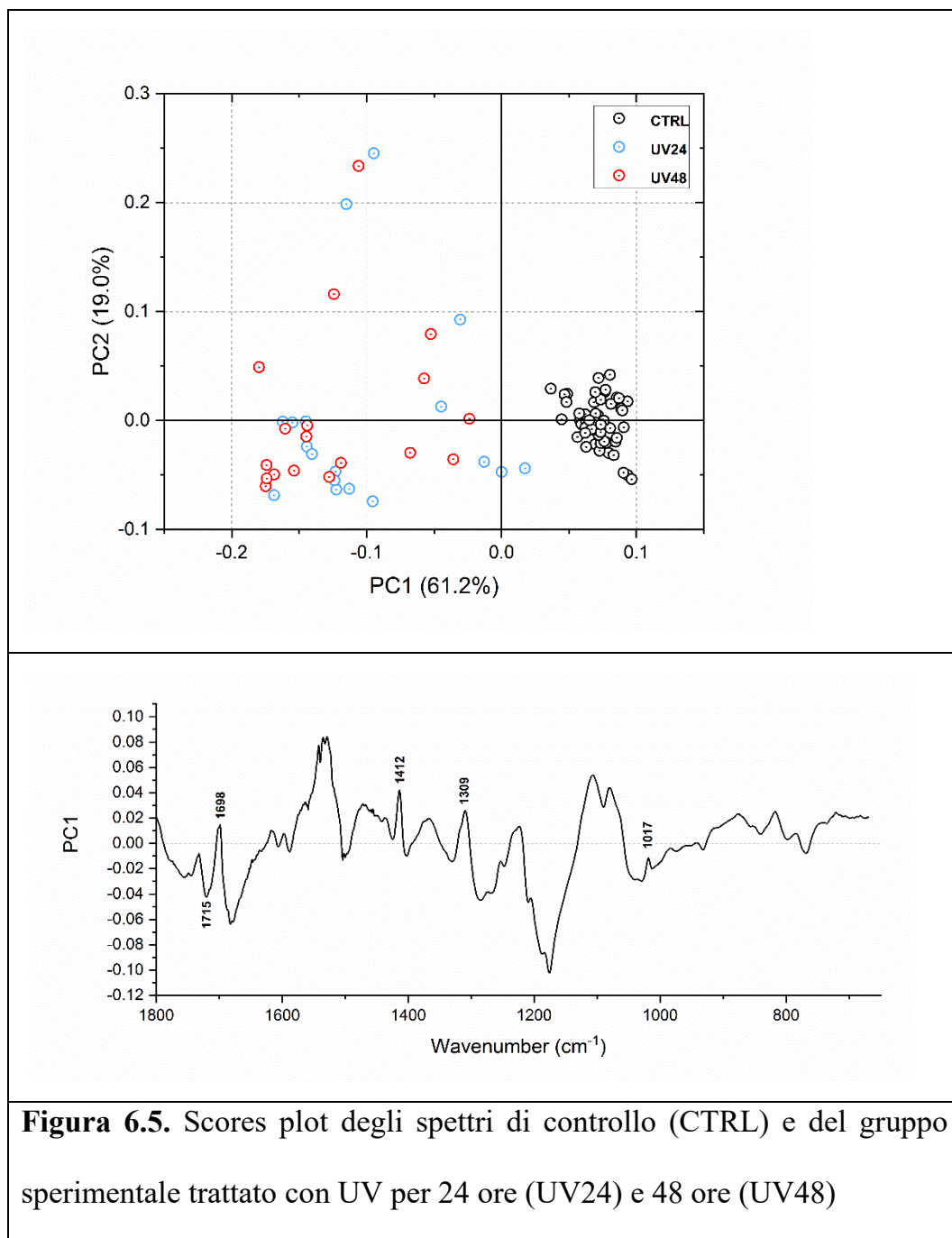


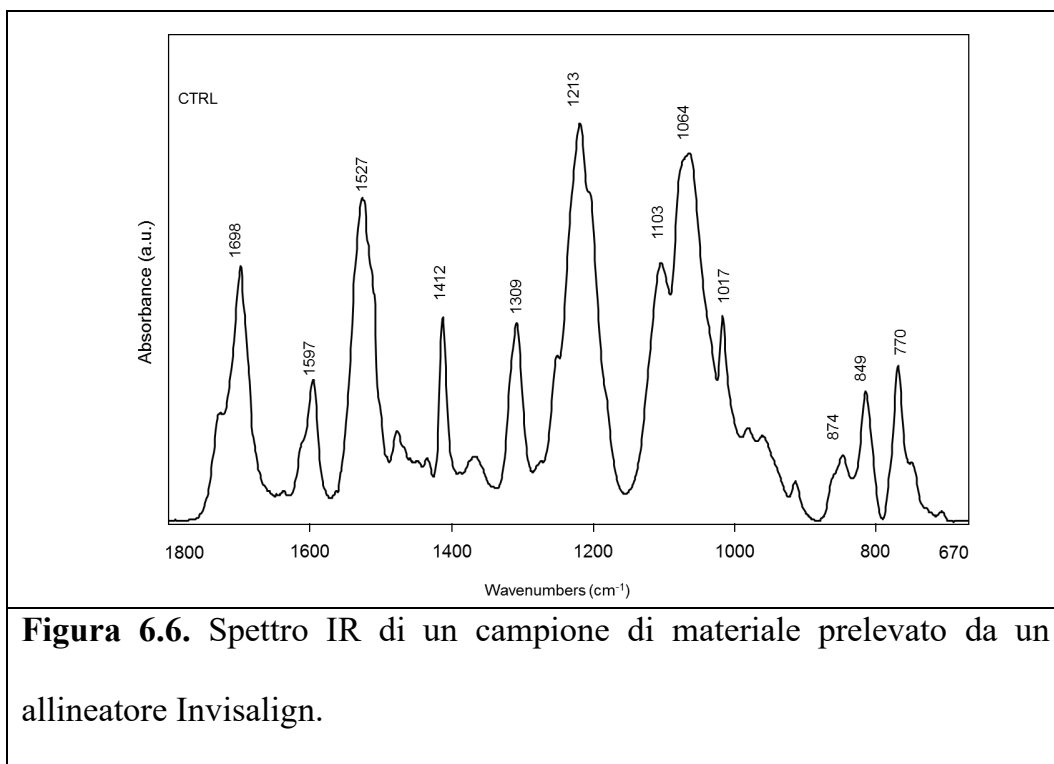
Figura 6.5. Scores plot degli spettri di controllo (CTRL) e del gruppo sperimentale trattato con UV per 24 ore (UV24) e 48 ore (UV48)

6.3 Interpretazione degli spettri IR

Sulla base dei risultati evidenziati dall'analisi multivariata, è stata eseguita l'analisi spettrale separatamente per i vari trattamenti.

In Figura 6.6 è riportato lo spettro IR del gruppo di controllo CTRL. I seguenti picchi, compatibili con lo spettro IR di un copolimero formato da poliuretano e poliestere aromatico, sono stati identificati.

- 1715 cm^{-1} e 1698 cm^{-1} : stretching del gruppo C=O H-bond e non H-bond;
- 1527 cm^{-1} e 1412 cm^{-1} : bending dei gruppi C-H;
- 1213 cm^{-1} : stretching del legame C-N;
- 1597 cm^{-1} : stretching dell'anello aromatico;
- 1064 cm^{-1} : stretching del legame C-O-C;
- 849 cm^{-1} e 770 cm^{-1} : bending dei C-H dell'anello aromatico.



A seguito dei vari trattamenti, si osservano diverse variazioni spettrali. Per quanto riguarda il materiale trattato con caffè e con tè, si evidenziano modificazioni a carico soprattutto delle bande attribuibili al C=O H-bond (1715 cm^{-1}), C-N (1263 cm^{-1} e 1213 cm^{-1}), C-O-C (1103 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} e 1017 cm^{-1}) e agli anelli aromatici (730 cm^{-1}) (Fig. 6.7). Unica differenza fra i due trattamenti con caffè e tè sta nel fatto che gli effetti del trattamento con caffè sono gli stessi a 24 e 48 ore, mentre gli effetti del trattamento con il tè si evidenziano solo a 48 ore. Per quanto riguarda il materiale trattato con Coca-Cola® e con radiazione UV, non si evidenziano modificazioni spettrali della stessa significatività mostrata dai due trattamenti precedenti (Fig. 6.8).

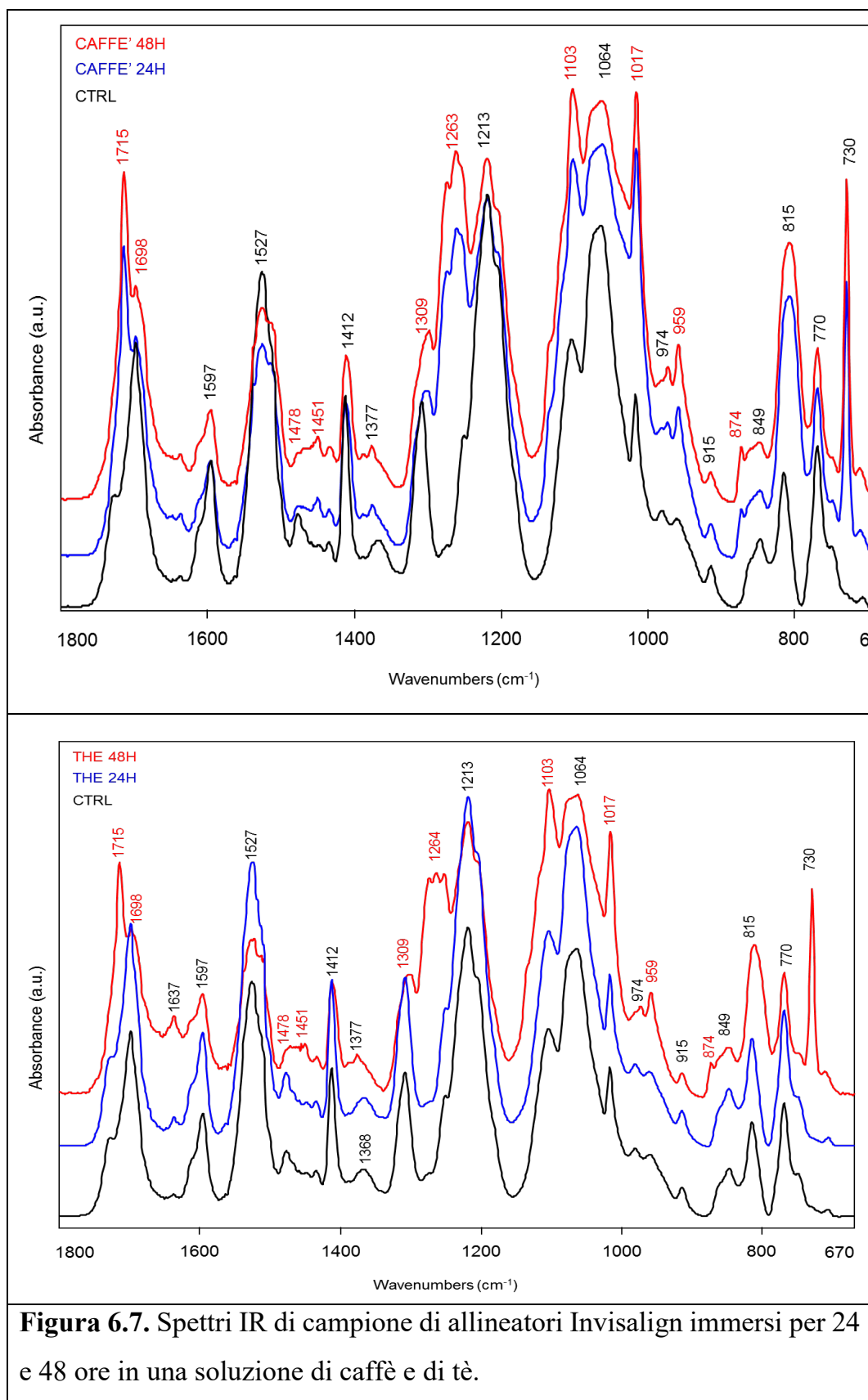


Figura 6.7. Spettri IR di campione di allineatori Invisalign immersi per 24 e 48 ore in una soluzione di caffè e di tè.

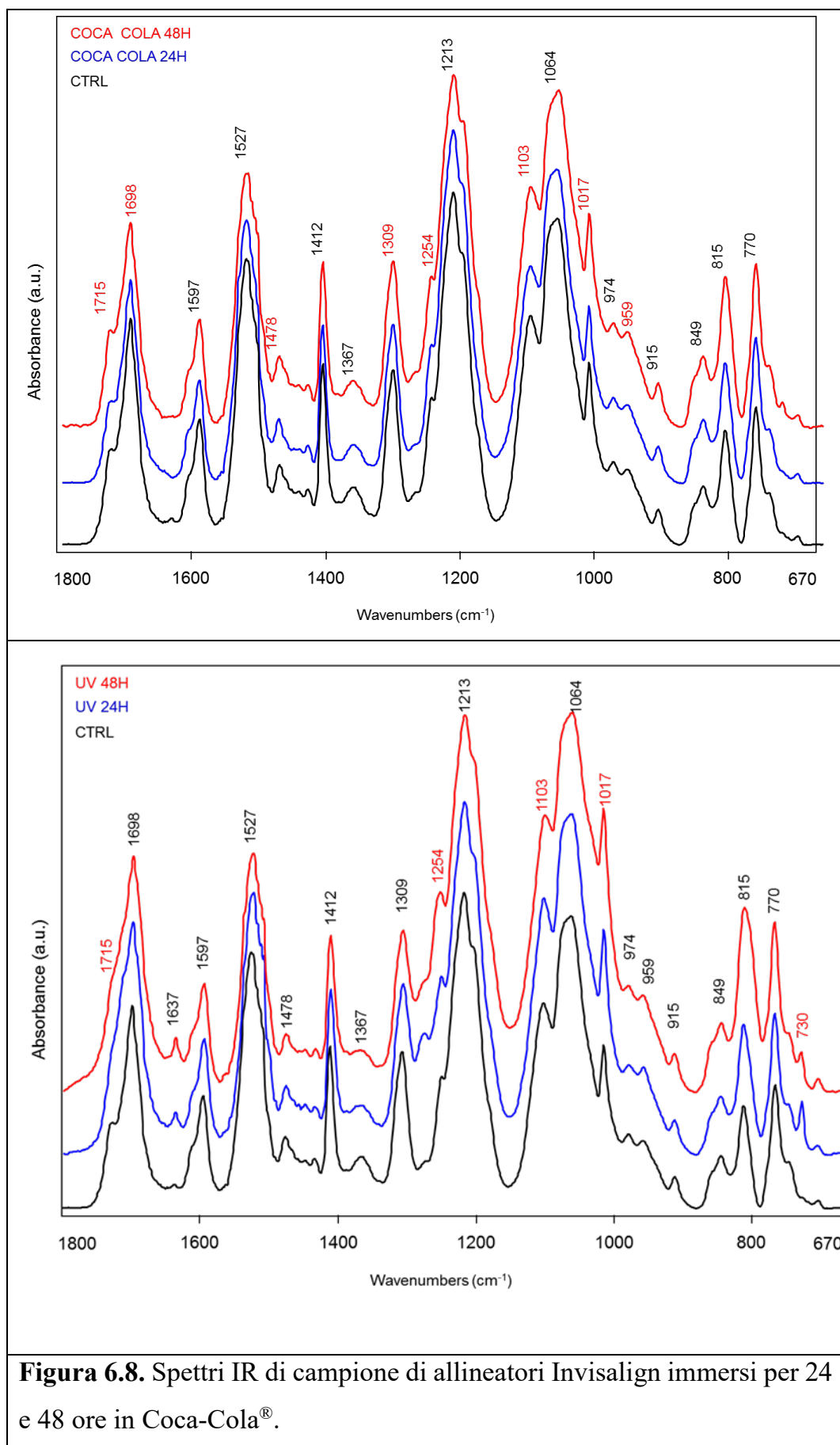


Figura 6.8. Spettri IR di campione di allineatori Invisalign immersi per 24 e 48 ore in Coca-Cola®.

DISCUSSIONE

Lo studio condotto in questa tesi riguarda l'analisi delle proprietà chimico-fisiche degli allineatori Invisalign,

Lo scopo principale di questa tesi è stato quello di valutare le alterazioni chimico-morfologiche degli allineatori Invisalign, diventati ormai di ampio utilizzo nel risolvere le malocclusioni ortodontiche, quando sottoposti a quattro diversi trattamenti invecchianti (caffè, tè, Coca-Cola®, e radiazione UV), attraverso l'analisi dei loro spettri IR.

Nello specifico gli obiettivi della tesi sono stati:

- 1- valutare per ogni campione la composizione chimica-morfologiche al t0;
- 2- valutare come cambia la composizione chimico-morfologica se sottoposti a diversi trattamenti a 24 ore e 48 ore;
- 3- confrontare le variazioni avvenute con i diversi trattamenti in modo da poter ottenere dei risultati che possono poi aiutare il clinico nel management dei pazienti.

Nello studio sono stati analizzati 12 allineatori nuovi, per un totale di 4 gruppi sperimentali (tabella 5.1). Da ciascun allineatore è stata tagliata la regione del 6 (36 e 46) molare inferiore in modo da ricavare per ciascun allineatore

due campioni da analizzare. A questo punto i campioni sono stati analizzati a t0 (controlli) mediante spettroscopia IR e dopo 24 ore e 48 ore quando sottoposti a 4 diversi tipi di agenti invecchianti:

- (1) irraggiati con radiazione UV (254 nm),
- (2) immersi in una soluzione di tè (40 mg/150 ml),
- (3) immersi in Coca-Cola® (Coca-Cola® Company),
- (4) immersi in una soluzione di caffè lungo senza zucchero (Lavazza® da macchina erogatrice).

Dall'analisi visiva degli allineatori Invisalign dopo 48 ore dei diversi trattamenti, è stato possibile osservare un marcato cambiamento di colore negli allineatori trattati con caffè e tè; un ingiallimento meno evidente si è osservato nei campioni irraggiati con la radiazione UV a 254 nm nella banda 730 cm⁻¹, mentre nessuna variazione colorimetrica è stata evidenziata nei campioni immersi in Coca-Cola®.

Questo atteggiamento può essere attribuito al materiale da cui sono costituiti; infatti i polimeri PU contengono il gruppo polare '-NHCOO-' e questa unità strutturale è incline alla formazione di legami ad idrogeno che interagiscono con i legami idrofili dei pigmenti in soluzioni, facilitando così l'assorbimento dei pigmenti sul materiale [9], in particolare nei gruppi trattati con tè e caffè poiché queste due sostanze si legano maggiormente al materiale. Al contrario nonostante i poliuretani basati su isocianati aromatici tendano ad assumere colorazioni giallo-scure se esposti alla luce, il nuovo materiale LD30 grazie

all'ulteriore miscela di polimeri in aggiunta alla struttura di Exceed30, dimostra maggiori proprietà, motivo per cui l'ingiallimento risulta essere minore se paragonato con quello a cui il poliuretano da solo può incorrere [7].

Per valutare le modifiche chimiche degli allineatori a seguito dei vari trattamenti, i dati spettrali sono stati analizzati tramite analisi multivariata (Principal Component Analysis, PCA). La PCA è stata effettuata separatamente per ogni tipologia di trattamento eseguito: CTRL vs CAFFÈ, CTRL vs COCA COLA, CTRL vs TE', CTRL vs UV. Gli spettri di controllo dei trattamenti con caffè, Coca-Cola® e UV, appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, come atteso. Al contrario, gli spettri dei gruppi a 24 e 48 ore, sono molto sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale. Per quanto riguarda i trattamenti con caffè, Coca-Cola® e UV, non si nota differenza fra il trattamento a 24 e 48 ore. Nel trattamento con il tè invece, gli spettri di controllo e quelli provenienti dai campioni trattati per 24 ore appaiono omogenei e raggruppati in un unico cluster, suggerendo che questo tempo di trattamento non abbia determinato alcuna modificazione nella composizione dei campioni. Al contrario, gli spettri del gruppo TE'48 risultano più sparsi nel plot, a suggerire una variabilità nella risposta al trattamento da parte del materiale.

A seguito dei diversi trattamenti, si osservano diverse variazioni spettrali. Per quanto riguarda il materiale trattato con caffè e con tè, si evidenziano modificazioni a carico soprattutto delle bande attribuibili al C=O H-bond (1715 cm⁻¹), C-N (1263 cm⁻¹ e 1213 cm⁻¹), C-O-C (1103 cm⁻¹, 1064 cm⁻¹ e 1017 cm⁻¹) e alle catene alchiliche (730 cm⁻¹) (Fig. 6.7). Unica differenza fra i due trattamenti sta nel fatto che gli effetti del trattamento con caffè sono gli stessi a 24 e 48 ore, mentre gli effetti del trattamento con il tè si evidenziano solo a 48 ore. Per quanto riguarda il materiale trattato con Coca-Cola[®] e con radiazione UV, non si evidenziano modificazioni spettrali della stessa significatività mostrata dai due trattamenti precedenti (Fig. 6.8).

CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti attraverso l'analisi multivariata (Principal Component Analysis, PCA) possiamo dedurre che non abbiamo delle alterazioni morfologiche del polimero, in quanto quest'ultimo mantiene la propria identità chimico-fisica.

Sulla base dei risultati evidenziati dall'analisi multivariata, è stata eseguita l'analisi spettrale separatamente per i vari trattamenti.

A seguito di quest'ultimi, si osservano diverse variazioni spettrali. Per quanto riguarda il materiale trattato con caffè e con tè, si evidenziano modificazioni a carico soprattutto delle bande attribuibili al C=O H-bond (1715 cm^{-1}), C-N (1263 cm^{-1} e 1213 cm^{-1}), C-O-C (1103 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} e 1017 cm^{-1}) e agli anelli aromatici (730 cm^{-1}) (Fig. 6.7). Unica differenza fra i due trattamenti sta nel fatto che gli effetti del trattamento con caffè sono gli stessi a 24 e 48 ore, mentre gli effetti del trattamento con il tè si evidenziano solo a 48 ore.

Il comportamento simile di queste due bevande, può essere spiegato dal fatto che entrambe sono costituite da Caffeina e Acido clorogenico; la presenza nella loro composizione chimica del gruppo ossidrilico permette a entrambe le

sostanze di legarsi alla superficie esterna degli allineatori virando così il colore verso il giallo.

Per quanto riguarda il materiale trattato con Coca-Cola® e con radiazione UV, non si evidenziano modificazioni spettrali della stessa significatività mostrata dai due trattamenti precedenti (Fig. 6.8); questo può essere spiegato dal fatto che nella Coca-Cola® non è presente l' Acido clorogenico, mentre gli effetti dei raggi UV sul poliuretano, che in condizioni normali tenderebbero ad ingiallirlo, risultano essere mascherati dalla ulteriore molecola che è presente nel nuovo materiale Smarttrack.

Possiamo quindi concludere che un uso moderato di caffè e tè non genera alterazioni significative a livello chimico-morfologico e estetico in quanto noi nel nostro studio abbiamo trattato le mascherine con i diversi agenti in condizioni e per tempi estremi che non rispecchiano tale assunzione nella realtà.

Nonostante ciò il paziente deve sempre attenersi il più possibile alle indicazioni della casa produttrice che sconsigliano l'assunzione di bevande (eccetto l'acqua) indossando le mascherine.

Tuttavia risultano necessarie ulteriori prove in vivo per riprodurre le reali condizioni del cavo orale, analizzando come il pH salivare interagisce con il polimero e possa modificarne la composizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Phan X, Ling PH. Clinical limitations of Invisalign. *J Can Dent Assoc.* 2007;73(3):263-266
- [2] Rossini G, Parrini S, Castroflorio T, Deregibus A, Debernardi CL. Efficacy of clear aligners in controlling orthodontic tooth movement: a systematic review. *Angle Orthod.* 2015;85(5):881-889.
- [3] Papadimitriou A, Mousouleas S, Gkantidis N, Kloukos D. Clinical effectiveness of Invisalign® orthodontic treatment: a systematic review. *Prog Orthod.* 2018;19(1):37. Published 2018 Sep 28.
- [4] Howard G. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49 (2002) 245 – 252.
- [5] Alves P, Ferreira P, Gil. M.H. Biomedical poliurethanes-based materials.
- [6] Schuster S, Eliades G, Zinelis S, Eliades T, Bradley TG. Structural conformation and leaching from in vitro aged and retrieved Invisalign appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2004;126(6):725-728.
- [7] Condo' R, Pazzini L, Cerroni L, et al. Mechanical properties of "two generations" of teeth aligners: Change analysis during oral permanence. *Dent Mater J.* 2018;37(5):835-842.
- [8] Bräscher AK, Zuran D, Feldmann RE Jr, Benrath J. Patient survey on Invisalign treatment compared the SmartTrack material to the previous aligner material. *J Orofac Orthop* 2017; 77: 432-438.

- [9] Liu CL, Sun WT, Liao W, et al. Colour stabilities of three types of orthodontic clear aligners exposed to staining agents. *Int J Oral Sci*. 2016;8(4):246-253. Published 2016 Dec 16.
- [10] Gerard Bradley T, Teske L, Eliades G, Zinelis S, Eliades T. Do the mechanical and chemical properties of Invisalign™ appliances change after use? A retrieval analysis. *Eur J Orthod*. 2016;38(1):27-31
- [11] Lombardo L, Arreghini A, Maccarrone R, Bianchi A, Scalia S, Siciliani G. Optical properties of orthodontic aligners--spectrophotometry analysis of three types before and after aging. *Prog Orthod*. 2015;16:41.
- [12] Zhang N, Bai Y, Ding X, Zhang Y. Preparation and characterization of thermoplastic materials for invisible orthodontics. *Dent Mater J*. 2011;30(6):954-959.
- [13] Ma YS, Fang DY, Zhang N, Ding XJ, Zhang KY, Bai YX. Mechanical Properties of Orthodontic Thermoplastics PETG/ PC2858 after Blending. *Chin J Dent Res*. 2016;19(1):43-48..
- [14] Wong BH. Invisalign A to Z. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 2002;121(5):540-541
- [15] Martorelli M, Gerbino S, Giudice M, Ausiello P. A comparison between customized clear and removable orthodontic appliances manufactured using RP and CNC techniques. *Dent Mater*. 2013;29(2):e1-e10.

- [16] Nayar S, Bhuminathan S, Bhat WM. Rapid prototyping and stereolithography in dentistry. *J Pharm Bioallied Sci.* 2015;7(Suppl 1):S216-S219.
- [17] Bucci R, Rongo R, Levatè C, et al. Thickness of orthodontic clear aligners after thermoforming and after 10 days of intraoral exposure: a prospective clinical study. *Prog Orthod.* 2019;20(1):36. Published 2019 Sep 9.
- [18] Johal A, Sharma NR, McLaughlin K, Zou LF. The reliability of thermoform retainers: a laboratory-based comparative study. *Eur J Orthod.* 2015;37(5):503-507.
- [19] Nasef AA, El-Beialy AR, Mostafa YA. Virtual techniques for designing and fabricating a retainer. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2014;146(3):394-398.
- [20] Jindal P, Juneja M, Siena FL, Bajaj D, Breedon P. Mechanical and geometric properties of thermoformed and 3D printed clear dental aligners. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2019;156(5):694-701.
- [21] Ryu JH, Kwon JS, Jiang HB, Cha JY, Kim KM. Effects of thermoforming on the physical and mechanical properties of thermoplastic materials for transparent orthodontic aligners. *Korean J Orthod.* 2018;48(5):316-325

- [22] Yonehata Y, Maeda Y, Machi H, Sakaguchi RL. The influence of working cast residual moisture and temperature on the fit of vacuum-forming athletic mouth guards. *J Prosthet Dent*. 2003;89(1):23-27.
- [23] Yamada J, Maeda Y. Thermoforming process for fabricating oral appliances: influence of heating and pressure application timing on formability. *J Prosthodont*. 2007;16(6):452-456.
- [24] Proffit WR, Fields HW, Sarver DM. Ortodonzia Moderna. 4 edizione. Edra Masson.
- [25] Andrews LF. "The six keys to normal occlusion". *Am J Orthod*. 1972 Sep;62(3):296-309.
- [26] Siddiqui IA, Afaq F, Adhami VM, Ahmad N, Mukhtar H. Antioxidants of the beverage tea in promotion of human health. *Antioxid Redox Signal*. 2004;6(3):571-582
- [27] British Nutrition Foundation (2003). *Plants: Diet and Health*. (ed G. Goldberg) Oxford: Blackwell Publishing.
- [28] Stangl V, Lorenz M, Stangl K. The role of tea and tea flavonoids in cardiovascular health. *Mol Nutr Food Res*. 2006;50(2):218-228.
- [29] Fardet A, Boirie Y. Associations between food and beverage groups and major diet-related chronic diseases: an exhaustive review of pooled/meta-analyses and systematic reviews. *Nutr Rev*. 2014;72(12):741-762.

- [30] Gardener H, Rundek T, Wright CB, Elkind MS, Sacco RL. Coffee and tea consumption are inversely associated with mortality in a multiethnic urban population. *J Nutr*. 2013;143(8):1299-1308
- [31] Ruxton C, Phillips F & Bond T (2015). Is tea a healthy source of hydration? *Nutrition Bulletin* 40(3):166-176.
- [32] European Food Safety Agency (EFSA) (2013). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Fluoride. *EFSA Journal* 11(8):3332.
- [33] Scientific Advisory Committee on Nutrition (SACN) (2010). Iron and health. London: The Stationery Office.

SITOGRAFIA

- Europmonitor, World Bank. (Cited by Quartz, 2014)
- <http://www.salute.gov.it/>
- Epicentro.iss.it
- www.ensingerplastics.com
- <https://eprints.unife.it/>

RINGRAZIAMENTI

Sono molte le persone che vorrei ringraziare per avermi accompagnato in questi anni. Prima di tutto vorrei ringraziare il compianto Professore Antonio Sabatucci che mi ha per primo fatto conoscere questa disciplina, la cui perdita ha lasciato un vuoto immenso all'interno di tutti noi.

Vorrei dedicare il più sentito e profondo ringraziamento alla Professoressa Lucia Memè per avermi trasmesso la sua passione e dedizione verso l'Ortodonzia e avermi supportata ogni giorno di questo lungo percorso.

Senza di lei non avrei raggiunto questo importante traguardo con la consapevolezza che ho ora.

Vorrei ringraziare altresì la Professoressa Elisabetta Giorgini e la p. i. Carla Conti per la continua presenza e la costante disponibilità avute nei miei confronti.

Un particolare ringraziamento va al Professore Fabrizio Bambini che assieme alla Professoressa Lucia Memè mi hanno permesso di frequentare il loro studio facendomi sentire come in una grande famiglia.

Infine vorrei dedicare questa laurea a tutta la mia famiglia, per cui un grazie sarebbe troppo riduttivo in quanto mi hanno sempre supportato e sopportato in tutti i momenti non sempre facili di questo percorso, aiutandomi ad affrontare le difficoltà che un cammino come questo comporta, senza mai abbattermi ed arrendermi.

