

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Contenitori sicuri per biopsie a sistema chiuso**



**Relatore**

prof. Alberto Frache

**Candidato**

Alberto Aprà

Marzo 2021



## Indice

|   |    |
|---|----|
| 1. Prefazione   | 5  |
| 2. Programmi utilizzati   | 7  |
| 2.1. FreeCAD  | 7  |
| 2.2. Moldex3D   | 8  |
| 3. La formaldeide   | 11 |
| 3.1. Introduzione alla molecola                                       | 11 |
| 3.2. Produzione   | 11 |
| 3.3. Formaldeide come fissativo                                       | 13 |
| 3.4. Istologia  | 14 |
| 3.5. Cancerogenicità  | 14 |
| 3.6. Novokit  | 15 |
| 4. Sezione sperimentale e simulativa                                  | 17 |
| 4.1. Materiali utilizzati   | 17 |
| 4.2. Introduzione: il Securbiop Double                                | 18 |
| 4.3. Analisi del materiale  | 21 |
| 4.4. Problemi del sistema trovati con le simulazioni                  | 30 |
| 4.5. Soluzioni possibili con modifica dello stampo                    | 31 |
| 4.6. Modifiche al design del componente per variare i flussi          | 37 |
| 4.7. Confronto delle varie possibilità                                | 43 |
| 4.8. Soluzioni alternative senza variazione dello stampo del raccordo | 44 |
| 4.9. Raccordo in gomma  | 46 |
| 5. Sezione progettuale  | 49 |
| 5.1. Introduzione: la progettazione                                   | 49 |
| 5.2. Materiali utilizzati   | 50 |
| 5.3. Design di adattamento e varianti                                 | 51 |
| 5.3.1. Biopker 30ml   | 51 |
| 5.3.2. Idea iniziale per mantenere alcuni componenti                  | 52 |
| 5.3.3. Design alt. mantenendo alcuni componenti preesistenti          | 53 |
| 5.3.4. Design completamente modificato                                | 54 |
| 5.3.5. Design alternativo sfruttando le proprietà degli elastomeri    | 56 |
| 5.3.6. Lo sviluppo di un contenitore da 140 ml                        | 56 |
| 5.3.7. Tappo per due contenitori da 60 ml                             | 56 |
| 5.3.8. Raccordo in gomma e foratore del K40                           | 60 |
| 5.3.9. Raccordo con filettature e foratore incorporato                | 61 |
| 5.4. Design innovativi  | 62 |
| 5.4.1. Tappo con caduta sferetta e caduta conetto                     | 62 |
| 5.4.2. Stantuffo 1.0  | 64 |
| 5.4.3. Camma  | 66 |
| 5.4.4. Stantuffo 2.0  | 68 |
| 5.4.5. Stantuffo 3.0  | 69 |
| 5.4.6. Stantuffo foratore   | 70 |
| 5.4.7. Stantuffo 4.0  | 71 |
| 5.4.8. Tappo doppiofondo  | 72 |
| 6. Conclusioni  | 77 |
| 7. Bibliografia   | 79 |
| 8. Appendice  | 81 |
| 8.1. Tecniche produttive utilizzate                                   | 81 |
| 8.1.1. Stampaggio a iniezione   | 81 |
| 8.1.2. Stampaggio 3D  | 83 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 8.1.3. | Produzione di manufatti elastomerici      | 84 |
| 8.1.4. | Extrusion blow moulding                   | 85 |
| 8.2.   | Tecniche di laboratorio                   | 85 |
| 8.2.1. | Melt flow index                           | 85 |
| 8.2.2. | Reometro                                  | 86 |
| 8.2.3. | Calorimetria differenziale a scansione    | 86 |
| 8.2.4. | Analisi termogravimetrica                 | 87 |
| 8.2.5. | Microscopio elettronico a scansione       | 87 |
| 8.3.   | Approfondimenti delle iniezioni rilevanti | 88 |
| 9.     | Ringraziamenti                            | 95 |

## 1. Prefazione

La formaldeide è il più semplice dei composti aldeidici, essa presenta una elevata reattività che la rende in grado di polimerizzare spontaneamente formando una catena poli-acetalica formata mediamente da un numero di monomeri compreso tra una decina e un centinaio. La molecola organica è utilizzata per molte applicazioni diverse, ad esempio come precursore di alcuni materiali, tra i quali sono molto diffuse le resine sintetiche. La formaldeide, per la sua intrinseca notevole reattività è solitamente conservata in soluzione acquosa al 40%, commercialmente denominata formalina. Una soluzione tamponata a pH neutro e concentrazione del 4% è quella che viene impiegata per eseguire il processo di fissazione su tessuti biologici. Questo processo, che verrà spiegato più dettagliatamente nel capitolo 3, è indispensabile per analizzare tessuti e cellule estratte, ad esempio, da un paziente ospedaliero per rilevare malattie o distinguere cancri maligni e benigni. Per un lungo periodo di tempo la formaldeide è stata solo sospettata di essere pericolosa per la salute. Solo nel 2011, all'interno del dodicesimo report sui carcinogeni (1), il composto apparì per la prima volta come "Known to be a human carcinogen" e non più come "Reasonably anticipated to be a human carcinogen" (sostanzialmente si passa da un sospetto che possa causare il cancro alla dicitura "può causare il cancro", questo può apparire come una differenza sottile, ma è stato il motore di spinta al cambiamento, entrato in vigore in Europa solamente dal 2016). Per ovviare al problema della sicurezza sul posto di lavoro degli operatori istologici, che erano abituati ad effettuare il fissaggio dei campioni con sistemi aperti, entrando in contatto frequentemente nel migliore dei casi almeno con dei vapori di formaldeide, è stato necessario utilizzarla in maniera molto più controllata e questo fatto ha creato una nuova fetta di mercato.

L'azienda Traces Srl, presso la quale è stata svolta questa tesi, ha l'importante ambizione di ottenere il ruolo di leadership globale di produzione e commercializzazione di dispositivi medici anti-formalina, per avere un protocollo da seguire più sicuro nei casi in cui ci siano eventuali sversamenti accidentali. La Traces è un'azienda italiana in continua ricerca di eccellenza, qualità e innovazione ed inoltre in costante sviluppo di nuovi progetti, in linea con le richieste di mercato e le moderne tecnologie. Nonostante sia relativamente giovane, in quanto fondata nel 2014, l'azienda ha già espanso il suo business a livello globale tramite partnership solide e strategiche. La linea anti-formalina prodotta attualmente ha vari contenitori a sistema chiuso, che dunque garantiscono che l'operatore non entri in contatto con fluidi cancerogeni, disponibili in vari formati a seconda dell'esame biotico effettuato (per contenere e fissare sia piccoli campioni che organi interi). All'interno della stessa rientrano anche i prodotti Novok, pensati per impedire l'inalazione di formaldeide a seguito di sversamenti accidentali di formalina. Il kit di emergenza Novok, costituito da un agente gelificante e uno spray pensato per decomporre i composti organici volatili, in particolar modo efficace sulla formaldeide, è il più completo ed efficiente disponibile sul mercato.

Lo scopo principale della tesi è quello di fornire una visione di insieme sui contenitori sicuri attualmente prodotti, ottimizzare il processo produttivo e il design di alcuni contenitori che presentano sporadiche criticità e, in linea con la filosofia della compagnia, sviluppare nuove soluzioni. La tesi può dunque essere divisa in tre sezioni principali: quadro generale introduttivo sulla formaldeide, la sua produzione, gli utilizzi e la sua pericolosità; ottimizzazione di un contenitore per formalina già esistente; progettazione di nuovi contenitori, incorporando componenti esistenti o creandone di nuovi.



## 2. Programmi utilizzati

### 2.1 FreeCAD

FreeCAD, appartenente alla categoria di programmi FOSS (libero e open-source), è un programma di disegno e progettazione parametrico per oggetti tridimensionali. Presenta sia funzioni CAD, computer-aided design, che CAE, computer-aided engineering.

Esistono diverse tipologie di CAD, incluse tecniche per produrre disegni bidimensionali, tecniche di disegni 3D oggi poco utilizzate (wireframe, nella quale ogni riga va inserita manualmente, oppure tecniche che si basano sulla manipolazione di oggetti virtuali, con geometrie semplici, assemblabili e tagliabili) ed infine le due tipologie di solid modeling. Queste ultime sono le maggiormente utilizzate attualmente per la versatilità e la possibilità di inserire relazioni tra le geometrie. La costruzione del modello 3D avviene tramite l'utilizzo di primitive bidimensionali (come circonferenze, poligoni o altri) e la loro estrusione lungo una direttrice o per rotazione di queste primitive intorno a un asse.

Con il software FreeCAD è molto semplice sia apportare delle modifiche ai modelli preesistenti che crearne di completamente nuovi. Una delle qualità del software risiede nella sua natura parametrica, grazie alla quale è possibile attuare modifiche in modo semplice ad una parte e ottenere come risultato la modifica di tutte le parti ad essa associate. Il termine "parametri" si riferisce ai vincoli i cui valori determinano le forme e le geometrie del modello. I parametri possono essere numerici, rappresentando dunque lunghezza di segmenti o diametri di cerchi, o geometrici, creando relazioni di tangenza, parallelismo, concentricità, orizzontalità e simili. I parametri numerici possono essere associati tra loro tramite le relazioni, in modo da poter garantire l'intento progettuale, con il quale si intende come il designer desidera che l'oggetto risponda alle modifiche di altre porzioni dell'oggetto. Ad esempio, con FreeCAD, è possibile specificare che una funzione, ad esempio una estrusione, sia associata alla superficie superiore dell'oggetto. In questo modo, qualsiasi sia l'altezza dell'oggetto, anche nel caso in cui essa venisse modificata al termine del progetto, il programma rispetterebbe l'intento progettuale in modo automatico. Una funzione molto versatile dell'ultima versione di FreeCAD è infine quella degli assemblati, con la quale si possono assemblare più oggetti insieme, avendo modo di controllare i moti reciproci di parti in movimento e le eventuali interferenze tra esse.

FreeCAD ha anche funzionalità FEA ("Analisi di Elementi Finiti"), usate per simulare vari attributi come tenacità ed elasticità di modelli di strutture o singoli componenti. L'utilizzatore può importare una geometria o riprodurla in una delle estensioni interne al software, e successivamente può definire il materiale, i vincoli e gli sforzi. Il software potrà quindi simulare gli sforzi applicati restituendo in questo modo analisi su movimenti, resistenza a fatica, fratture e altri effetti nel tempo. Un utile risultato, specialmente se si trattano materiali duttili, è quello del coefficiente di sicurezza, tramite il quale si può valutare la probabilità che un oggetto arrivi a rottura.

L'analisi di elementi finiti è una tecnica che utilizza il metodo degli elementi finiti (FEM) e ha come obiettivo quello di risolvere una equazione differenziale alle derivate parziali in uno spazio bidimensionale o tridimensionale. Per eseguire l'analisi, il processo suddivide un sistema più ampio in parti più piccole e semplici, denominate appunto elementi finiti. Ciò viene effettuato tramite una discretizzazione spaziale, una modellazione del corpo in analisi che viene rappresentato da una mesh, l'insieme di tutti i nodi e di tutti gli elementi con le loro connessioni. Un nodo è semplicemente un punto nello spazio, dotato quindi di 6 distinte possibilità di movimento, a cui viene associato un numero che serve a posizionarlo e distinguerlo dagli altri. Gli elementi sono invece entità matematiche che interconnettono diversi nodi tra loro, formando quindi diverse forme geometriche,

tra cui le più frequenti sono triangoli e rettangoli. Nelle diverse zone (anche dette cellette), così create, le equazioni possono essere risolte e infine la soluzione viene approssimata sull'intero dominio di funzione. L'ottimizzazione delle mesh porta a risultati più accurati ed essa dipende direttamente dalle equazioni generali e dalla soluzione particolare che si sta analizzando. È inoltre importante ragionare sulla qualità delle mesh, in quanto più piccole sono le dimensioni delle singole cellette più la soluzione sarà accurata; tuttavia, allo stesso tempo, si avrà un incremento del costo computazionale (2).

## 2.2 *Moldex3D*

Moldex3D è un software di simulazione del processo di stampaggio a iniezione di materie plastiche, tecnologia molto diffusa per la produzione di manufatti di diverse dimensioni in grande numero. Il design di uno stampo è complesso e costoso, per questo motivo è molto utile utilizzare questo software, per valutare se una certa geometria, con un dato sistema di canali di iniezione, presenti criticità evidenti. Il software parte da una geometria tridimensionale, prodotta da un programma esterno, alla quale è necessario aggiungere il punto di iniezione, i canali di alimentazione del fuso polimerico e il sistema di raffreddamento. Finita l'operazione di progettazione del sistema da studiare, è necessario scegliere il materiale polimerico che viene utilizzato e i parametri di stampa. Il software per simulare il comportamento del materiale durante il processo utilizza le proprietà reologiche del polimero, il grafico PVT (pressione, volume, temperatura) e le proprietà termiche (capacità e conducibilità termica). Il software possiede una notevole banca dati di materiali per la simulazione, per cui molto spesso è possibile trovare il materiale commerciale utilizzato. Dopo aver definito la geometria completa dello stampo e il polimero, si devono ottimizzare i parametri di processo, come la temperatura del fuso, la temperatura dello stampo, la pressione di iniezione, il tempo di iniezione e il tempo di raffreddamento. Il software restituisce vari risultati al termine della simulazione, suddivisa nei diversi step (Riempimento, impaccamento, raffreddamento e distorsioni residue) tra cui quelli analizzati in questa tesi sono stati: la presenza di bolle d'aria intrappolate, le zone in cui i flussi di polimero formano delle linee di giunzione e la valutazione dell'entità dei ritiri.

Studi riguardanti le linee di giunzione (weld lines), comune difetto produttivo, e la loro influenza sulle proprietà dell'oggetto prodotto stampato a iniezione sono stati eseguiti da diversi ricercatori. Una analisi interessante, svolta tramite l'utilizzo del software, riguarda l'influenza di linee di giunzione e fibre rinforzanti di vetro sulla resistenza a frattura. L'articolo, di Maria C Quintana e Patricia Frontini (3), ha come target di indagine la tipologia di linea di giunzione meno studiata tra le due, perché genericamente considerata meno dannosa. Queste due tipologie si distinguono in base alla loro origine, dovuta all'incontro di due diversi flussi di polimero plasticizzato. Le linee di giunzione più studiate sono quelle definite "fredde" (o "stagnanti") che si formano per l'incontro di due flussi aventi direzioni opposte, come può capitare nella porzione centrale di un oggetto se si hanno due punti di iniezioni opposti in una geometria simmetrica. Lo studio, invece, è stato effettuato sulle weld line "calde" (o "fluide") che si formano dall'incontro di due flussi che hanno la stessa direzione. Tramite un design ottimizzato, è stato possibile ottenere un singolo componente che contenesse, per la porzione prossima ai due punti di iniezione, una linea di giunzione calda e una sezione più estrema dell'oggetto priva di questo difetto. In questo modo è stato possibile eseguire dei test di frattura non influenzati dalle condizioni termomeccaniche di stampa, in quanto con una singola iniezione e un successivo taglio si ottengono entrambi i provini su cui eseguire le misure di tenacità a frattura. Tramite l'utilizzo del software sono state possibili ricavare conclusioni sulla ottimizzazione del processo in maniera da orientare in modo ottimale le fibre. I test eseguiti sui campioni e i risultati teorici forniti dalle simulazioni sono molto simili, e ciò dimostra l'utilità del software, specialmente per evitare un costoso processo trial and error. Tramite le analisi eseguite si può ricavare, inoltre, che la resistenza a frattura del componente è gravemente influenzata dalla presenza della linea di

giunzione, seppur essa sia considerata meno critica di una weld line fredda, in quanto per qualsiasi condizione testata si assiste a un calo della proprietà meccanica del 20% circa.

Un altro studio che si concentra sulle linee di giunzione, e sulla loro origine influenzata dai punti di iniezione per produrre il componente, è stato eseguito da Xin Shi et al. nel 2019 (4). Lo studio confronta le weld line prodotte da un sistema a iniezione a quattro punti e quelle generate da uno a singolo punto di iniezione con hot runner. La seconda opzione permette di avere linee di giunzione, nell'articolo chiamate anche suture, minori sia in numero che in lunghezza totale, in quanto queste vengono solo generate dalla presenza dei fori della geometria che causano la divisione dei flussi. Tramite il software è anche stato valutato che entrambe le opzioni non presentano short shot e che le deformazioni indotte nel componente sono molto simili.



## 3. La formaldeide

### 3.1 Introduzione alla molecola

La formaldeide è un composto organico dalla formula chimica  $\text{CH}_2\text{O}$ , la più semplice delle aldeidi avendo, oltre al gruppo carbonile, solamente due atomi di idrogeno nella sua molecola. In condizioni standard, la molecola in sé è gassosa, perciò quella a cui ci si riferisce più comunemente come “formaldeide” è in realtà una soluzione acquosa del gas (circa al 40%).

### 3.2 Produzione

Il principale processo industriale utilizzato per la produzione di formaldeide è l'ossidazione catalitica del metanolo. Al momento, la molecola è ottenuta principalmente con due famiglie di catalizzatori diverse, quelli a base argento e quelli che utilizzano come principio attivo ossidi metallici. Quando viene utilizzato l'argento, sono due i percorsi operativi già largamente diffusi nel settore. Il primo consiste nell'ossidazione parziale e nella deidrogenizzazione del metanolo su cristalli di argento in presenza di aria e vapore, a una temperatura di circa  $700^\circ\text{C}$  e in condizioni di pressione atmosferica. Questo processo, conosciuto anche come metodo BASF, presenta una conversione molto alta, che si aggira intorno al 98% se le condizioni ottimali sono rispettate. Il processo alternativo che utilizza l'argento elementare si basa sulle stesse reazioni già citate, ma in questo caso viene anche eseguita su garze di argento, oltre che sul metallo cristallino. In questa configurazione si utilizza aria e metanolo in eccesso, e il range di temperature è tra i  $600$  e i  $650^\circ\text{C}$ . La temperatura è più bassa e ciò è chiaramente un vantaggio, specialmente in termine di costi, tuttavia con la temperatura cala anche la percentuale di conversione primaria, che in questo caso non supererà l'87%. Perciò, in queste condizioni differenti, la conversione totale viene raggiunta tramite la distillazione del prodotto e il consecutivo ricircolo del metanolo non reagito. Entrambi i percorsi di produzione presentano gli stessi sottoprodotti: il formiato di metile, l'acido formico, CO e  $\text{CO}_2$ .

Un sistema di modellazione delle reazioni che avvengono sul letto reattivo di argento, proposto da L. Lefferts, J.G. van Ommen e J.R.H. Ross (5), suggerisce che le molecole di ossigeno si dissocino in ossigeni atomici, e che questi atomi di ossigeno possano chemisorbire su due diversi siti. (Il chemisorbimento si distingue dal fisisorbimento in quanto il primo comporta legami chimici di tipo covalente tra adsorbato e superficie solida ed è caratterizzato da una elevata specificità chimica. Il fisisorbimento è invece solamente dipendente dalla superficie di contatto e presenta deboli legami intermolecolari.) Questi due sono distinti per la forza del legame, e per questo vengono denominati “siti debolmente legati” e “fortemente legati”. Il metanolo può chemisorbire solo sulla superficie ossigenata ma, nel caso del suo chemisorbimento, è più difficile valutare la distinzione tra i siti con legame debole e quelli con legame forte. L'importanza di distinguere i siti in cui si chemisorbe l'ossigeno diventa chiara nel momento in cui si iniziano ad analizzare le reazioni chimiche successive, tra le quali è importante valutare una reazione parassita che porta alla completa ossidazione del metanolo. Sapendo che l'obiettivo della reazione è quello di ottenere la formaldeide, dunque un composto intermedio, risulta obbligatorio evitare che il metanolo, nostra molecola di partenza, si converta completamente in biossido di carbonio. L'ultimo step della reazione di ossidazione è sperimentalmente dimostrato da Lefferts et al. (4) essere dovuto proprio agli ossigeni debolmente legati. Per comprovare la teoria, è stata incrementata la temperatura del catalizzatore a  $300^\circ\text{C}$ , valutando dunque quanto ciò faccia ridurre il numero di ossigeni debolmente legati all'argento. Avere un numero minore di ossigeni legati ha anche un effetto di riduzione sul chemisorbimento del

metanolo, come è comunque logico aspettarsi, ma l'impatto sulla reazione parassita che porta alla formazione della CO<sub>2</sub>, che si vuole evitare, è notevolmente maggiore, ad ulteriore prova che gli ossigeni debolmente legati sono la sola origine della problematica.

Quando il processo è effettuato utilizzando gli ossidi metallici come principio attivo (processo Formox), si vuole ottenere solamente una ossidazione parziale del metanolo e, in questo caso, si avranno condizioni di eccesso d'aria. I catalizzatori maggiormente utilizzati nel processo sono quelli di ossido misto ferro-molibdeno e quelli di vanadia.

Considerando un rapporto atomico molibdeno su ferro compreso tra 1.5 e 3, la presenza di altri ossidi nel catalizzatore (di vanadio, cromo, rame, fosforo e cobalto), e assumendo che la reazione sia svolta a pressione atmosferica nel range di temperatura 260-400°C, si assiste a una conversione quasi totale del metanolo in formaldeide. Bisogna però avere l'accortezza di non superare i 470°C, soglia oltre la quale diventa significativo l'ossidazione della formaldeide in monossido di carbonio che, oltre a comportare la perdita del nostro prodotto target, costituisce un inquinante nocivo che deve essere convertito in biossido di carbonio, aumentando i costi di abbattimento inquinanti necessari a fine ciclo. La formaldeide viene raffreddata prima di entrare nella colonna di assorbimento, e un importante parametro di processo è la quantità di acqua aggiunta dalla cima della struttura. Per minimizzare la formazione di acido formico è inoltre necessario eseguire uno scambio anionico e, al termine, il prodotto finale può contenere fino al 55% in peso di formaldeide e solamente 0,5-1,5% in peso di metanolo. Il catalizzatore a base ferro-molibdeno può risultare più stabile e con una incrementata selettività se viene combinato all'ossido MoO<sub>3</sub>.

Sono stati effettuati diversi studi per valutare l'influenza di ossido di molibdeno e di ferro. Adkins et al. (6), quasi novanta anni fa, avevano rilevato una conversione del 38% dell'ossigeno e una selettività completa a formaldeide su ossido di molibdeno come catalizzatore, utilizzando il percorso reattivo di ossidazione parziale. Una maggiore reattività, e quindi conversione dell'ossigeno, è stata riscontrata su principio attivo ossido di ferro, ma il prodotto è costituito nella quasi totalità da biossido di carbonio; questo comporta una enorme perdita della selettività, essendo in questo caso raggiunta la completa ossidazione del metanolo. Gli ossidi misti sono stati studiati da Soares et al. (7), in quanto essi mostrano una elevata conversione dell'ossigeno, superiore al 90%, e una elevata selettività a formaldeide e monossido di carbonio. Il loro studio consiste nella comparazione di un catalizzatore industriale (con rapporto Mo/Fe uguale a 3) con uno a composizione stechiometrica (Mo/Fe=1.5). L'aumento del rapporto porta a una più elevata area superficiale e una maggiore selettività rispetto alla produzione di formaldeide. L'attività, invece, non varia in modo significativo, e quindi è possibile concludere che la fase Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stechiometrica è quella attiva del catalizzatore. Routray et al. (8) hanno dimostrato che un eccesso di MoO<sub>x</sub> aggiunto alla fase cristallina Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> si deposita creando un monolayer superficiale, che aumenta le performance catalitiche. Grazie ai test eseguiti è stato concluso che la produzione di formaldeide è influenzata principalmente dall'ossigeno bulk del reticolo e, considerando l'impossibilità che esso venga fornito dall'ossido di ferro, la possibilità che la formaldeide si formi su quest'ultimo composto è molto bassa. È molto più facile che ciò avvenga sull'ossido misto. Grazie alle numerose ricerche sono state compiute molte migliorie, ma sono ancora presenti delle problematiche irrisolte.

Una strategia alternativa consiste nell'attuare un processo di ossidazione, partendo in questo caso dal metano. Questo percorso di reazione ha il vantaggio immediatamente riconoscibile di richiedere un solo stadio, tuttavia risulta poco utilizzabile a livello industriale poiché ha una bassa selettività e una ridotta resa totale in formaldeide. In seguito ad ampi studi si è giunti fino ad alte selettività, nell'ordine dell'ottanta per cento, ma allo stesso tempo non si è riuscito a risolvere il problema della conversione del metano che non supera il 2 per cento. La parte critica di questa strategia è la difficoltà che si riscontra nel rendere attivo il metano, essendo questo composto relativamente inerte e legandosi con un debole chemisorbimento sulla superficie del catalizzatore. La necessità di ridurre l'ossidazione

della formaldeide, reazione in cui l'ossigeno è l'elemento limitante, può influire anche in modo considerevole sulla conversione del metano. Aumentare la temperatura porta a una più elevata reattività del metano, che però formerà prevalentemente biossido di carbonio; si deve quindi intervenire riducendo il tempo di residenza nel reattore.

### *3.3 Formaldeide come fissativo*

I tessuti biologici appena rimossi dal corpo perdono il supplemento vascolare, e iniziano a morire. Per questo motivo, è necessario un intervento che ne preservi la struttura mantenendola più possibile simile alla conformazione precedente alla rimozione. Questo processo è chiamato fissazione, e mira a inibire autolisi e putrefazione; inoltre, si ha un irrigidimento di tessuti molli, ad esempio convertendo cellule semi-fluide in un semisolido (passaggio sol-gel). La soluzione più largamente utilizzata per eseguire questo processo è la formalina. La prima reazione evidente è quella che porta a una relativamente rapida variazione del colore superficiale, dovuta alla conversione dell'emoglobina in un pigmento più marroncino denominato ematina. Quando il colore del tessuto, prima un rosa-rossastro, è totalmente variato in marrone-grigiastro, si può considerare il processo di fissazione terminato. Le reazioni più importanti che avvengono sono quelle di stabilizzazione delle proteine, ad opera della formaldeide che, come le altre aldeidi, ha la proprietà di formare dei cross-link con molti degli amminoacidi che costituiscono le macromolecole. In questo modo, le proteine che risulterebbero solubili vengono fissate a quelle più strutturali rendendole appunto insolubili, fornendo inoltre una certa resistenza meccanica. Sono stati compiuti studi molto accurati, tramite risonanza magnetica nucleare (NMR), sugli amminoacidi proteinogenici e su altri con rilevanza biologica. Nello studio svolto da Kamps et al. (9), la cisteina è risultata essere l'amminoacido più reattivo a contatto con la formalina. Tramite reazione con vari amminoacidi si ottengono prodotti idrossimetilati, ciclicizzati, N-metilati e N-formilati di differenti stabilità. Un altro importante risultato degli studi svolti riguarda le differenti reattività di composti carbonilici con la cisteina. La formaldeide risulta avere la maggiore reattività e, inoltre, forma i composti più stabili tra le molecole testate (HCHO, acetone, acetaldeide, glicosale e metilglicosale). Ciò è probabilmente dovuto alla sua elettrofilicità e alle sue piccole dimensioni, che rendono dunque la formaldeide una molecola inimitabile in quanto a reattività con le biomolecole.

Un importante parametro delle soluzioni fissative è il pH. Per evitare che il pigmento ematina sopracitato si formi in maniera troppo preponderante, cosa che capita quando il pH scende verso valori troppo acidi, solitamente il pH è mantenuto sopra il valore di 6. Questo valore non è casuale, ma è legato al punto isoelettrico degli amminoacidi. Ciò significa che, quando ci troviamo a valori inferiori, gli amminoacidi in soluzione tenderanno ad assumere una carica superficiale positiva e, viceversa, una negativa per i valori superiori. È doveroso segnalare che ciascun amminoacido ha il proprio punto isoelettrico specifico, e che il pH 6 corrisponde a circa il valore medio collettivo. Le soluzioni a pH superiori a 6, dunque, agiranno ossidando il gruppo amminico, che rimarrà quindi privato di uno dei suoi idrogeni. La formaldeide tenderà quindi a legarsi a questo gruppo ossidato.

La formalina utilizzata per i campioni istologici è al 10%, e ciò è dovuto all'area nucleare media che è massimizzata proprio al valore del 10%. La soluzione è comunemente denominata "formalina neutra tamponata al 10%", ciò significa che il pH è stabilizzato tipicamente tramite l'aggiunta di fosfato di sodio. La dicitura "10%" è un refuso dal passato in quanto ciò significa che la soluzione è preparata con il 10% di "formaldeide" che, come già citato sopra, è in realtà una soluzione acquosa al 40%. Per questo motivo il reale contenuto di formaldeide nella formalina è solamente del 4% (10).

### 3.4 Istologia

L'istologia è una branca della biologia che si occupa dell'analisi di tessuti vegetali e animali. Queste vengono effettuate tramite microscopio ottico e necessitano quindi di una accurata preparazione del campione. Ciò è dovuto al funzionamento del microscopio che necessita, nella configurazione più semplice, la trasmissione dei fotoni attraverso il campione da analizzare. Per poter avere dei risultati, dunque, quest'ultimo è tagliato in sottili strati, dopo che è avvenuta la fissazione in formalina. Impedire al campione di incorrere in sostanziali modifiche, dovute ad esempio alla putrefazione, è necessario, inoltre, per poter eseguire più analisi nel tempo sullo stesso campione. Una importante branca della biologia che si avvale delle conoscenze fornite dall'istologia è l'anatomia patologica, che costituisce il maggiore target di vendita per l'azienda Traces srl. Questa branca della biologia, fondata da Giovanni Battista Morgagni nel diciottesimo secolo, è molto utile in ambito clinico. Con gli esami istologici è infatti possibile distinguere tra tessuti sani, infiammazioni, tessuti tumorali, distinguendo inoltre i tumori benigni dai maligni, e altre condizioni patologiche. Spesso per agevolare l'analisi sono utilizzati coloranti, comunemente ematossilina ed eosina. Tramite una serie di lavaggi ed immersioni in soluzioni contenenti questi pigmenti è possibile ottenere le immagini chiare delle diverse strutture, che avrebbero risposto in modo molto simile in assenza di questi trattamenti. L'ematossilina colora in blu i composti carichi negativamente, detti basofili, come acidi nucleici ed elastina. L'eosina (tetrabromofluoresceina) colora invece in rosso rosato quelli carichi positivamente, detti acidofili, come molte proteine cellulari e il collagene (10).

### 3.5 Cancerogenicità

Gli studi approfonditi sulla cancerogenicità della formaldeide sono riportati nel dodicesimo report sugli agenti carcinogeni (1). Dagli studi epidemiologici si può dimostrare che esiste una correlazione tra il cancro negli esseri umani e l'esposizione alla molecola organica. Gli studi citati sono diversi, ed in alcuni casi possono sottostimare la problematica, in quanto riportano solo il dato di tumori risultati fatali cosa che, nel caso specialmente di cancro linfomatoide sarà meno informativo. Importanti valutazioni sono possibili sulle tipologie rare di cancro, per esempio il cancro nasofaringeo. Questo ha una incidenza annuale di meno di 1 su 100.000 nella maggior parte del mondo, e si differenzia in carcinomi cheratinizzanti e non cheratinizzanti. I primi sono maggiormente associati ad esposizioni chimiche, come assunzione di alcolici o consumo di tabacco, mentre quelli della seconda tipologia sono più legati al virus di Epstein-Barr e alla storia clinica familiare. La correlazione tra cancro nasofaringeo e esposizione alla formalina è stata studiata in USA, Europa e Asia, riscontrando diversi aumenti nel fattore di rischio in base all'incremento di durata della esposizione e esposizione cumulativa.

Un'altra tipologia rara di cancro è quello sinonasale, che presenta principalmente le tipologie adenocarcinoma, quello maggiormente associato con l'esposizione alla formalina, e il carcinoma a cellule squamose, Luce et al (11). Uno studio nei Paesi Bassi, riportato da Hayes et al. (12), ha riscontrato un significativo incremento del fattore di rischio nei soggetti ad alto livello di esposizione rispetto a quelli con una minore entità.

Un'altra importante tipologia indagata è quella dei tumori linfomatoide. Molti studi sono stati effettuati sull'insorgenza di casi di leucemia, specialmente di leucemia mieloide che risulta essere la maggiore associazione con l'esposizione alla formaldeide. Gli studi dipingono un quadro chiaro sul significativo incremento della mortalità dovuta a questo particolare tipo di leucemia, specialmente su soggetti esposti per almeno 10 anni, dopo un tempo di latenza di almeno 20 anni, Pinkerton et al. (13).

Cancro in altre parti del corpo sono molto più debolmente correlati all'esposizione di formaldeide; i casi presenti, specialmente tumori in bocca, laringe e faringe, non risultano statisticamente rilevanti e i fattori di rischio non sono correlati al differente livello di esposizione.

La formaldeide è rapidamente assorbita per inalazione o per via orale; presenta tuttavia un debole assorbimento tramite contatto con la pelle. Essendo la formaldeide così pericolosa da inalare e così tanto utilizzata, è sorta la necessità di creare un prodotto per evitare che accidentali sversamenti possano causare problemi su larga scala. Questo ha portato alla creazione del Novokit.

### *3.6 Novokit*

Il kit per sversamenti di formalina Novokit costituisce una rapida ed efficiente soluzione, in quanto contiene rapidamente la superficie della soluzione, gelificandola, e successivamente agisce, tramite reazioni chimiche completamente innocue, ad abbattere completamente le molecole di formaldeide. Ciò è facilmente dimostrabile con uno strumento che misura le emissioni di formaldeide gassosa. Esso mostra la rapidissima riduzione, già al primo step, delle parti per milione rilasciate, e il totale abbattimento delle stesse una volta applicata la soluzione anti-formalina. Il kit contiene anche l'equipaggiamento protettivo per l'operatore che eseguirà l'operazione di contenimento dello sversamento, cioè guanti in nitrile, una maschera con filtri a carboni attivi, copri-scarpe e occhiali protettivi. Sono inoltre compresi nel kit uno scopino e una paletta monouso, e i sacchetti per rifiuti speciali con il simbolo "sacchetto per rifiuti pericolosi".



## 4. Sezione sperimentale e simulativa

### 4.1 Materiali utilizzati

Per produrre contenitori usa e getta che possano rimanere in contatto con la formalina fino ad alcuni anni servono materiali inerti e poco costosi, facili da processare in grandi quantità. Ciò porta a scegliere di utilizzare dei materiali polimerici, che oltretutto permettono di ottenere oggetti leggeri e facilmente riproducibili. Questa famiglia di materiali è molto ampia e non tutti i polimeri possono essere applicati allo scopo, alcuni di essi infatti non possiedono proprietà meccaniche sufficienti a produrre un contenitore o non hanno una inerzia chimica adatta all'applicazione. Un altro fattore cruciale da considerare è il costo, che varia moltissimo in base al polimero selezionato. Solitamente per le grandi produzioni, specialmente se si tratta di beni usa e getta come in questo caso, si sceglie di utilizzare, quando ciò è possibile, polimeri che rientrino nel gruppo denominato commodities. Questo sottogruppo comprende i polimeri di più largo consumo, come PP, LDPE, HDPE e PVC, che sono così diffusi soprattutto per la loro notevole economicità. Le prime tre sono poliolefine, ciò significa che la formula chimica del monomero, unità minima che si ripete andando a formare le macromolecole del polimero, è quella di una semplice olefina con formula  $C_nH_{2n}$ . Questa famiglia di materiali presenta elevate resistenze chimiche e presentano proprietà molto controllabili, in quanto durante il processo di polimerizzazione si possono influenzare alcuni fattori, come la percentuale di cristallinità, che vanno dunque a modificare le proprietà meccaniche finali.

I diversi monomeri sono ottenuti prevalentemente dal cracking del petrolio, con il quale si ottengono idrocarburi più corti e si introducono le insaturazioni, necessarie al processo di polimerizzazione additiva. Questo processo, detto anche poliaddizione, è uno dei due processi alla base della produzione dei polimeri (l'altra è denominata policondensazione e avviene rilasciando piccole molecole come sottoprodotti ad ogni aggiunta di monomero) e sfrutta le insaturazioni presenti sul monomero per creare una catena ad alto peso molecolare. La poliaddizione può avvenire tramite diversi meccanismi, come anionico, cationico, radicalico e poliinserzione in legami organo-metallici. La rottura del legame  $\pi$ , che rende i due atomi precedentemente insaturi liberi di formare nuovi legami, avviene in condizioni di alta pressione e presenza di catalizzatori opportuni. Tra di essi sono molto importanti, per la polimerizzazione di olefine, i catalizzatori di Ziegler-Natta. Utilizzando un catalizzatore a base tetracloruro di titanio ( $TiCl_4$ ) e come co-catalizzatore cloruro di dimetilalluminio ( $(C_2H_5)_2AlCl$ ) si può ottenere la polimerizzazione del polietilene ad alto peso molecolare, ottenendo dunque l'HDPE. La differenza tra questo polimero e le sue varianti low density è sostanziale per quanto riguarda le proprietà meccaniche finali ed è influenzata in modo diretto dalla lunghezza delle catene laterali. L'HDPE, rispetto alla variante a catene laterali non controllate, LDPE o low density polyethylene, presenta catene lineari senza ramificazioni. Ciò permette alle macromolecole di allinearsi in modo molto più regolare, portando a un maggiore grado di cristallinità, maggiore densità, minore trasparenza, maggiore temperatura massima di utilizzo e una maggiore rigidità. L'HDPE, il polimero principale dello studio della sezione sperimentale e simulativa della tesi, ha diverse applicazioni come bottiglie (grazie alla qualità di non lisciviazione che impedisce che avvenga del trasferimento di polimero all'interno del contenuto e alla sua riciclabilità), giocattoli (la resistenza ai raggi UV li rende resistenti allo scolorimento), contenitori chimici (grazie alle proprietà di resistenza chimica) e tubature (14).

Gli stessi catalizzatori possono essere utilizzati anche per produrre il polipropilene controllandone la tatticità. Essendo il propilene una molecola organica asimmetrica, per la presenza di un legame singolo carbonio-carbonio a fianco del doppio legame. Nel formare la macromolecola i legami della

catena di monomeri sono dovuti ai due atomi che in precedenza avevano il doppio legame. Il gruppo metile laterale potrà quindi essere orientato nello spazio in due diverse direzioni. La stereochimica della macromolecola è molto importante in quanto la configurazione delle catene laterali influenza le proprietà fisiche e reologiche del polimero. Le macromolecole possono quindi avere tre diverse tatticità: isotatticità (quando tutti gli atomi di carbonio la stessa configurazione e i gruppi esterni sporgono nella stessa direzione) sindiotatticità (quando sporgono nelle due direzioni con una alternanza regolare) e atatticità (quando la distribuzione è casuale). Genericamente i polimeri atattici hanno scarse applicabilità e ciò rende importante un controllo della tatticità. Nel caso del PP il controllo della configurazione stereochimica, tramite opportuni catalizzatori, ha valso il premio Nobel a Ziegler e Natta nel 1963. La forma tridimensionale ordinata delle catene di polipropilene permette che esse si avvicinino tra loro e diano origine a intensi legami Van der Waals, formando polimeri semicristallini. Diversamente, il PP atattico, a temperatura ambiente è liquido. Studiando il funzionamento del catalizzatore al microscopio si può concludere che i centri attivi si trovano sui bordi del catalizzatore, dove l'atomo di titanio ha due orbitali liberi. La crescita della catena avviene su uno dei due siti mentre sull'altro si vanno a legare i monomeri. L'ingombro sterico laterale della macromolecola impedisce ai monomeri di orientarsi casualmente, andando in questo modo a impartire la desiderata isotatticità. Sono stati inoltre valutati altri siti attivi con diversa stereospecificità che presentano diverse costanti di equilibrio. Diversi parametri entrano in gioco, lo studio di Zheng et al. (15) si è concentrato sulla influenza della temperatura, che non solamente ha effetti sulle cinetiche ma anche su formazione e distribuzione dei centri attivi. Il risultato del loro studio è che le condizioni ottimali di polimerizzazione, sul catalizzatore studiato, sono temperatura di 30°C e tempo di 10 minuti. Questi valori sono ottimizzati tenendo in considerazione diversi fattori, come l'aumento dei centri con diversa stereoselettività quando la temperatura cresce oltre i 30°C che va in contrasto con la reattività dei centri isotattici che aumenta anche a temperature maggiori, oppure che tempi più lunghi comportano costanti di equilibrio inferiori, dovuti a problemi di diffusione dei monomeri verso i siti attivi. Il PP è utilizzato per molti contenitori per biopsie in quanto, come l'HDPE, fa parte del gruppo delle commodities, ma esso presenta anche la possibilità di saldare facilmente una membrana di alluminio con applicazione di calore sul pezzo. Una qualità del materiale necessaria per le applicazioni oggetto della tesi è la trasparenza, richiesta dal calice dove sarà contenuto il campione biotico da fissare.

#### *4.2 Introduzione: il SecurBiop Double*

Il contenitore SecurBiop Double, **figura 4.1**, è utilizzato per quantità di formalina (come fissante) di 10, 20, 30 o 40 millilitri. Esso è composto da un calice, componente il cui scopo è quello di contenere il campione biotico da fissare, e un contenitore riempito con la quantità nominale di soluzione acquosa di formaldeide al 4%. Tra i due è presente un connettore che presenta due fori passanti, per permettere il passaggio della formalina quando il sistema è nello stato di apertura.



**Figura 4.1:** SecurBiop Double e i suoi diversi componenti

L'apertura e la chiusura del sistema sono definite dalla posizione del selettore che presenta due sferette, anche esse con dei fori passanti. Come da convenzione per i rubinetti, il selettore presenta una leva che, quando posizionata in orizzontale, simboleggia lo stato di chiusura, e dunque i fori del selettore saranno anche essi orientati orizzontalmente. Il sistema deve garantire l'ermeticità tra i due contenitori, in quanto l'operatore che ha effettuato la biopsia deve posizionare il campione nel calice che è avvitato nella sezione inferiore del connettore. Per garantire che non si abbiano fuoriuscite indesiderate di fluidi dal contenitore, le sferette del selettore hanno una interferenza di 0,2 mm rispetto al raggio degli alloggiamenti sferici nella porzione a forma di cilindro, al centro del connettore. I materiali per ottenere questa ermeticità devono essere sufficientemente diversi nelle proprie deformazioni da impedire ogni fuoriuscita. Inoltre, i materiali utilizzati devono essere economici, in quanto questi sistemi sono usa e getta e, dopo essere stati utilizzati, devono essere smaltiti come rifiuti speciali ospedalieri. I migliori candidati sono dunque il polipropilene e il polietilene ad alta densità. L'HDPE, che costituisce il connettore, si deformerà per garantire l'ingresso del selettore. Questa operazione sollecita molto l'oggetto, che deve dunque possedere una buona deformabilità. Questo è un buon esempio della ottimale proprietà di molti polimeri di rilassamento degli sforzi, a seguito di una deformazione imposta di discreta entità, come in questo caso. L'inserimento del selettore richiede l'utilizzo di uno strumento in quanto la forza necessaria per l'inserimento è superiore a quella applicabile senza l'utilizzo di alcuna strumentazione. Il contenitore della formalina è anche esso inserito tramite strumentazione dedicata (Semplicemente una leva per applicare uno sforzo uniaassiale maggiore), in quanto entrambi i componenti, accoppiati con sforzi maggiori a quelli manuali, non

devono poter essere rimovibili facilmente dal cliente finale. Il contenitore viene riempito tramite il rubinetto con formalina, avendo cura che l'operazione sia svolta in sicurezza, quindi sotto cappa di aspirazione. Per evitare che rimangano delle tracce di liquido, inoltre, è necessario utilizzare un ugello sottile per procedere con il riempimento tramite i fori allineati di selettore e connettore. Una qualità che questo sistema possiede è la garanzia dell'anti-reflusso. Ciò è importante in quanto il campione biotico deve necessariamente raggiungere un certo livello di fissaggio tramite assorbimento della formalina; chiudendo il rubinetto, infatti, si può evitare che la formalina ritorni nel contenitore e che quindi il campione, contenuto nel calice, rimanga in difetto di soluzione fissativa.

L'oggetto di studio di questa sezione della tesi è il raccordo del Securbiop Double, componente saltuariamente soggetto a frattura nella sezione centrale, come visibile nella **figura 4.2**. La frattura si presenta su una delle due superfici laterali del cilindro centrale circa a metà dell'altezza del componente in regioni attigue a dove sono presenti gli alloggiamenti sferici per il selettore.



*Figura 4.2: Le regioni fratturate del raccordo del SecurBiop Double*

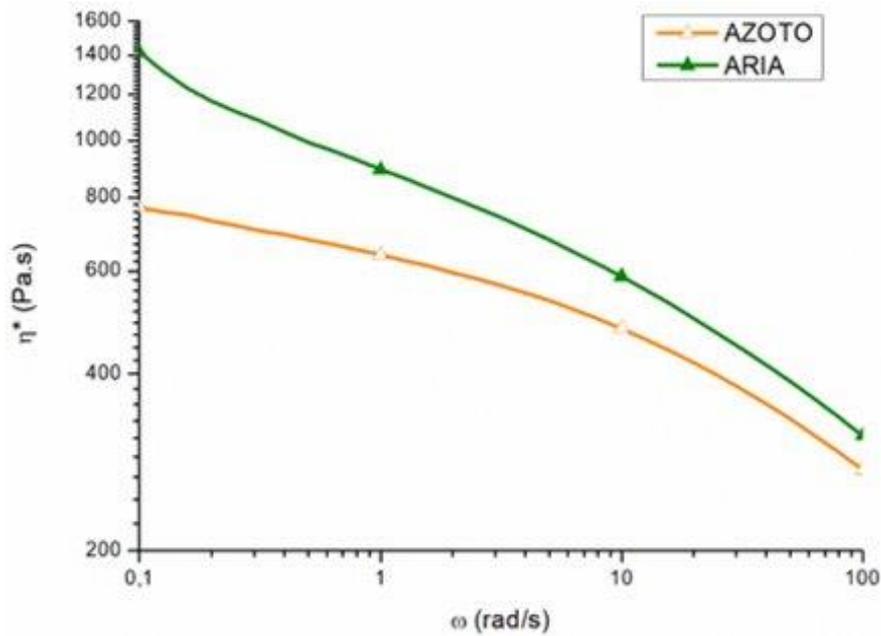
Il fatto che sia una criticità che si può presentare in tre posizioni differenti ma tuttavia non sulla totalità dei prodotti rende indispensabile uno studio approfondito di tutti i fattori in gioco, dal materiale utilizzato alla tecnica produttiva e, svolgendo varie analisi, valutare quali siano i fattori scatenanti. La seconda parte consiste invece nella ricerca di possibili soluzioni, agendo principalmente sulla tecnica produttiva e cercando di mantenere il più possibile i componenti originali.

### 4.3 Analisi del materiale

Per svolgere una analisi delle possibili cause di rottura del componente si devono prendere in considerazione tutte le possibili origini di criticità, andando quindi a svolgere prove sperimentali sia sui pellet, i piccoli granuli di polimero utilizzati come materia prima in alcune tecniche produttive, che sul raccordo già stampato nelle condizioni standard.

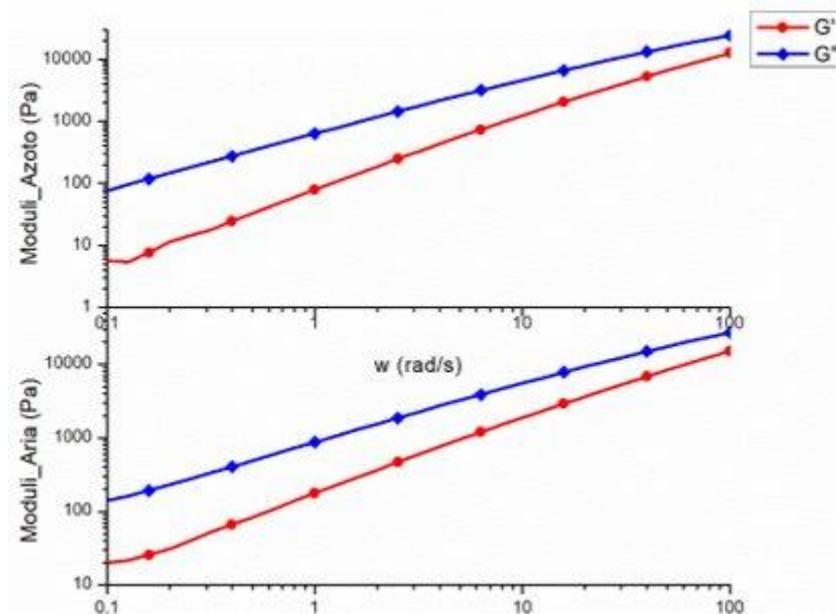
La prima tecnica di analisi, semplice e standardizzata perché possa essere eseguita in una qualsiasi azienda di produzione di manufatti polimerici come controllo di qualità sul materiale acquistato. Il test, svolto sui pellet di HDPE utilizzati per produrre il componente, è svolto asportando il materiale in uscita dall'ugello dopo intervalli regolari di 15 secondi. Vedendo che il risultato è sempre di 0,18 grammi, svolgendo la prova alla temperatura di 190°C e con una massa di prova di 2,16 kilogrammi, per i cinque diversi campioni raccolti, si può considerare la misurazione accurata. Per ottenere il melt flow index, corrispondente ai grammi di prodotto estrusi in un tempo di 10 minuti, basta fare una proporzione del valore corrispondente a 15 secondi. Moltiplicando quindi 0,18 grammi per 40 (10 minuti= 600 secondi,  $600/15= 40$ ) si ottiene il valore di MFI di 7,20 g/10min. Questo valore conferma la natura del materiale che risulta essere "stampabile" a iniezione anche se solitamente si prende come valore di riferimento per polimeri iniettabili un MFI di circa 10 g/10min. Il melt flow index è inversamente proporzionale alla viscosità. Un MFI maggiore, cioè una viscosità minore, potrebbe portare ad un migliore flusso di materiale plasticizzato nella cavità dello stampo. Questo potrebbe migliorare la conformazione delle linee di giunzione nella area dove avvengono le fratture, andando possibilmente ad attenuare la criticità in esame.

Per svolgere le analisi reologiche sono stati prodotti dei provini tramite la tecnica della pressa a compressione, utilizzando un foglio di alluminio spesso 0,1 mm tra la piastra metallica e il materiale. Il processo è svolto con i seguenti parametri: temperatura di 210°C, pressione di 50 bar, 3 minuti di plastificazione e 2 minuti di mantenimento. Nel ciclo sono eseguiti 15 degasaggi e l'estrazione è eseguita quando la temperatura è inferiore agli 80°C. I provini così ottenuti sono testati in un reometro rotazionale a piatti piani paralleli di 25 millimetri (ARES rheometer, TA instruments, New Castle, DE, USA) eseguendo il test di frequency sweep da 100 a 0,1 rad/s a deformazione costante pari al 10% sia in aria che in atmosfera di azoto. I risultati, esposti nel grafico 1, evidenziano un incremento maggiore della viscosità al diminuire della frequenza per i provini testati in aria. Il polietilene, infatti, stando ad alta temperatura per una certa quantità di tempo (la prova è eseguita a partire dalla frequenza massima, i valori riportati nel grafico sono registrati a partire da destra e quindi nella porzione sinistra si avrà la maggiore influenza dell'esposizione prolungata a calore elevato) tende a reticolare in un ambiente ossidante. Questo effetto è visibile nella **figura 4.3**.



**Figura 4.3:** Viscosità del polietilene in azoto (arancione) e aria (verde)

Sempre con i test reologici si valutano  $G'$  e  $G''$ , parte reale ed immaginaria che costituiscono il modulo dinamico complesso  $G$ . Questi servono a valutare la viscoelasticità del materiale, cioè il comportamento intermedio tra completamente elastico (che presentano sforzo e deformazione in fase, con influenza reciproca immediata) e completamente viscoso (deformazione ritardata rispetto allo sforzo di  $90^\circ$ ). I risultati del test sono esposti nella **figura 4.4**.



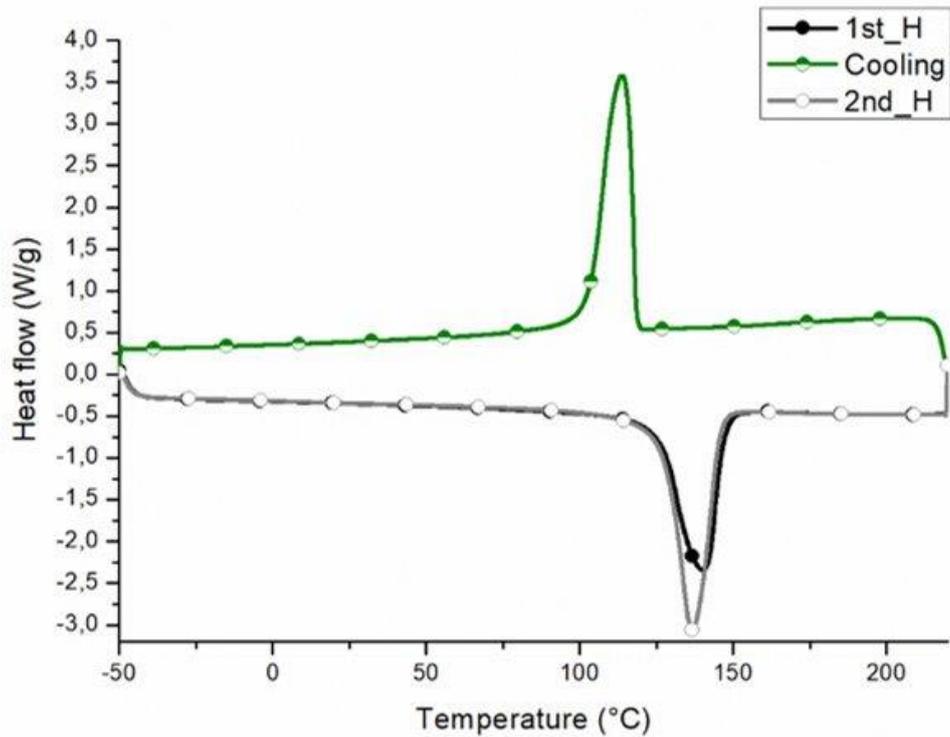
**Figura 4.4:** Moduli di Storage ( $G'$ ) e Loss ( $G''$ ) in aria e azoto

Dalla **figura 4.4** si nota che nell'intervallo di analisi non si assiste al punto di cross-over, cioè non si ha l'incontro delle due curve. Questo punto è importante in quanto il suo reciproco fornisce una quantità di tempo, che ci indica l'ordine di grandezza di tempo di rilassamento e di recupero alla deformazione, due proprietà legate alla natura viscoelastica dei polimeri. Nella **tabella 4.1** sono riportati i valori corrispondenti agli estremi di analisi, cioè alle frequenze di 0,1 e 100 radianti al secondo.

|                  | Frequenza<br>[rad/s] | Azoto             | Aria              |
|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| $\eta$<br>[Pa.s] | 0,1                  | 770               | 1418              |
| $G'$<br>[Pa]     | 0,1                  | 6                 | 20                |
|                  | 100                  | $1,3 \times 10^4$ | $1,5 \times 10^4$ |
| $G''$<br>[Pa]    | 0,1                  | 77                | 140               |
|                  | 100                  | $2,4 \times 10^4$ | $2,7 \times 10^4$ |

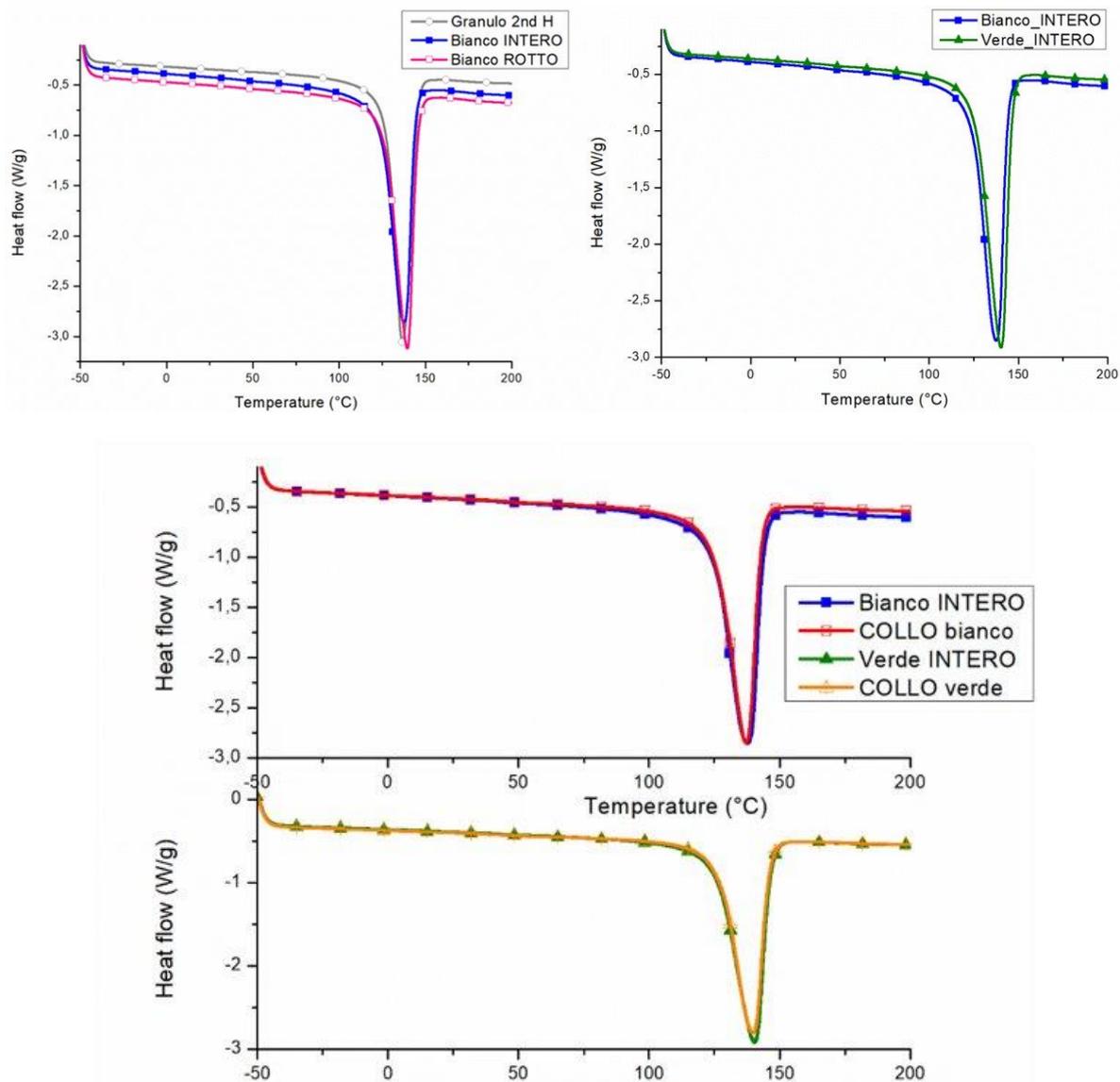
*Tabella 4.1: Valori significativi ricavati dalle prove al reometro*

L'analisi di calorimetria differenziale a scansione è stata svolta sia sui pellet che sui componenti, in questo modo è possibile valutare, tramite i dati ottenuti, eventuali differenze nella cristallinità. I test procedono, per tutti i campioni, da  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}\text{C}$  con un incremento di temperatura di  $10^{\circ}\text{C}$  al minuto. Solamente nel caso del pellet è necessario svolgere un ciclo di raffreddamento e una seconda analisi, del tutto simile al primo ciclo a riscaldamento (**figura 4.5**).



**Figura 4.5:** DSC del pellet con i due cicli di riscaldamento e il ciclo di raffreddamento controllato

Questo è eseguito in quanto non si conosce la storia termica del pellet e questo passaggio è necessario per poter attuare dei confronti con gli altri campioni estratti direttamente dal manufatto. Si può notare nel grafico che è presente una discreta differenza tra i due cicli, specialmente per quanto riguarda la cristallinità. Nelle differenti analisi sono stati testati e confrontati i dati dei componenti nella regione prossima a una frattura già presente, nella stessa regione per i componenti ancora interi (anche nella variante con colorante verde) e nella parte inferiore del raccordo, dove andrà avvitato al calice per il campione (indicato nei grafici tramite la denominazione “collo”). Come si può facilmente visualizzare nelle diverse **figure 4.6 (a, b e c)**, le curve risultano essere molto simili tra di loro.



**Figura 4.6:** Confronto dei risultati del test di calorimetria differenziale sui diversi componenti e nelle differenti porzioni del raccordo (“Intero” si riferisce alla porzione dove solitamente avviene la rottura ma su un pezzo non fratturato, “Collo” ad una porzione differente e “Rotto” alla regione prossima alla frattura già avvenuta)

È tuttavia interessante confrontare i valori della percentuale di cristallinità che risultano essere diversi da quanto ci si potrebbe aspettare, visibili nella **tabella 4.2**. Infatti, normalmente si osserverebbero percentuali di cristallinità più elevate in aree raggiunte dal flusso di polimero fuso in modo più lineare. Invece, in questo caso, si ottiene una cristallinità leggermente superiore nel cilindro centrale (in cui si andrà a inserire il selettore con le due sferette). Ciò può essere dovuto alla maggiore costrizione del flusso e al fatto che i due flussi che riempiono questo spessore ridotto, che saranno oggetto di discussione successivamente, giungono in questa zona dai due lati opposti contribuendo quindi all’ottenimento di una sezione che nel complesso risulta più cristallina di quanto non si potrebbe prevedere a priori.

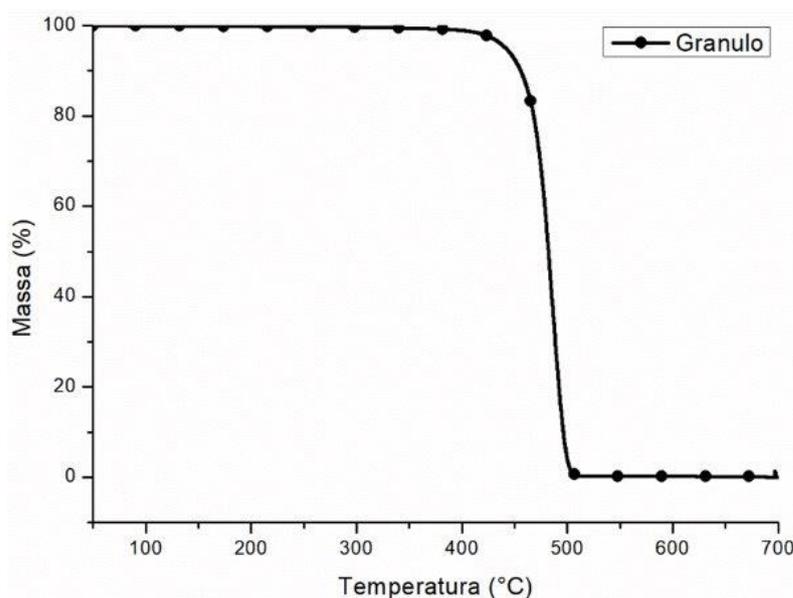
|                      | PRIMO riscaldamento |                  |               | SECONDO riscaldamento |                  |               |
|----------------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------------|------------------|---------------|
|                      | T fusione [°C]      | ΔH fusione [J/g] | % <u>cris</u> | T fusione [°C]        | ΔH fusione [J/g] | % <u>cris</u> |
| Granulo              | 140                 | 179              | 61            | 137                   | 206              | 70            |
| <u>Bianco_ROTTO</u>  | 140                 | 207              | 71            |                       |                  |               |
| <u>Bianco_INTERO</u> | 138                 | 208              | 71            |                       |                  |               |
| <u>Verde_INTERO</u>  | 140                 | 216              | 74            |                       |                  |               |
| <u>COLLO_Bianco</u>  | 137                 | 201              | 69            |                       |                  |               |
| <u>COLLO_Verde</u>   | 140                 | 194              | 66            |                       |                  |               |

**ΔH<sub>100%</sub> = 293 J/g**  
 Canarolo, L.; Coulon, F.; Wagland, S.T.  
 Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill. *Sci. Total Environ.* **2020**, 689, 134125, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134125

**Tabella 4.2:** Confronto della percentuale di cristallinità valutata rapportando l'entalpia di fusione della prova a quella relativa alla completa cristallinità ricavata dalla letteratura scientifica

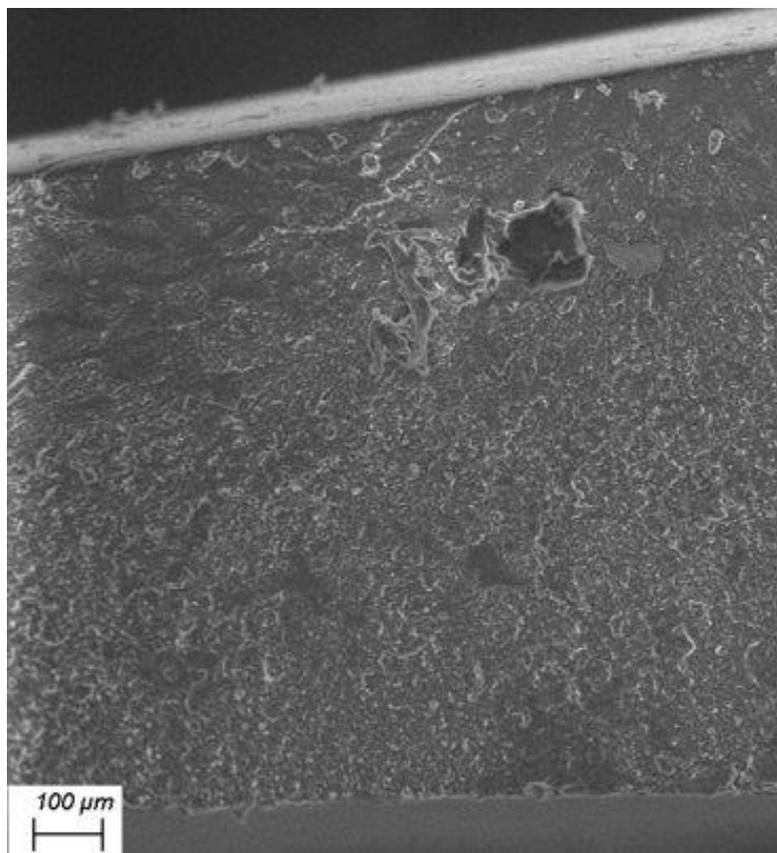
Utilizzando questi tre test sul materiale utilizzato nello stampaggio a iniezione si hanno abbastanza dati per eseguire dei confronti con la banca dati disponibile sul programma Moldex3D, il quale sarà un importante strumento di analisi per valutare possibili soluzioni ai problemi riscontrati.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita per avere una prova tangibile della assenza di cariche estranea al polimero di etilene all'interno del pellet. Si può vedere dal **grafico 4.7** che si ha un solo gradino, approssimativamente intorno ai 500°C, e al termine di quest'ultimo la massa rimanente è nulla. La prova è stata effettuata tra i 50°C e i 700°C con una rampa di temperatura di 10°C al minuto in atmosfera di azoto, utilizzando la Discovery thermo balance (TA Instruments, New Castle, DE, USA).



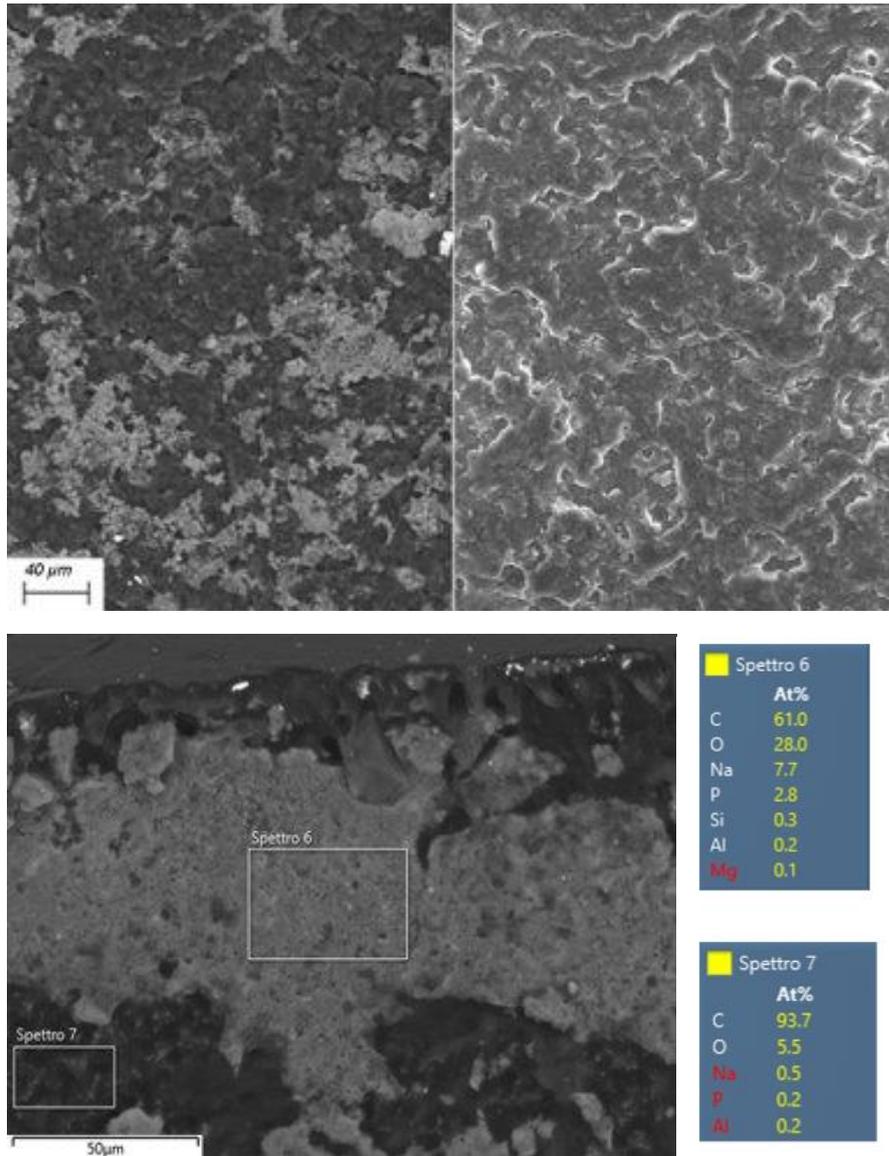
**Figura 4.7:** Analisi termogravimetrica del materiale che presenta una sola variazione di peso, a dimostrazione che nel granulo non sono presenti additivi

Le analisi al microscopio elettronico a scansione sono state eseguite sulla zona fratturata, dove è possibile visualizzare chiaramente il punto di innesco della frattura (**figura 4.8**).



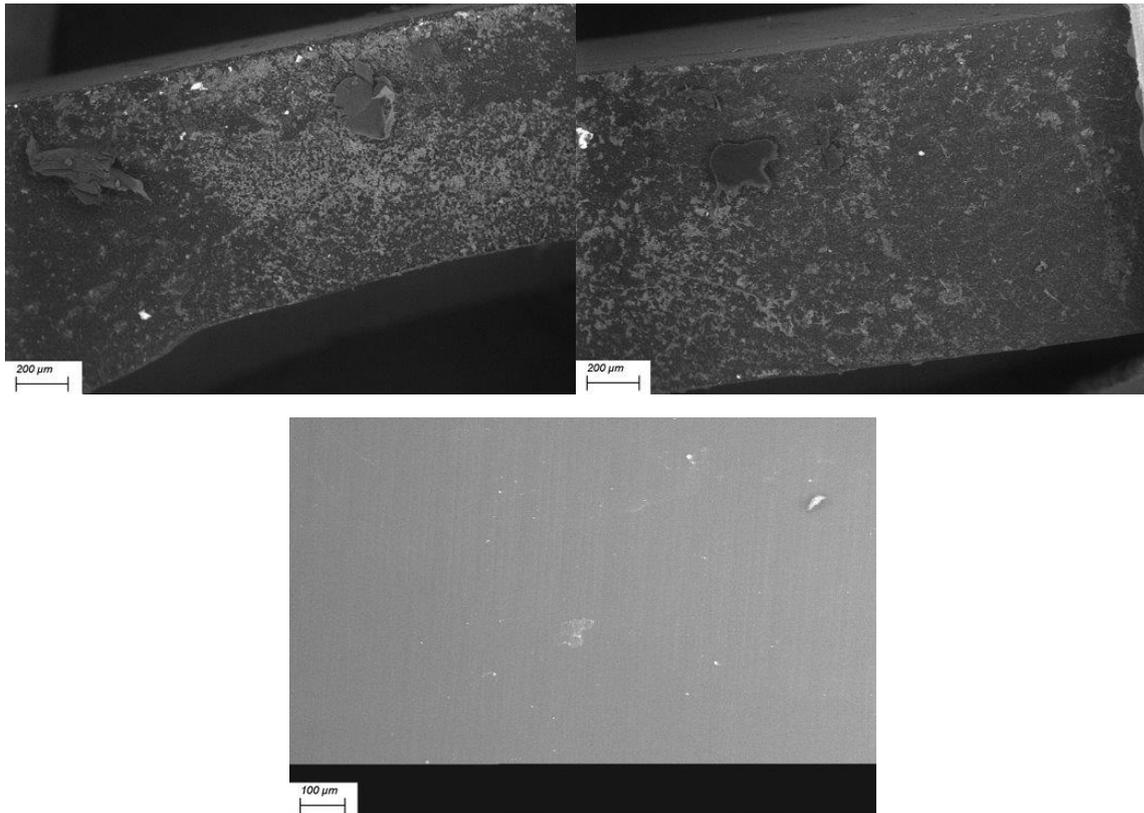
*Figura 4.8: Immagine ottenuta al microscopio SEM nella regione fratturata nella quale è possibile notare il punto di innesco della frattura*

Tramite le diverse funzioni del microscopio è possibile valutare la presenza di diversi elementi ed è quindi possibile rilevare elementi estranei alla matrice polimerica. Queste impurezze estranee al polimero presentano Na, P, Si, Al e una maggior percentuale di O rispetto alle zone che corrispondono al materiale polimerico. Tramite le analisi morfologiche è possibile valutare che sono assenti discontinuità morfologiche con la matrice, cioè le regioni a diversa composizione risultano indistinguibili se l'osservazione è puramente topologica (cosa facilmente visualizzabile nelle due **figure 4.9a e 4.9b**).



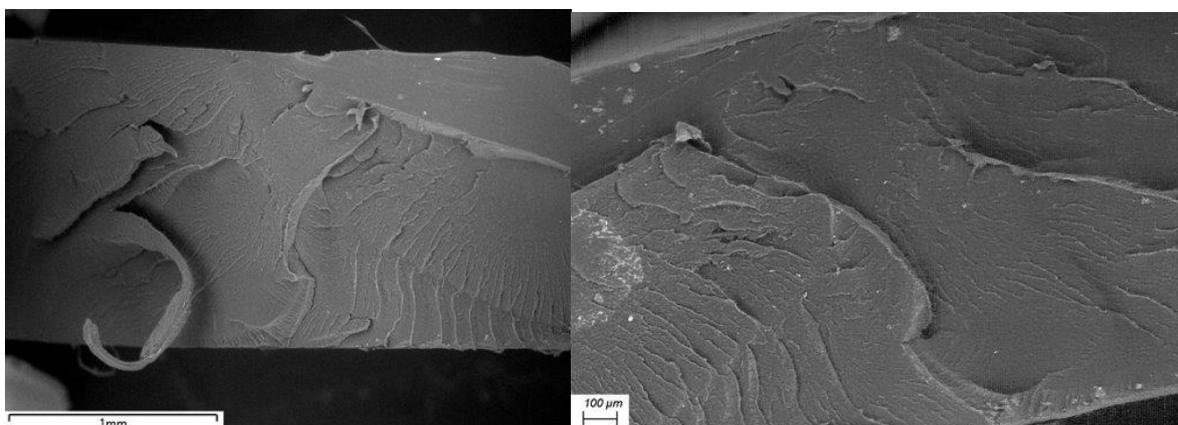
**Figura 4.9:** Nella porzione superiore confronto della medesima regione visualizzata in due modalità diverse, per escludere discontinuità morfologiche. L'immagine inferiore presenta i risultati dell'analisi EDS in due posizioni (spettro 7 è di un punto della matrice polimerica mentre lo spettro 6 è riferito a una delle impurità rilevate)

Tuttavia, eseguendo le analisi anche su altre regioni dell'oggetto è possibile notare una assenza di uniformità nella distribuzione di queste impurezze nella matrice considerata nella sua completezza.



**Figura 4.10:** Zona fratturata al SEM nella porzione perpendicolare alla frattura (a,b) e superficie esterna della regione fratturata (c). Si può visualizzare che le impurità non sono distribuite uniformemente in quanto sono assenti sulla porzione laterale

Si può notare infatti l'assenza di esse nella superficie esterna della zona fratturata (**figura 4.10c**), che presenta una buona immagine dei flussi di polimero (oggetto di intensivo studio di questo capitolo) che portano alla elevata cristallinità sopracitata, ma non risulta avere delle impurità contenute in essa (le parti bianche sono impurità esterne depositate successivamente e non facenti parte dell'oggetto in analisi).

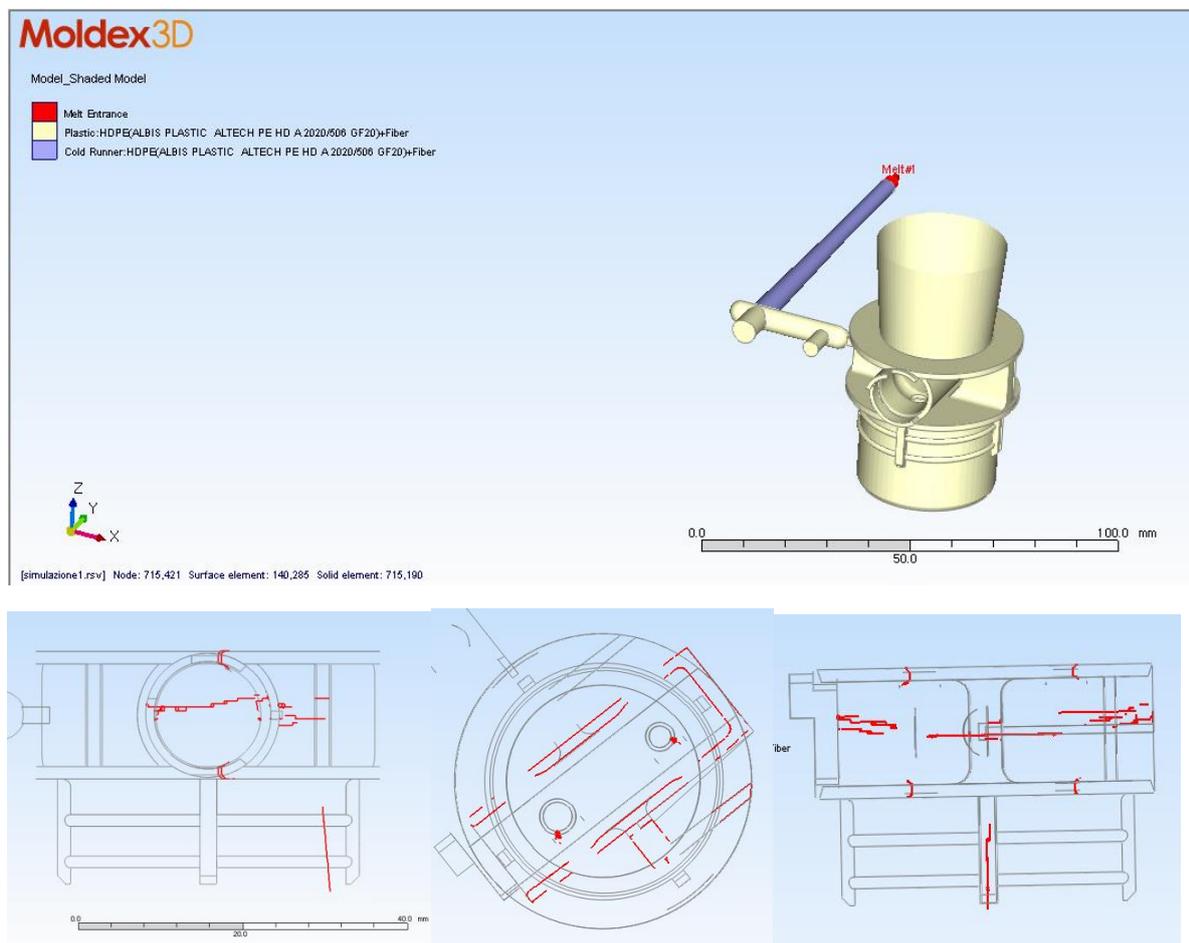


**Figura 4.11:** Frattura criogenica della porzione definita "collo". Si può notare l'assenza di impurità

Analizzando la superficie del “collo”, sottoposta a una frattura criogenica, si può notare nuovamente l’assenza di queste impurità, come visualizzabile nella **Figura 4.11**.

#### 4.4 Problemi del sistema trovati con le simulazioni

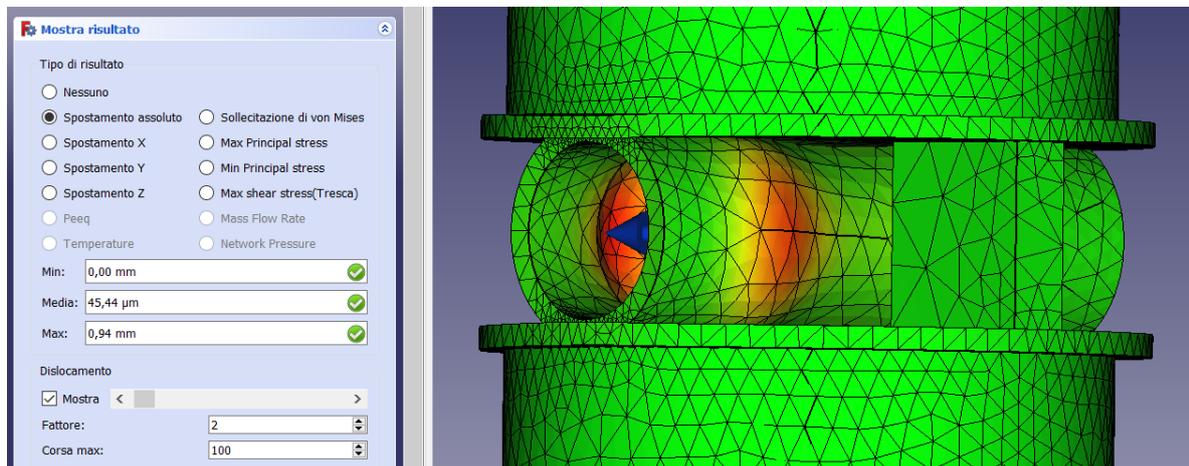
Eseguendo una simulazione utilizzando il programma Moldex3D con parametri standard si può facilmente individuare una verosimile causa della fragilità localizzata nel cilindro del selettore in HDPE (**figura 4.12**). Il flusso che il materiale segue durante la fase di filling porta ad avere linee di giunzione nella porzione centrale del cilindro, lungo tutta la sua sezione radiale, ed esse sono molto estese nella direzione assiale. Si può chiaramente intuire dai risultati di altre numerose simulazioni che ciò è prevalentemente dovuto alla configurazione geometrica del componente, in quanto minime variazioni di parametri o contenuti spostamenti spaziali del punto di iniezione non sono in grado di eliminare completamente il problema.



**Figura 4.12:** Punto di iniezione originale e relative linee di giunzione ottenute tramite la simulazione con Moldex3D. In alto la configurazione del canale di iniezione. Nelle immagini inferiori si possono visualizzare l’estensione e la posizione delle weld line nelle tre viste principali.

Risulta quindi chiaro che la soluzione ottimale dal punto di vista delle proprietà finali dell’oggetto non può molto facilmente coincidere con una che ottimizzi i costi. Una valida via intermedia può essere considerata cercando di variare in modo minimo lo stampo ottenendo, se non la soluzione del

problema, almeno una mitigazione dello stesso. Con il programma FreeCAD è stato possibile valutare gli sforzi a cui il raccordo è sottoposto dovendosi deformare di 0,2 mm lungo le direzioni radiali negli alloggiamenti sferici, per permettere il posizionamento del selettore e la conseguente ermeticità. Tramite queste simulazioni (**figura 4.13**) è evidente che la zona maggiormente sollecitata del componente coincide esattamente con la posizione delle più comuni fratture riscontrate sui componenti in opera.



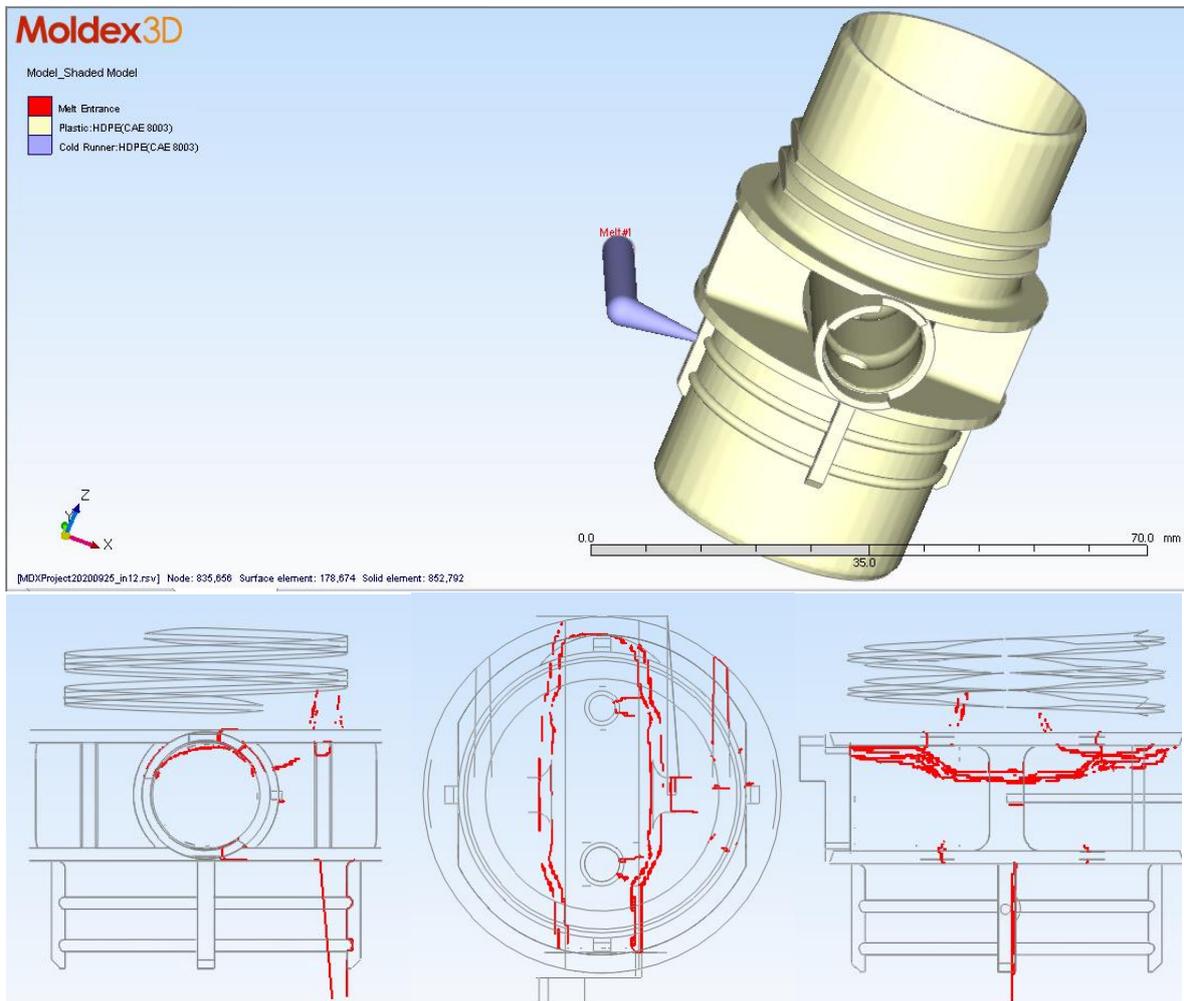
**Figura 4.13:** analisi FEA che mostrano chiaramente la regione più sollecitata in un sistema semplificato. La deformazione totale è accentuata per renderla più visualizzabile

L'azione sinergica di zona più soggetta a sforzi e ampia presenza di linee di giunzione può essere verosimilmente considerata la causa delle sporadiche fratture del componente, essendo il fattore di sicurezza attribuito dalle simulazioni inferiore alla unità.

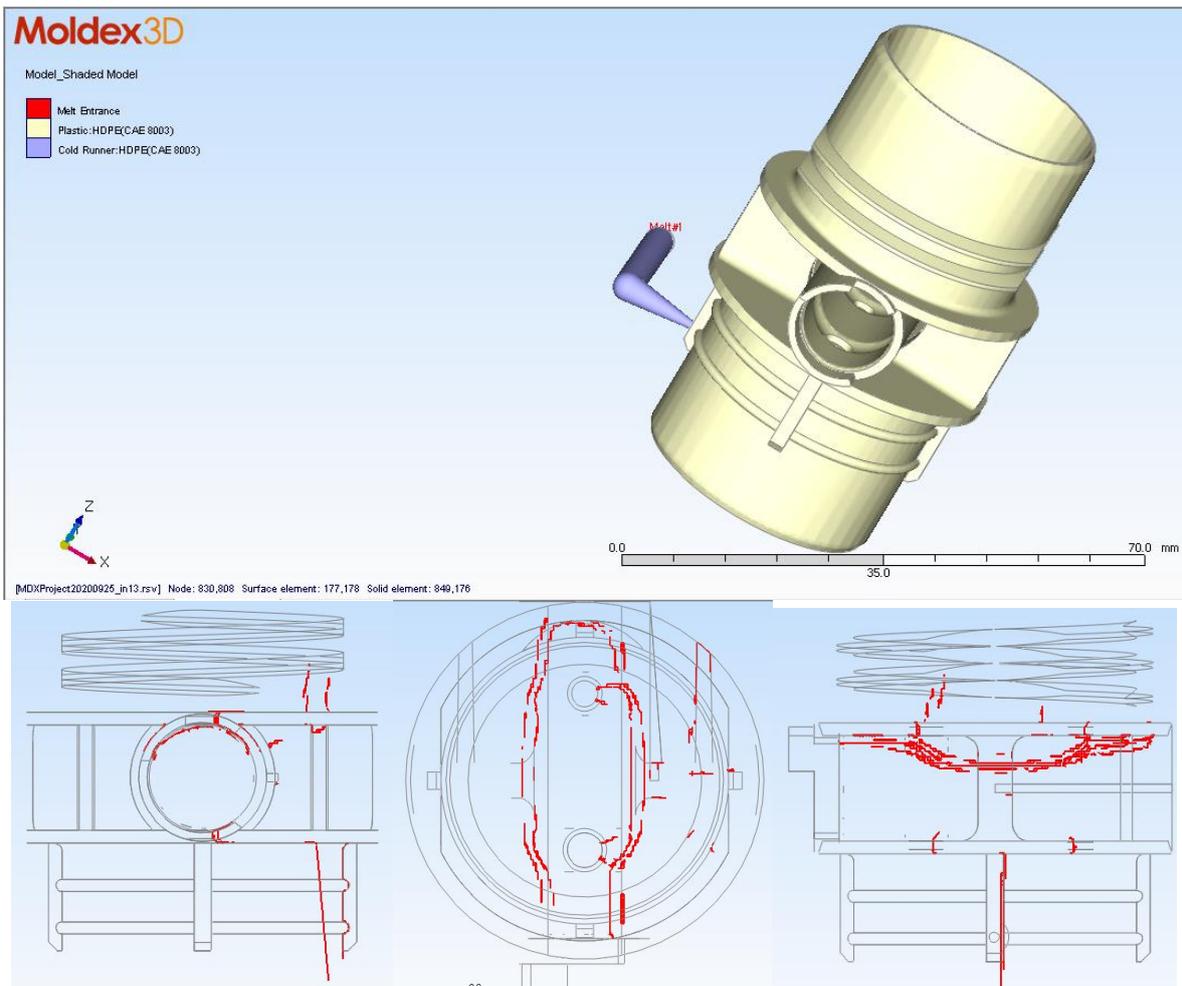
#### 4.5 Soluzioni possibili con modifica dello stampo

Come già esposto nel paragrafo precedente, un intervento minimo sul gate di iniezione non può portare alla soluzione della criticità riscontrata; per questo motivo, sono stati simulati alcuni punti di iniezione completamente diversi. L'obiettivo è valutare quali di essi possano fornire dei buoni risultati essendo allo stesso tempo attuabili. Alcuni di essi possono risultare, infatti, non applicabili, se non con una sostanziale e dispendiosa modifica dello stampo o della geometria del componente. Altri invece risultano inattuabili se si considerano le condizioni necessarie al processo. Infatti, bisogna prevedere che l'oggetto possa essere rimosso agevolmente dallo stampo. La geometria corrente risulta già molto complessa da stampare, specialmente per la presenza della sezione forata che separa il cilindro centrale dalle due strutture di supporto laterali e dei fori passanti. Il punto di iniezione originale è stato spostato rimanendo all'interno dello stesso parallelepipedo ottenendo solo lievi, o quasi nulle, variazioni sulla posizione ed entità della linea di giunzione, che comunque appare sempre nel cilindro centrale approssimativamente sul piano orizzontale mediano al raccordo. Tramite i risultati delle diverse simulazioni, visualizzando l'animazione del flusso di materiale polimerico in ingresso nello stampo, è possibile comprendere che il flusso non cambierà in modo sufficiente a spostare significativamente la zona di incontro dei diversi flussi creatisi all'interno dello stampo. Infatti, se il punto di iniezione rimane laterale e non si procede a una modifica del pezzo, il flusso si dividerà in due raggiungendo i due cerchi orizzontali in tempistiche più o meno identiche, a seconda della posizione del punto di iniezione e alla geometria dello stesso. Se il punto di iniezione viene spostato

verticalmente su una delle due superfici cilindriche, che andranno in contatto con il contenitore preriempito o la coppa per il campione, la linea di giunzione avrà una forma meno lineare, ma la porzione centrale di essa rimarrà fondamentalmente invariata (**figure 4.14 e 4.15**).

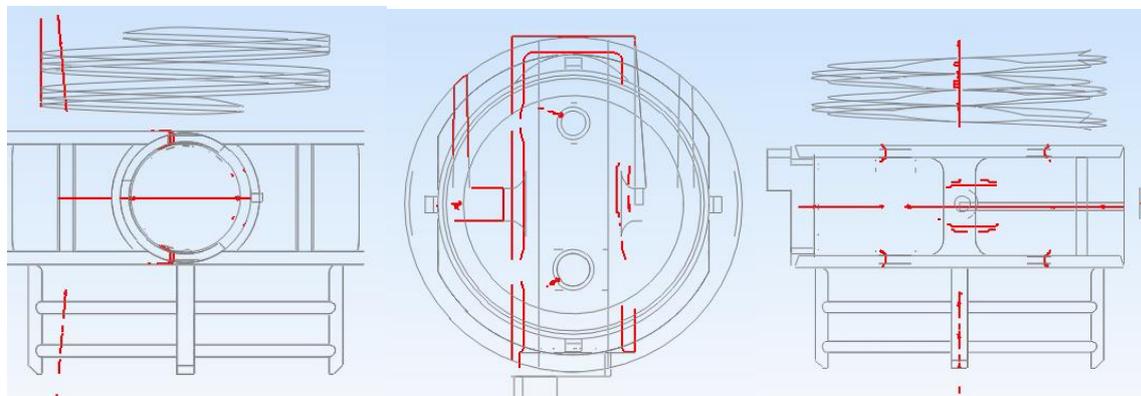
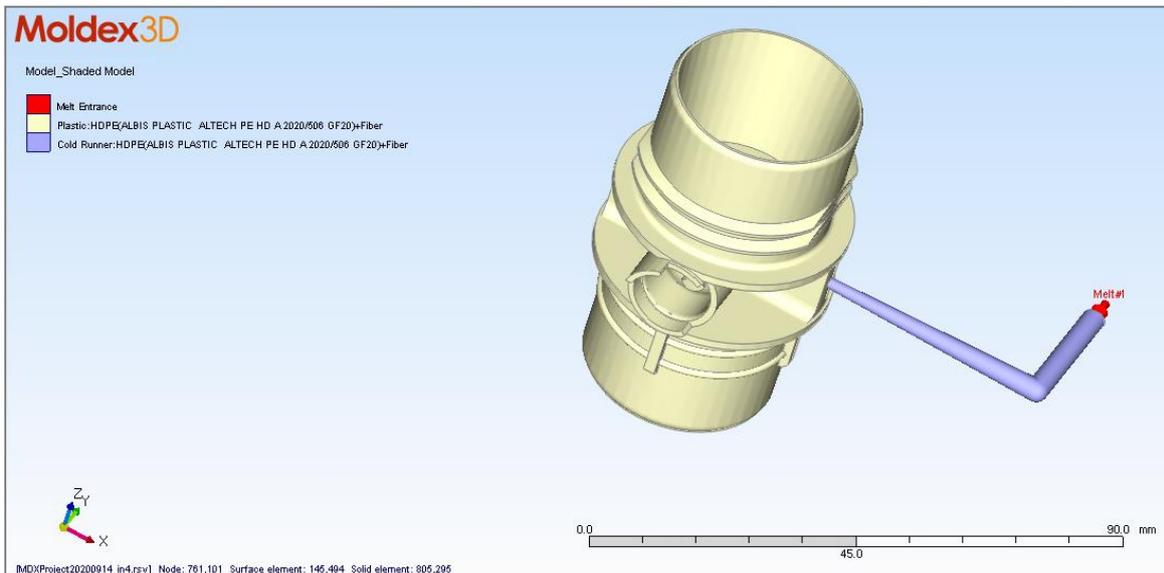


**Figura 4.14:** Iniezione laterale allontanandosi nella direzione verticale dal punto originale



**Figura 4.15:** Simulazione Moldex3D spostando ulteriormente verso l'estremità il punto di iniezione

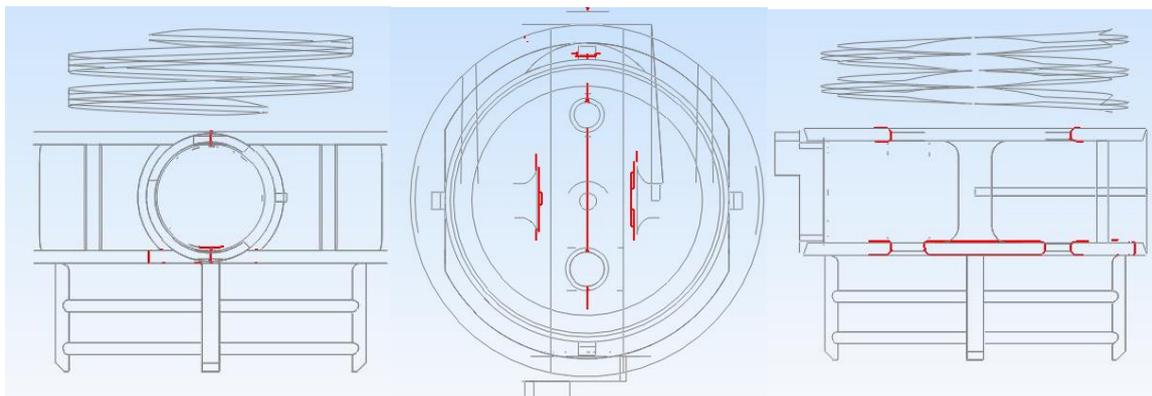
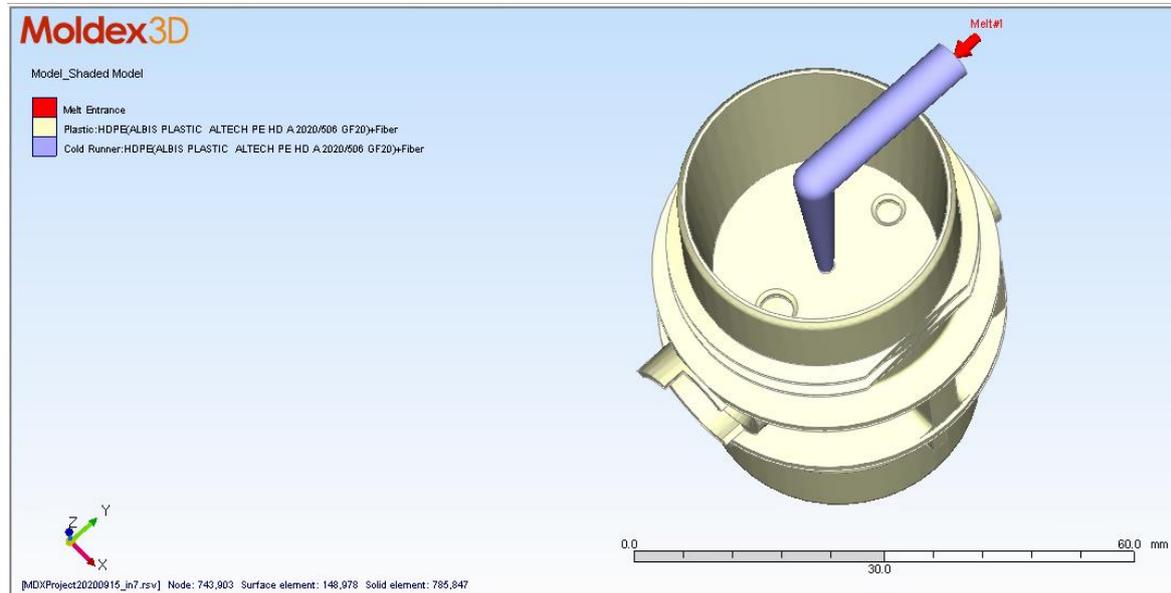
Questo fa presupporre che questa soluzione possa essere considerata una alternativa percorribile, ma che essa non costituisca una reale risoluzione della principale problematica riscontrata. Un'altra soluzione indagata è quella di cambiare semplicemente il punto di iniezione, eseguendo una simmetria rispetto al piano laterale sul sistema di canali e quindi andando a posizionare il gate nel parallelepipedo centrale della struttura di supporto opposta a quella originale. Tramite questa simulazione è possibile valutare che, nonostante su questo lato sia presente un collegamento tra la struttura di supporto e il cilindro interno, precedentemente inserita nella geometria per irrobustire il raccordo, essa non provoca una considerevole variazione nel flusso del fuso (**figura 4.16**). Infatti, nella figura, si può valutare che le linee di giunzione tendono ad accorciarsi dal lato di iniezione ma anche ad allungarsi nella porzione del cilindro orizzontale opposta, perciò questa opzione deve essere scartata.



*Figura 4.16: Simulazione Moldex3D svolta con il punto di iniezione simmetrico, rispetto al piano laterale, del punto di iniezione originale*

Una soluzione che permette di raggiungere ottimi risultati è quella di posizionare il punto di iniezione all'interno di una delle due superfici circolari. In questo caso si ottengono linee di giunzione in una posizione dove teoricamente non dovrebbero causare problematiche, in quanto esse andrebbero a formarsi tra i due fori della superficie circolare opposta a quella dove si posizionerebbe il gate. Il fattore che può discernere i due è a quale componente del sistema finale andranno ad accoppiarsi, in quanto i risultati non hanno una fondamentale differenza invertendo il punto di iniezione. La scelta più sensata è quella di iniettare dal lato dove si ha l'avvitamento della coppa da parte degli operatori, visualizzabile nella **figura 4.17**. Considerando che le simulazioni degli sforzi rilevano come maggiormente sollecitate le aree lungo il piano orizzontale e che nelle due sezioni dove il cilindro si unisce con i cerchi lo spessore è maggiore, è ragionevole supporre che le fratture sarebbero meno probabili. Se anche esse dovessero presentarsi nella regione in cui la coppa preriempita è fissata tramite apposite interferenze il sistema manterrebbe comunque la sua ermeticità. È invece importante evitare che ci siano fratture nella parte in cui va avvitata la coppa contenente il campione dall'operatore, per evitare che dopo che la formalina è scesa nel contenitore inferiore possa inavvertitamente in parte finire nel cilindro, nonostante il rubinetto sia nuovamente chiuso, portando magari ad avere un quantitativo di fissativo non sufficiente. Questa possibile soluzione è tuttavia impossibile da attuare nell'attuale stampo e perciò comporterebbe, se venisse scelta, il completo redesign del sistema. Ciò, come verrà chiarito a breve, non presenta una soluzione vantaggiosa poiché esistono punti di iniezione che possono dare risultati migliori senza necessariamente dover procedere

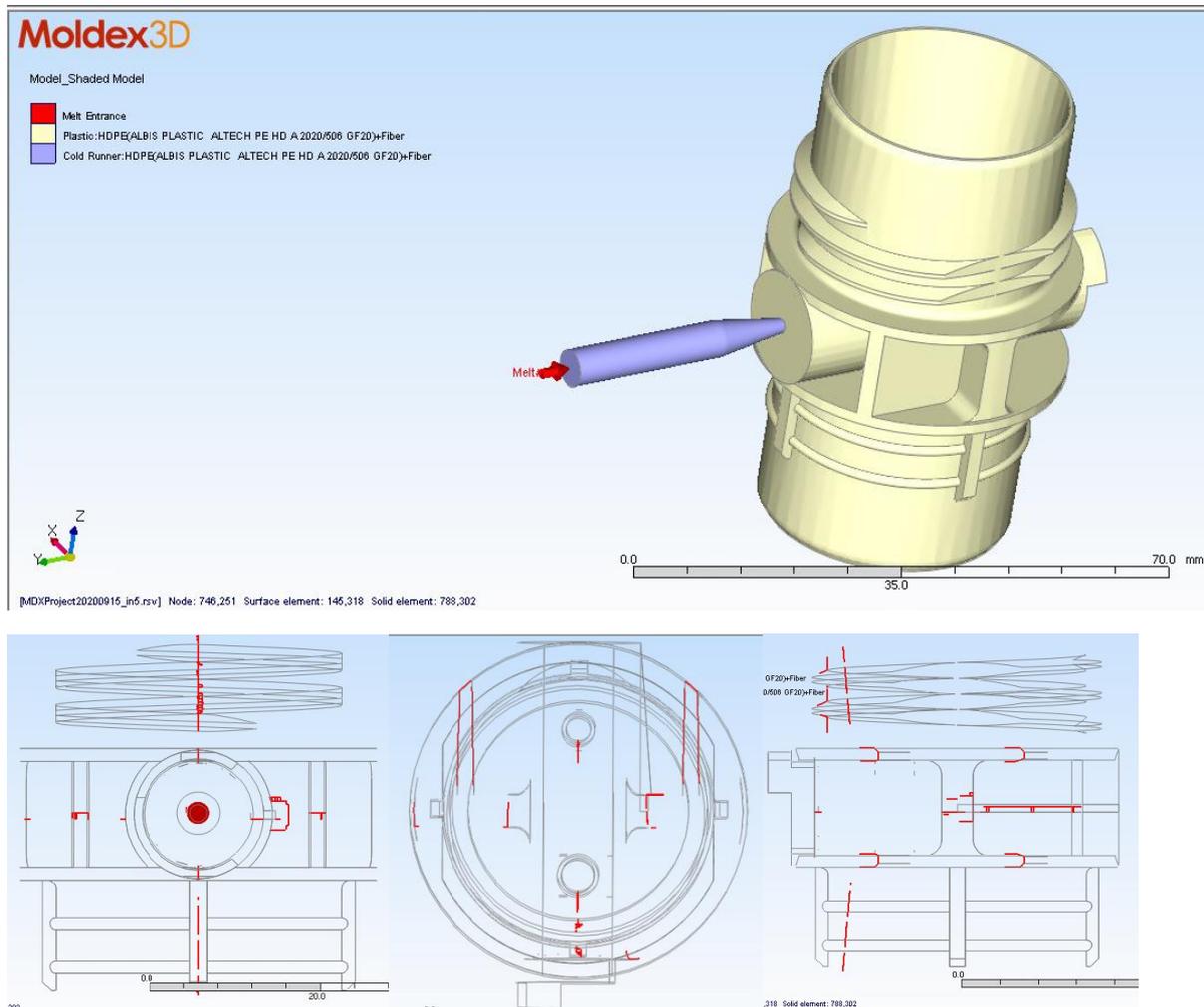
alla realizzazione di un nuovo stampo. Nonostante questa soluzione non sia ottimale viene tenuta in considerazione in quanto porta a uno dei migliori risultati per quanto riguarda l'estensione complessiva delle linee di giunzione che, oltretutto, andrebbero a disporsi in una regione molto meno critica rispetto alla configurazione originale.



**Figura 4.17:** Simulazione Moldex3D con punto di iniezione interno

Il sistema nel suo insieme è molto complesso e quindi una volta definita la problematica si può cercare sia una soluzione ideale che delle soluzioni più attuabili in tempi brevi e a costi più contenuti. Una possibile soluzione sembrerebbe quella di avere due punti di iniezione sulla sommità e sul bordo inferiore del parallelepipedo di supporto. Questi devono tuttavia avere un apporto differenziato nel riempimento della cavità. Ciò può essere ottenuto avendo dei runner di diversa lunghezza o diametro ma tenendo conto che se il fuso di uno dei due gate entra nella cavità troppo in ritardo il fuso proveniente dal primo avrà il tempo di raggiungere anche il cerchio più lontano e si otterranno risultati del tutto identici al sistema di iniezione originale. Quello che si ottiene è dunque una sostanziale incrementata complessità dello stampo senza alcun beneficio. Se anche si dovesse trovare la più opportuna proporzione l'unico risultato ottenibile da questa strategia sarebbe quello di spostare leggermente le linee di giunzione verticalmente in uno dei due versi e questo è dovuto al fatto che il flusso può agevolmente passare tramite le strutture di supporto tra i due cerchi sopra e sotto al

cilindro. Una volta definita questa problematica, insita nella geometria della cavità, sono state valutate delle contenute modifiche al design del pezzo, che verranno presentate nella prossima sottosezione.



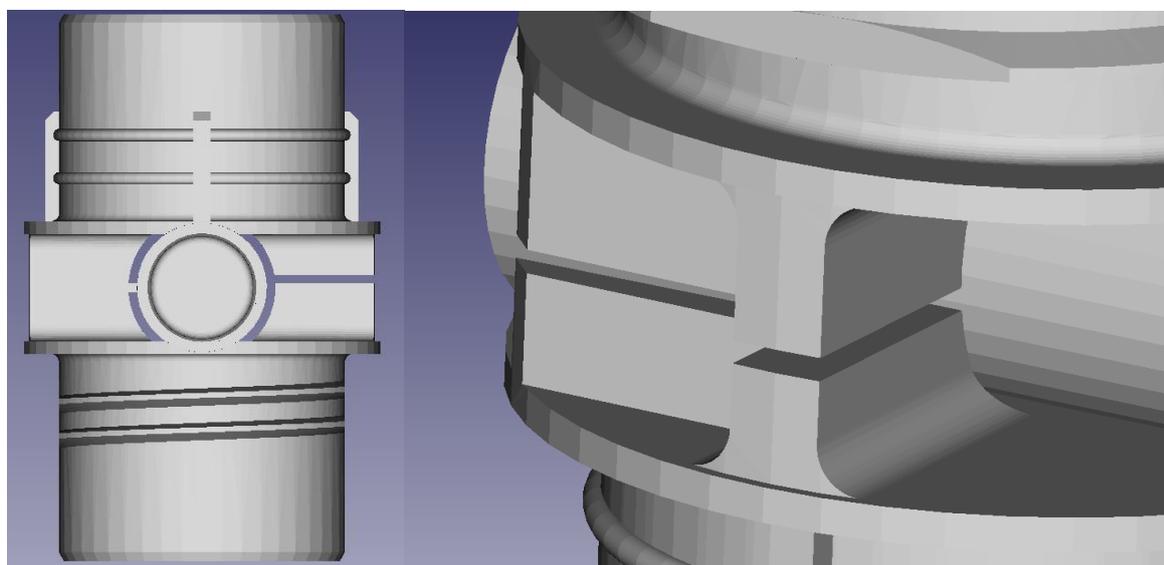
**Figura 4.18:** Simulazione Moldex3D con punto di iniezione dietro al cilindro centrale, che porta alla migliore configurazione delle linee di giunzione ottenibile

La soluzione più valida, poiché è attuabile e fornisce la completa risoluzione del problema delle linee di giunzione nel cilindro centrale, senza alcuna modifica al design dell'oggetto, è quella del punto di iniezione sul fondo del cilindro in cui andrà inserito il selettore, visibile nella **figura 4.18**. Questa posizione rende omogeneo il flusso nella sezione critica e risulta essere applicabile allo stampo preesistente con una modifica alla camera calda perché i runner possano essere allineati con il nuovo punto di iniezione. Questo potrebbe essere posizionato senza variare il sistema di raffreddamento originale in quanto il sistema originario già prevedeva il passaggio del canale di iniezione tra due canali di raffreddamento. Richiedendo comunque una modifica non così banale nel confronto finale tra le migliori opzioni percorribili questo punto di iniezione sarà presente in due diverse opzioni: modifica dello stampo attuale e creazione di un nuovo stampo a due figure, con maggiore investimento ma che consentirebbe di ammortizzarne i costi aumentando la produttività.

#### 4.6 Modifiche al design del componente per variare i flussi

Tramite un cospicuo numero di simulazioni è possibile valutare quanto sia difficile ottenere risultati ottimali con un punto di iniezione laterale. Anche se fosse possibile una iniezione diretta sulla superficie laterale del cilindro centrale essa porterebbe comunque alla formazione di una linea di giunzione molto marcata dal lato opposto. Ciò potrebbe essere risolto tramite una doppia iniezione dai due lati opposti, ottenendo in questo modo linee di giunzione su entrambi i cerchi orizzontali. Ciò però risulta essere inconciliabile con il sistema di estrazione dallo stampo e complicherebbe inoltre il sistema di lame che permettono l'ottenimento della sezione forata tra il cilindro e i supporti laterali. L'inserimento di un punto di iniezione aggiuntivo non è una strategia così favorevole poiché richiederebbe una modifica dello stampo ancora più dispendiosa che l'opzione della iniezione sul fondo del cilindro, che oltretutto fornisce risultati migliori. Tenendo conto di queste considerazioni aggiuntive si restringe molto il campo delle possibili modifiche attuabili, in quanto si vuole tentare di ottenere un flusso migliore nella cavità con un solo punto di iniezione, laterale e abbastanza vicino a quello originale, e, per non andare a inficiare l'estrazione, che si vada a posizionare nella parte posteriore dell'oggetto (si prenda di riferimento la base del cilindro forata, dove viene inserito il selettore, come frontale).

Tenendo conto delle restrizioni il problema da risolvere è fondamentalmente che il flusso del fuso si divide tra i due diversi cerchi orizzontali e in questo modo forma le linee di giunzione nella zona più soggetta a fratture in opera. La soluzione più intuitiva è quella di impedire che il materiale fuso possa raggiungere le due superfici orizzontali prima di iniziare a riempire il cilindro centrale. Il metodo più immediato per ottenere questo risultato è quello di dividere in due la struttura di supporto nella sua interezza, impedendo in questo modo al flusso di dividersi. Il risultato che si ottiene è ottimo, assimilabile a quelli ottenuti con una iniezione nel centro di uno dei due cerchi orizzontali, in quanto la linea di giunzione andrà a posizionarsi sul cerchio orizzontale più vicino al taglio applicato.



**Figura 4.19:** Modifica al raccordo originale eseguita con il programma FreeCAD. Il piano rimosso è disallineato verso l'alto (lato dell'inserimento del contenitore preriempito) in modo che il punto di iniezione possa rimanere invariato

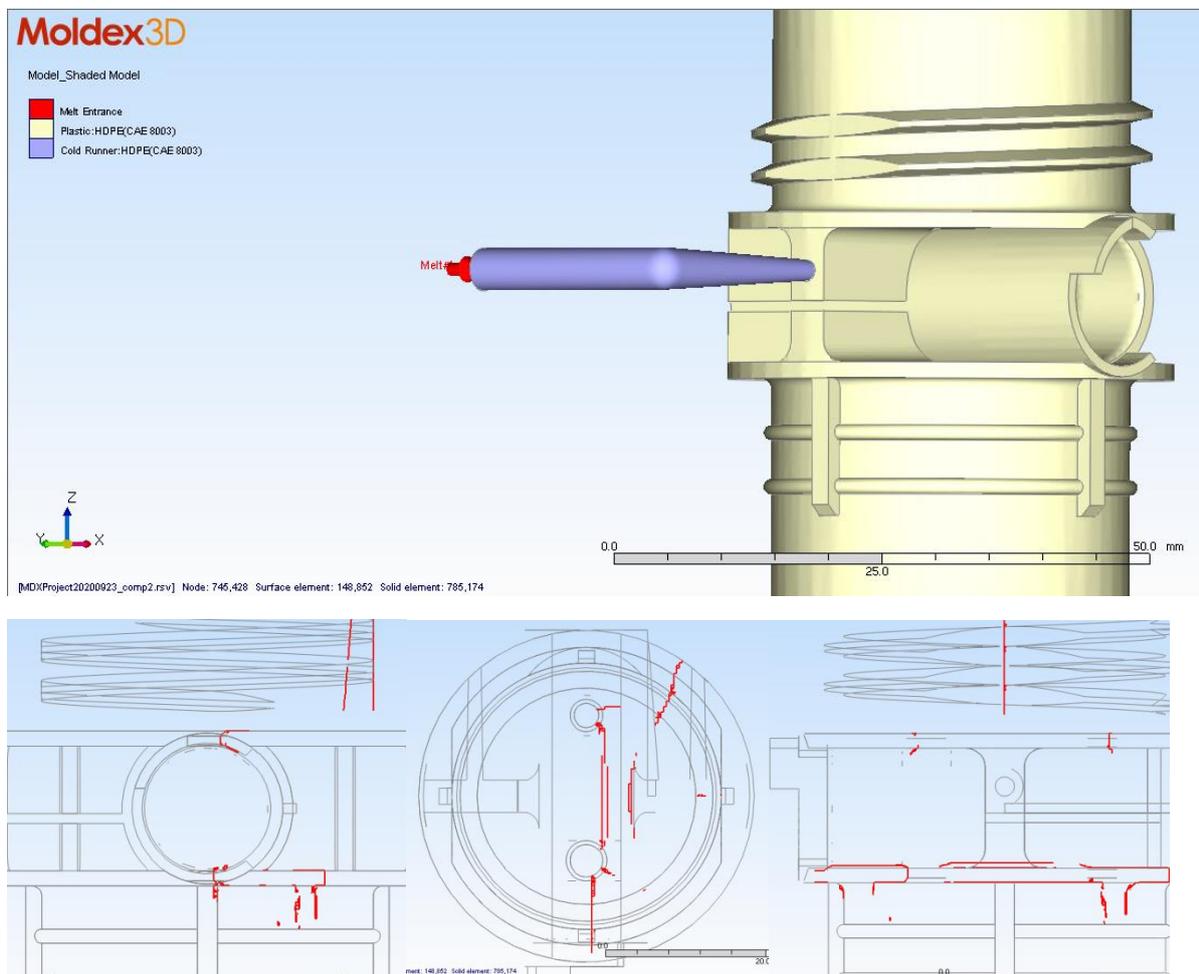
La porzione rimossa dall'oggetto, visibile nella **figura 4.19**, può essere semplicemente un piano orizzontale, che naturalmente in una applicazione reale dovrà necessariamente prevedere un minimo

spessore per essere applicata. Questo perché una porzione dell'oggetto rimossa significa sostanzialmente una parte del volume dello stampo a iniezione che dovrà essere riempita con un materiale simile, o uguale, a quello che costituisce il sistema, quindi esso avrà necessariamente uno spessore minimo che dipende dalle proprietà meccaniche richieste dalla applicazione. Si definisce la distanza  $z$  rispetto al P.O. come sufficiente a garantire il mantenimento del precedente punto di iniezione e inferiore alla metà della distanza tra i due cerchi orizzontali. Se  $z$  è positiva il flusso riempirà prima il cerchio inferiore, quello in cui si avvita la coppa, e la linea di giunzione sarà sul cerchio superiore, quello in cui è inserito il contenitore pieno di formalina. Questa è la configurazione da considerare più favorevole, per gli stessi motivi già esposti precedentemente (si veda l'iniezione al centro del cerchio inferiore). Per valutare se questa modifica geometrica non infici le prestazioni del componente è stato applicato un taglio ad un raccordo stampato a iniezione e si è applicato il fissaggio del contenitore che verrà successivamente riempito con la formalina. Una problematica che insorge nel progettare questa soluzione è l'estrazione dallo stampo. Confrontando una fotografia dell'oggetto finito e il disegno del pezzo si possono notare due cerchi impressi nel centro delle strutture di supporto. Risulta complesso prevedere se la modifica appena esposta possa essere applicata in quanto il componente viene spinto fuori dalla cavità con una sollecitazione in grado di lasciare un avvallamento nei due parallelepipedi ai lati del cilindro centrale forato (punti di massimo spessore del componente). Questa porzione deformata nel processo estrattivo è visibile nella **figura 4.20**.



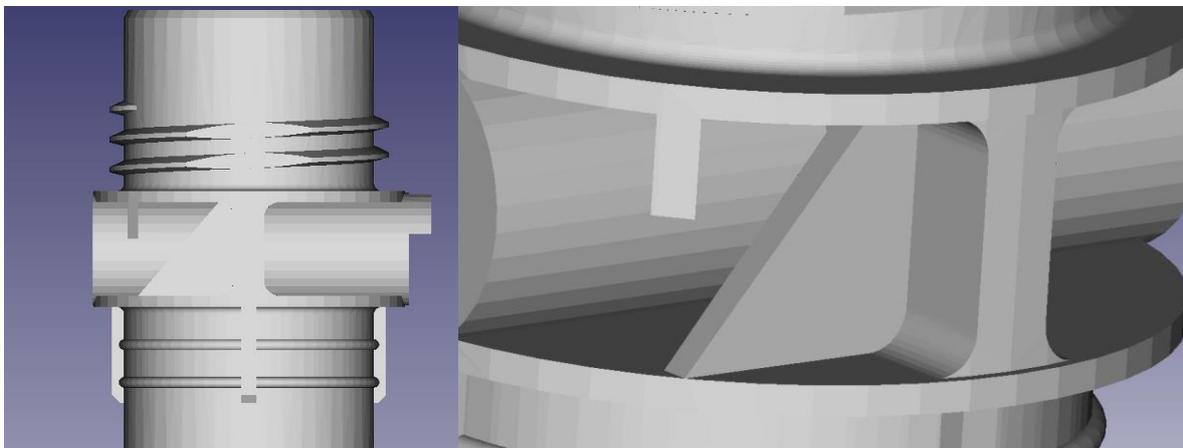
**Figura 4.20:** *Segno circolare prodotto nel processo di estrazione dallo stampo, non quindi parte del design del pezzo ma semplicemente frutto dell'esigenza produttiva*

Si deve tenere in conto che il pezzo, per non rendere il tempo ciclo troppo lungo, viene espulso dallo stampo prima di potersi completamente raffreddare ed è quindi probabile che se gli sforzi applicati dagli estrattori non sono omogenei si possono avere delle deformazioni all'oggetto. Una soluzione che potrebbe essere indagata è quella di applicare la medesima modifica geometrica su entrambi i supporti. In questo caso il componente necessita di una struttura di supporto da inserire nei piani di taglio per non concentrare tutto lo sforzo sul cilindro forato centrale, andando quindi ad aggiungere una ulteriore complicazione del ciclo produttivo. Dopo aver escluso la soluzione dei due tagli speculari resta solo da definire una ultima variabile. Osservando la geometria degli estrattori si può immaginare di percorrere due diverse possibilità. La prima prevede un taglio vicino al piano in modo da essere ad una distanza sufficiente dalla zona più sollecitata dagli estrattori. La seconda prevede la modifica della geometria dell'estrattore, in modo che le zone sollecitate siano vicine agli estremi verticali dei supporti, con naturalmente il piano di taglio più vicino al centro possibile ma avendo comunque cura di distanziarsi adeguatamente dal punto di iniezione, come nella **figura 4.21**. È possibile apprezzare che le linee di giunzione sono molto simili a quelle nella **figura 4.17** anche se si sposteranno parzialmente verso il piano orizzontale andando quindi ad avvicinarsi alla regione più critica, seppur in modo quasi trascurabile, rispetto alla iniezione da dentro.



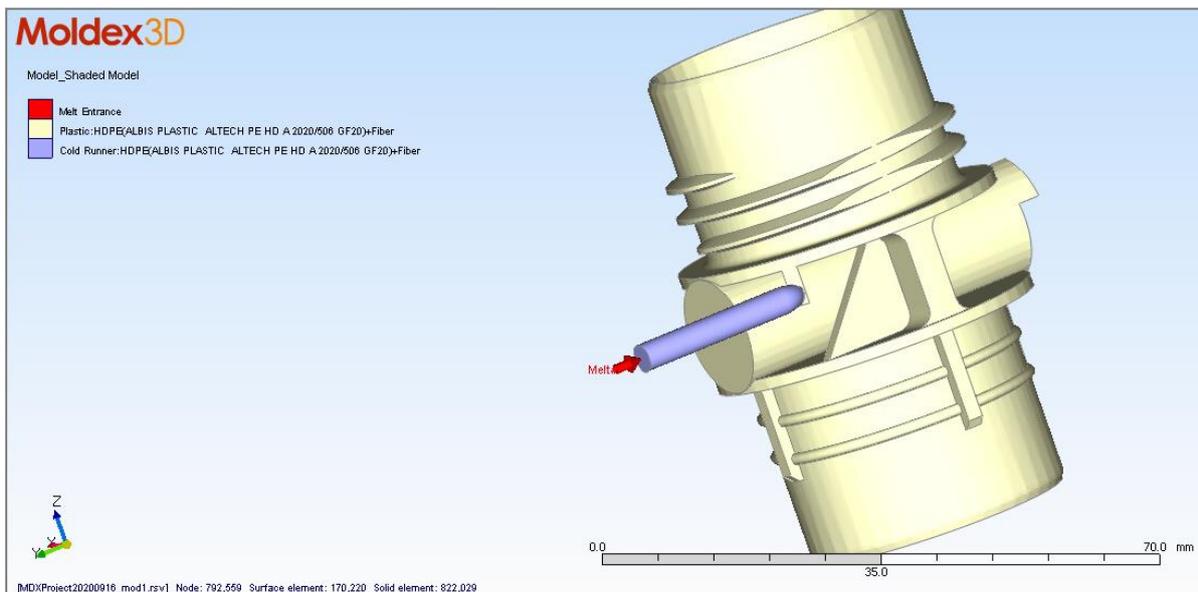
**Figura 4.21:** Risultati della simulazione con Moldex3D con il punto di iniezione invariato e con il taglio planare che modifica i flussi.

Una modifica al design che non compromette l'integrità del supporto per estrazione ma allo stesso tempo non fornisce risultati ottimali consiste in un taglio triangolare solamente della porzione sottile perpendicolare al parallelepipedo in cui è posizionato il punto di iniezione originale. In questo modo è possibile rallentare la porzione di flusso che raggiunge il cerchio opposto a quello in cui viene diretto il materiale fuso. Il vantaggio rispetto alla modifica precedentemente esposta è che il supporto mantiene la sua integrità strutturale ed è quindi più probabile che non si presentino problematiche durante la fase di espulsione del pezzo dallo stampo. Questo sistema prevede di sfruttare in gran parte il sistema di iniezione originale e creare semplicemente un nuovo canale che vada a connettere la geometria opportunamente modificata come mostrato nella **figura 4.22**. Verso il fondo dell'oggetto (a sinistra nelle immagini) è presente un parallelepipedo per agevolare la modifica del canale di iniezione che dovrà essere spostata sulla sua superficie (il sistema può essere connesso anche mantenendo una porzione orizzontale verso il punto di iniezione originale a patto che il triangolo sia separato dal canale di iniezione, oppure si annullerebbe l'efficacia della modifica)



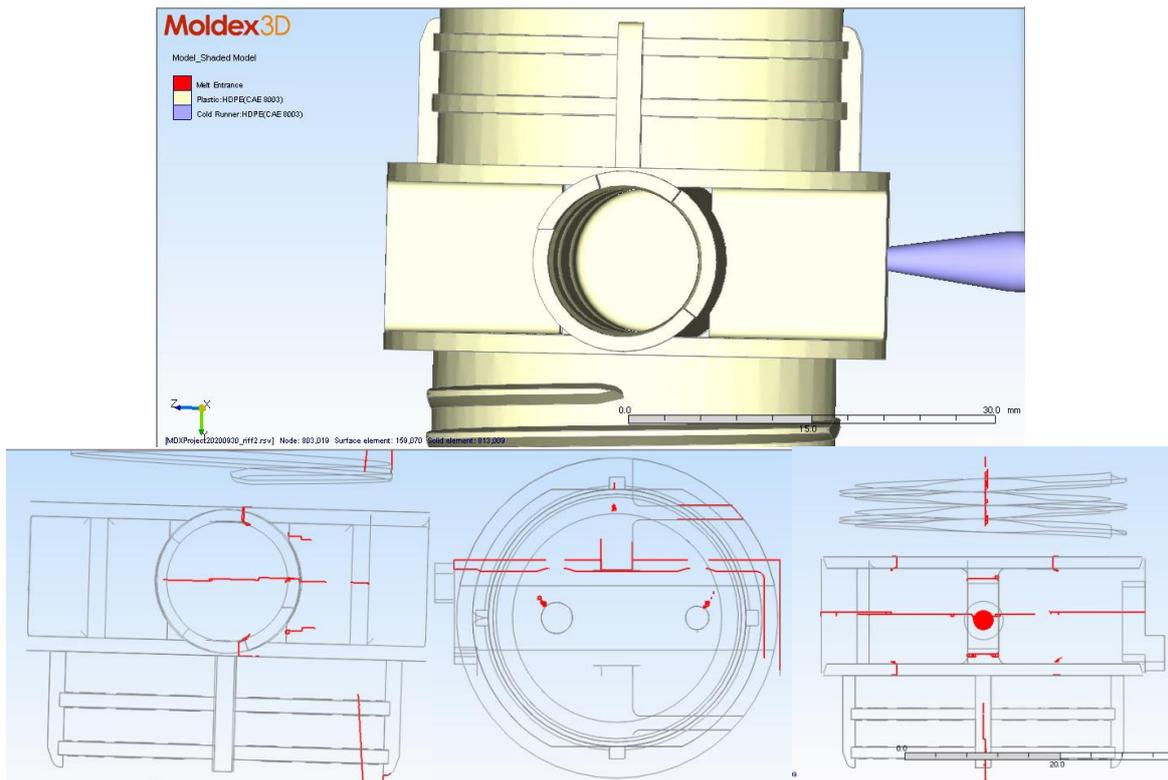
*Figura 4.22: Modifica della geometria del componente eseguito con FreeCAD per mantenere l'integrità strutturale della struttura di supporto per l'estrazione.*

Questa opzione presenta tuttavia una non perfetta risoluzione del problema delle linee di giunzione in quanto esse appariranno non perfettamente posizionate nella porzione di cilindro dove lo spessore è massimo (non saranno dunque esattamente situate nel cerchio orizzontale opposto alla iniezione) ma risulteranno comunque spostate verso di esso e quindi non più coincidenti con le aree maggiormente sollecitate in opera (**figura 4.23**). Si può visualizzare dalle immagini che le linee di giunzione sono distanti dalla zona di maggiore fragilità, nonostante esse siano comunque presenti. Si generano inoltre weld lines peculiari posizionate sul cerchio superiore che non costituiscono teoricamente criticità.

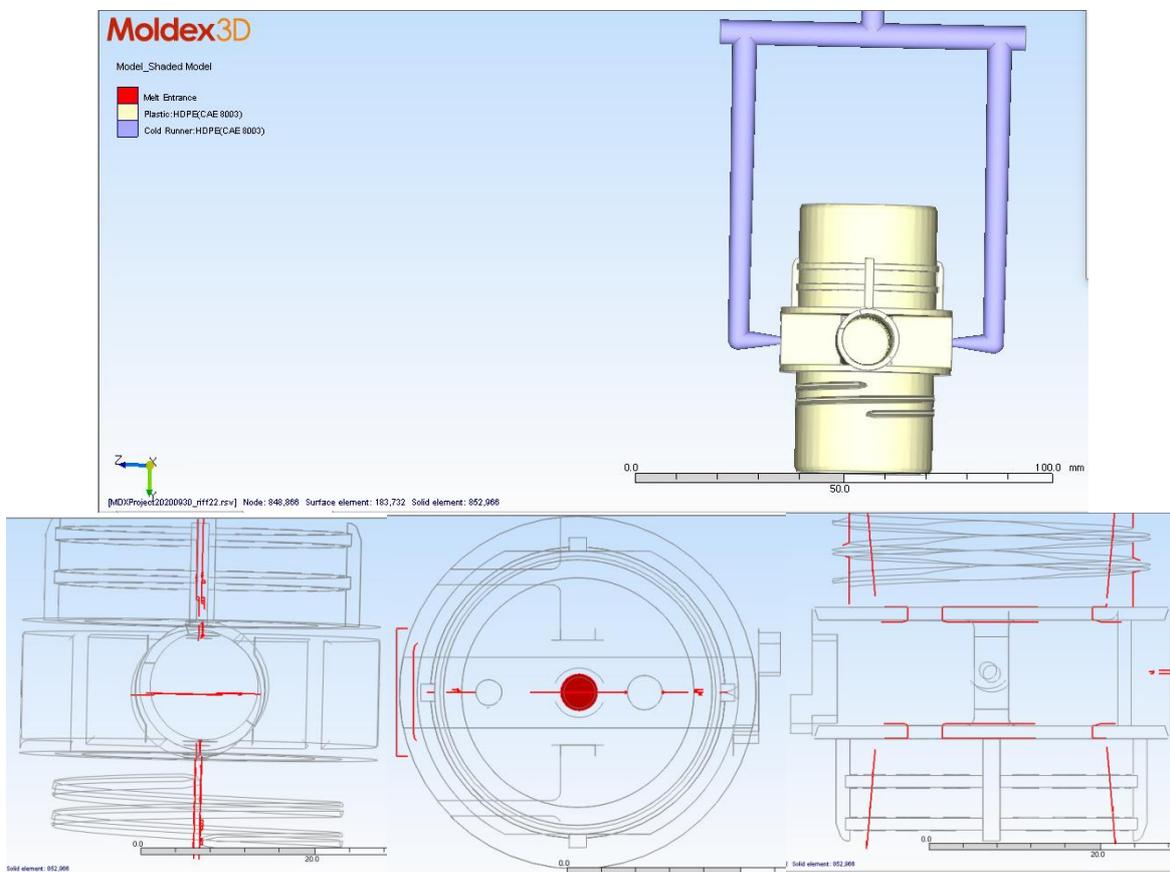


**Figura 4.23:** Simulazione Moldex3D svolta con la modifica a triangolo, semplice applicazione ma non risultati ottimali.

Una ulteriore possibile strategia consiste nel modificare il cilindro interno, andando ad unirlo con i supporti e andando in questo modo a rimuovere l'origine della divisione iniziale del flusso. Nelle **figure 4.24 e 4.25** si possono visualizzare gli effetti di queste modifiche sulle linee di giunzione che, nel primo caso, continueranno a risultare problematiche mentre nel secondo possono essere considerate risolutive. Il problema di questa modifica è che non si può sapere se il raccordo risponderà allo stesso modo all'inserimento del selettore ed inoltre si otterrebbero spessori molto disomogenei che possono facilmente provocare difetti nell'oggetto stampato.



**Figura 4.24:** Simulazione della modifica senza spazio tra cilindro e supporti con un punto di iniezione



**Figura 4.25:** Simulazione con la stessa cavità della figura 4.24 ma con due punti di iniezione

#### *4.7 Confronto delle varie possibilità*

Le soluzioni più realistiche ed efficaci sono le cinque che vengono confrontate nella **figura 4.26**, tenendo conto di diversi fattori (**immagini 4.17, 4.18, 4.21 e 4.23**).

Il grafico è pensato per far visualizzare i diversi vantaggi delle diverse opzioni, e quindi i valori massimi rappresentano quelli più favorevoli: in questo modo si può associare la migliore soluzione alla media aritmetica dei valori assegnati maggiore.

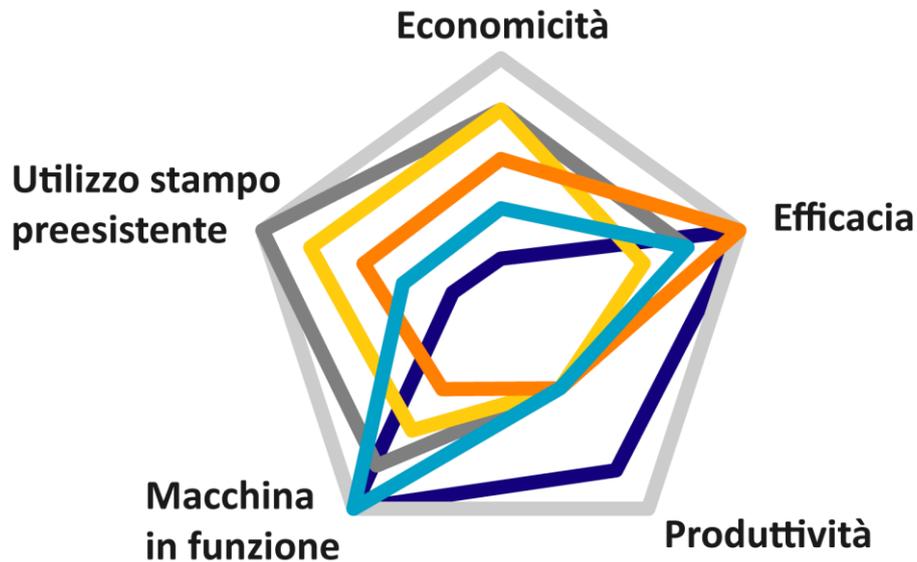
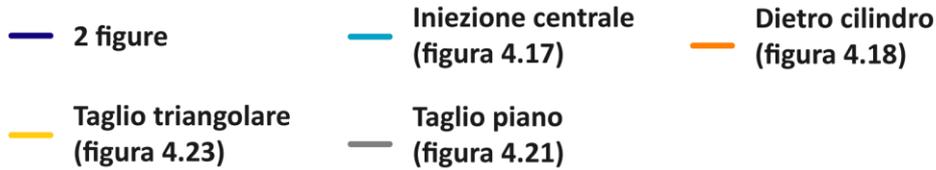
L'economicità rappresenta quanto ciascuna soluzione sia costosa, la più costosa avrà il valore minimo sulla scala perché il ragionamento sulle aree possa essere valido. Al primo posto per economicità si trovano entrambe le piccole modifiche alla geometria del componente che, appunto, rappresentano le uniche soluzioni che non prevedono dispendiose variazioni all'intero sistema di iniezione del polimero.

L'efficacia rappresenta quanto ciascuna soluzione riesce a risolvere la problematica principale delle linee di giunzione, unico parametro preso in considerazione per lo screening iniziale. Si possono fare confronti su molti altri aspetti con simulazioni di iniezione più complesse, ma la prima problematica da trattare rimane quella delle linee di giunzione. Il valore massimo di efficacia è raggiunto da due soluzioni, che in realtà rappresentano lo stesso approccio. La dicitura "2 figure", infatti, si riferisce a uno stampo completamente nuovo che possa produrre due raccordi in HDPE con iniezione dietro il cilindro.

La produttività è un parametro aggiunto per valutare il principale vantaggio che comporta la decisione di produrre un nuovo stampo a due figure. La produttività raddoppia rispetto alle altre soluzioni, e ciò potrebbe, in un dato periodo di tempo, rendere questa soluzione vantaggiosa anche economicamente.

La macchina in funzione rappresenta in modo inversamente proporzionale il tempo di fermo macchina. Ciò perché chiaramente un fermo macchina lungo, per un prodotto commerciale, è svantaggioso. Più è basso il valore, maggiore sarà il tempo richiesto ad attuare le modifiche allo stampo. Il valore minimo è dunque assegnato alla modifica dei canali di iniezione e della camera calda. I valori massimi invece sono associati alle due soluzioni che prevedono la creazione di nuovi stampi, con i quali idealmente la produzione può comunque continuare, essendo la problematica dei componenti non così su larga scala da forzare un arresto immediato.

Infine, l'indice denominato "utilizzo stampo preesistente", si riferisce a quanto la soluzione si allontana dal sistema originale. In qualche modo esso potrebbe essere ricondotto al fattore di economicità, ma risultano esserci alcune differenze che lo rendono abbastanza distinguibile. Si tratta appunto di una misura di quanto complessa è la progettazione e l'attuazione di ciascuna soluzione. Il valore minimo, assegnato allo stampo a due figure, simboleggia appunto uno stampo che, oltre ad avere un grande costo, deve avere anche una fase di progettazione che non mantiene quasi nulla rispetto allo stampo originale, per quanto riguarda canali di raffreddamento, di iniezione, sistema di estrazione e le varie componenti mobili per poter garantire tutte le caratteristiche geometriche del pezzo. Il massimo mantenimento dello stampo è invece assegnato alla configurazione del taglio piano, la quale è l'unica a non prevedere nemmeno una minima modifica ai canali di iniezione.



**Grafico 4.26:** Confronto delle soluzioni con cinque diversi parametri

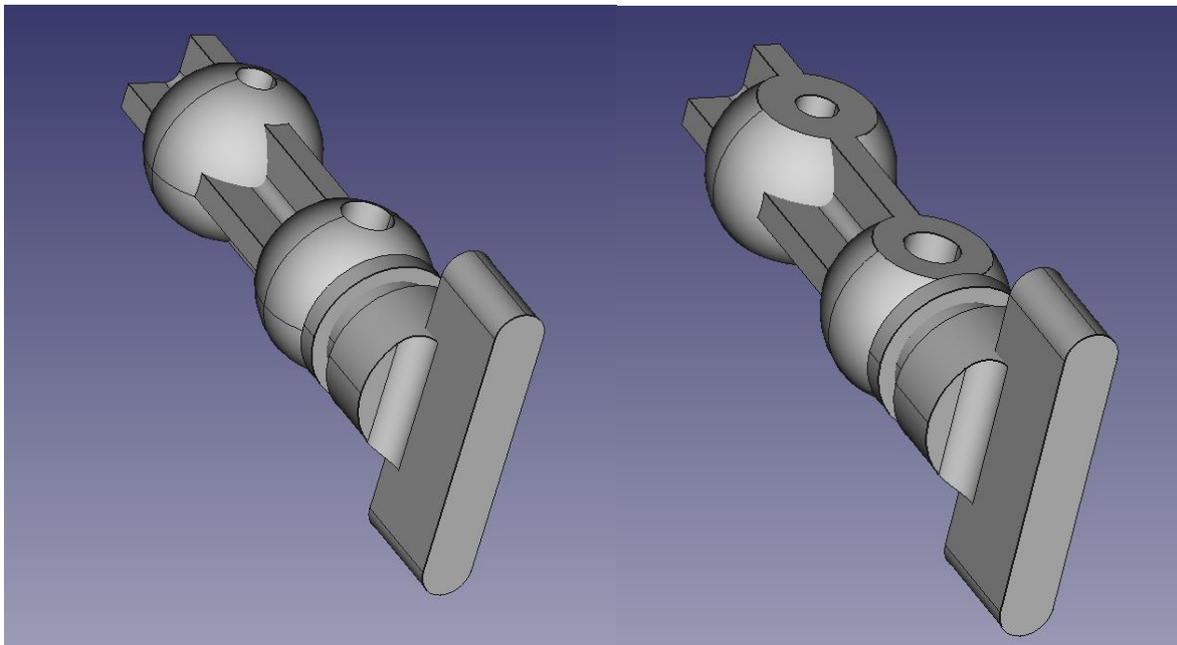
Il risultato, confrontando direttamente le medie aritmetiche del punteggio dei cinque parametri assegnato su una scala di 5 punti, vede come vincitrice la soluzione che prevede il taglio piano del componente, specialmente perché è economica e prevede una rapida e minima modifica. Le medie dei valori sono le seguenti:

- Due figure --> 3,2
- Dietro cilindro --> 3
- Taglio piano --> 3,8
- Taglio triangolare --> 3,2
- Iniezione da sotto --> 3

#### 4.8 Soluzioni alternative senza variazione dello stampo del raccordo

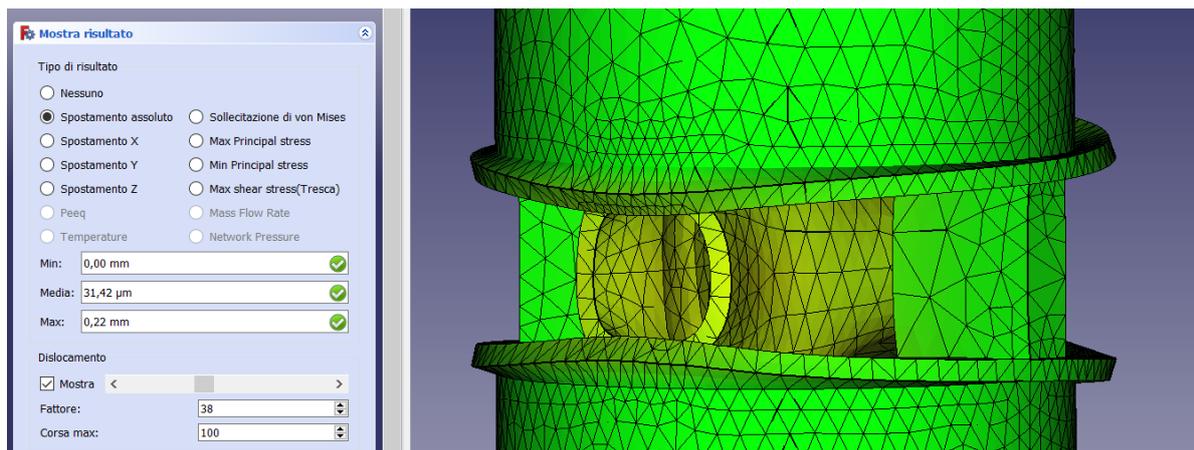
Sono state prese in considerazione altre soluzioni che non prevedono alcuna variazione del connettore mantenendo dunque il punto di iniezione, in quanto potrebbero ugualmente risultare utili nella soluzione della criticità senza rappresentare un costo molto elevato. Cambiare il materiale del selettore da HDPE in un elastomero era già stata un'ipotesi percorsa dall'azienda in precedenza; sicuramente il raccordo risulta molto meno sollecitato durante tutta la vita utile dell'oggetto, ma il selettore conseguentemente perde la sua funzionalità, in quanto rimane bloccato sulla posizione in cui viene inserito e non può più eseguire la rotazione per aprire e chiudere il sistema, rendendo dunque l'approccio inattuabile. La intuitiva soluzione a questa problematica sarebbe di produrre un selettore con l'anima di polimero rigido e l'esterno in gomma, ma ciò risulta non fattibile per le tecnologie possedute dall'azienda, in cui i prodotti sono stampati a iniezione con monomateriale: dunque, per un

manufatto con un discreto quantitativo di pezzi da stampare, con ordine di grandezza intorno al milione di contenitori prodotti ogni anno, risulta complicato avere diverse aziende che forniscono pezzi da assemblare in seguito; inoltre, ciò comporterebbe la produzione di un nuovo stampo, che risulta coincidere con la soluzione più costosa tra le cinque esposte precedentemente. Il metodo più economico di modifica del selettore consiste in una modifica contenuta della geometria della cavità dello stampo. Per capire come si possa procedere, bisogna visualizzare bene l'oggetto e il suo funzionamento. L'ermeticità va garantita verso l'esterno quindi la configurazione della sede della guarnizione deve essere mantenuta. Per quanto riguarda invece l'ermeticità tra i due contenitori in PP, essa va garantita quando il rubinetto è chiuso, ma quando è aperto non è necessario che il selettore sia in contatto con le superfici contigue ai fori. Osservando la posizione del selettore quando i fori non sono allineati, si può immaginare di appiattire le sfere da destra e sinistra senza inficiare l'ermeticità del sistema (**figura 4.27**). In questo modo le pareti laterali dove, come già precedentemente esposto, si hanno le zone più fragili, saranno meno sollecitate in quanto non in contatto diretto con il selettore. I selettori così sagomati richiedono un maggiore sforzo per essere inseriti (valutazione empirica), ma la sollecitazione in opera è minore, come si può intuire dalla notevole riduzione dei componenti fratturati.



**Figura 4.27:** a sinistra il selettore originale a sfere complete, a destra la modifica che rende il sistema meno sollecitato mantenendo l'ermeticità quando i fori sono disallineati

Le simulazioni con FreeCAD mostrano che applicare la deformazione solamente nei punti contigui ai fori superiori e inferiori porta a una deformazione sempre massima nel centro ma, in questo caso, verso l'interno della cavità, come visibile nella **immagine 4.28**.



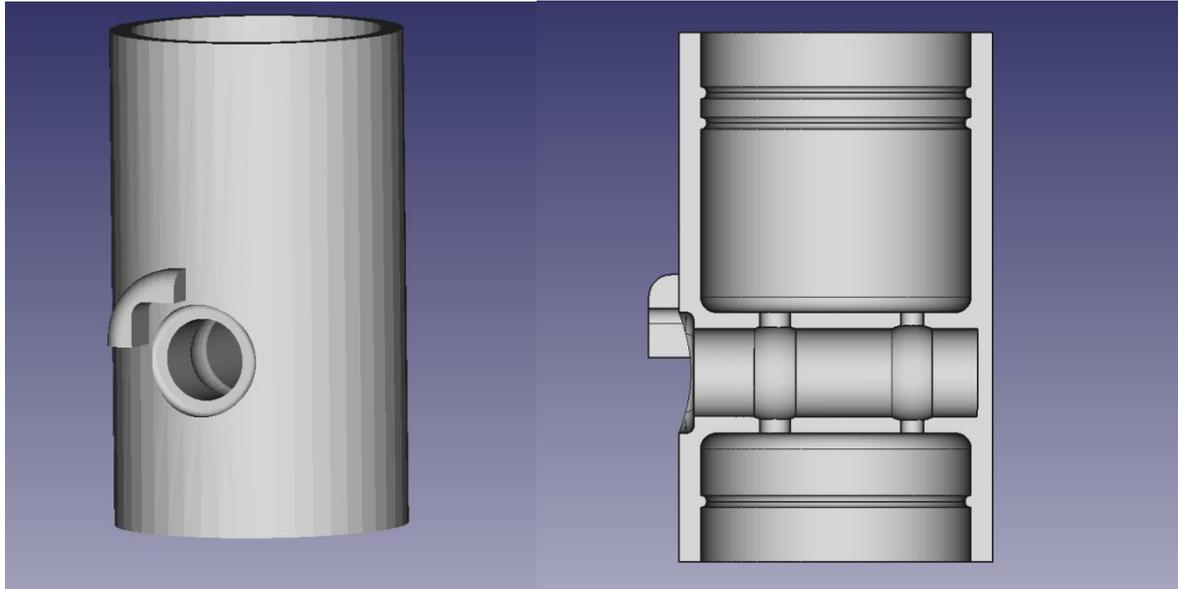
**Figura 4.28:** Simulazione FEA del comportamento differente se lo sforzo applicato è semplificato alle due direzioni verticali. La deformazione è molto accentuata per renderla visualizzabile

Il componente è sollecitato sempre a trazione e circa nella stessa posizione, ma essendo non in costante contatto con le sfere, come accadeva invece precedentemente, il comportamento in opera migliora. La quasi totalità delle fratture appare infatti a seguito di test di invecchiamento accelerato che consiste in una simulazione delle variazioni di temperatura stagionali (un giorno in incubatrice a circa 40°C seguito da uno in congelatore a temperatura sotto gli zero gradi celsius). Lo stress subito dall'accoppiamento tra due materiali diversi in reciproca espansione e contrazione termica risulta essere la problematica principale, risolvibile con questa semplice variazione di design.

#### 4.9 Raccordo in gomma

Un'altra via di studio percorsa consiste in una sostanziale modifica del prodotto. Questo perché, se il raccordo venisse prodotto in gomma, non sarebbero più richiesti i filetti dei contenitori, che dunque potrebbero avere una geometria molto più semplice, assimilabile ad un classico cilindro (leggermente conico, tenendo in considerazione l'angolo necessario all'estrazione dallo stampo). Percorrendo questa possibile soluzione, si potrebbe subito vedere che l'unico pezzo in comune con il precedente prodotto sarebbe il selettore, oltre il suo anello in gomma. Il raccordo deve essere disegnato prendendo come riferimento il selettore e i contenitori, che eventualmente possono essere gli stessi utilizzati in un altro prodotto che verrà citato nella prossima sezione (si veda Biopker). Gli alloggiamenti a forma di sfera sono stati modellati prendendo il precedente connettore come modello, ma in questo caso essi sono pensati principalmente per ottenere un corretto posizionamento del selettore. La gomma, infatti, avrà una deformabilità intrinseca molto più elevata e risulterebbe quasi superfluo l'inserimento degli alloggiamenti, per un semplice motivo di interferenze troppo elevate in loro assenza. Un prototipo è stato prodotto utilizzando una stampante 3D e un filamento elastomerico. L'oggetto così ottenuto non può simulare in modo completamente accurato le proprietà, in quanto i vari filamenti non presenteranno una coesione confrontabile con metodi di produzione differenti, ma è comunque utile per valutare se le interferenze sono sufficienti a poter garantire una certa ermeticità. Il raccordo è disegnato in modo da avere un lato, quello sul quale sarà inserito il contenitore pieno di formalina, più alto. Ciò serve a garantire che il contenitore non venga rimosso facilmente, in quanto gli operatori non dovrebbero rimuoverlo, ma anche ad evitare che esso possa rimuoversi accidentalmente, ad esempio se il contenitore cadesse. Considerando che nell'oggetto stampato 3D il selettore, diversamente da quando deve essere inserito nel raccordo di HDPE, si può inserire a mano, è evidente che le proprietà dell'elastomero lo rendono una scelta vantaggiosa, nonostante il corretto allineamento dei fori e il sistema di bloccaggio della rotazione sia più complesso. Questo richiede, infatti, una geometria estrusa oltre il profilo laterale del cilindro abbastanza spessa, per evitare che il

selettore pieghi la gomma e possa in questo modo ruotare oltre alle posizioni definite (**figura 4.29**). La parte superiore è più allungata perché al suo interno sarà inserito il contenitore pieno di formalina e quindi, non dovendo essere rimosso in opera è studiato per permettere un quasi completo inserimento del contenitore. La porzione inferiore invece è più corta in quanto qui andrà inserito il contenitore con il campione bioptico. Sono presenti dei semi-anelli interni per garantire la tenuta del sistema. Sulla superficie laterale esterna è presente una geometria estrusa pensata per impedire la libera rotazione del selettore che, una volta posizionato in modo da rendere il sistema aperto deve rimanere in posizione fino a completo passaggio del liquido tra i due contenitori.



*Figura 4.29: Raccordo Double pensato per essere prodotto in gomma.*



## 5. SEZIONE PROGETTUALE

### 5.1 Introduzione: la progettazione

Il design e la scelta del materiale sono i due requisiti imprescindibili per la produzione di un oggetto. La prima parte fondamentale è la scelta del materiale da utilizzare, partendo dalle proprietà fisiche, meccaniche e funzionali necessarie all'applicazione specifica. Lo step successivo è quello di definire tutti i diversi passaggi produttivi: la formatura primaria, i processi secondari, le rifiniture superficiali e eventuali unioni di diversi componenti in un solo prodotto finale. La scelta del processo primario è molto importante e dipende direttamente dalle proprietà richieste in opera, dalla geometria e infine dal numero di pezzi da produrre. È già stato esposto precedentemente, a titolo di esempio, la differenza sostanziale tra la produzione con stampante 3D e tramite iniezione in uno stampo dei contenitori per biopsie. Risulta evidente che la prima delle due non è in grado di fornire né le proprietà richieste né la quantità di componenti da produrre, risulta tuttavia molto utile nel caso della produzione di un singolo prototipo.

Le due principali tipologie di design sono quello originale e il redesign, cioè la modifica di un design preesistente per diversi motivi, che possono puntare a migliorare le performance del prodotto o di mantenerle invariate, tentando magari di ridurre il costo produttivo. Per poter scegliere il materiale di nostro interesse si deve partire dalla definizione dei vincoli da rispettare, delle variabili libere e degli obiettivi da raggiungere. Tramite i diagrammi di Ashby (16) si può agevolmente fare un primo screening sui materiali, individuando subito i possibili candidati. Il passaggio successivo crea una graduatoria finale, tenendo in conto il maggior numero di elementi possibili. Prima di eseguire la scelta finale è infatti necessario avere informazioni estese sulle proprietà del materiale e sulle eventuali debolezze dello stesso.

Nel caso particolare dei contenitori per biopsie si ha come vincolo principale l'inerzia chimica, in quanto questi componenti devono poter passare un tempo che vada fino ad oltre i 4 anni, periodo di tempo indicato sui prodotti, che garantisce che la formalina mantenga la sua proprietà di soluzione fissativa, in contatto con il fluido. Fattori che invece sono di interesse, come obiettivi da raggiungere, sono l'economicità e la buona processabilità. Tramite questi fattori è chiara la scelta già precedentemente applicata dalla azienda di utilizzare le materie plastiche più economiche in grado di soddisfare il vincolo, come il polipropilene e il polietilene ad alta densità. Si può ragionare su un eventuale redesign per rendere alcuni dei prodotti, pensati appunto per essere usa e getta e molto economici, e rendere alcuni componenti riutilizzabili. Ciò potrebbe essere ottenuto utilizzando dei contenitori in vetro, cosa che eliminerebbe la metà circa dei rifiuti totali. Bisogna però tenere in considerazione che questa alternativa più ecologica, seppur potrebbe risultare vantaggiosa economicamente, nonostante la differenza di prezzo e di produttività tra polimeri e vetro, sicuramente comporterà una grossa variazione riguardo alla fragilità. In uno scenario in cui molti campioni istologici sono trasportati allo stesso tempo tra vari luoghi è importante pensare ad accidentali cadute dei contenitori. Avere la coppa contenente il campione e la soluzione fissativa di vetro può risultare sconsigliato, specialmente valutando quante persone andrebbero in contatto con la formalina per uno sversamento su larga scala, in una area di passaggio come un corridoio, quindi più difficile da isolare.

È importante anche definire la gestione di eventuali criticità che potrebbero presentarsi, ad esempio problemi nella fornitura delle materie prime o nei processi. La precedente sezione si occupava appunto di andare a studiare nel dettaglio una problematica reale dovuta a problematiche produttive, che sono comunque del tutto normali se si pensa, ad esempio, alla progressiva usura degli stampi. L'analisi degli approvvigionamenti di materia prima non è di diretta competenza della Traces, in

quanto i componenti sono stampati ad iniezione da una azienda terza ma, trattandosi di commodities, non si dovrebbero riscontrare variazioni molto significative. La richiesta di mercato difficilmente varierà in modo repentino poiché, nonostante la formalina sia ormai ufficialmente inserita nella lista delle sostanze cancerogene, anche se si dovessero iniziare ad utilizzare sostanze chimiche diverse i risultati non sarebbero i medesimi. Attualmente la formalina è infatti la soluzione che fornisce i migliori risultati e, se anche dovesse essere trovata una nuova molecola in grado di svolgere la stessa funzione della formaldeide, i tempi per avere un completo passaggio a questa nuova molecola sarebbero comunque abbastanza lunghi e quindi si potrebbe gestire per tempo il passaggio. Ciò è dovuto al fatto che le analisi sono effettuate su tessuti, che hanno reagito con la formalina, da molti anni, e tutto questo progresso andrebbe sostanzialmente reso vano nel momento in cui si iniziasse ad utilizzare una diversa soluzione fissante. Una direzione in cui si può tentare di migliorare è il riciclaggio, ma ciò deve comunque sposare sia le richieste di mercato che le necessità economiche della azienda.

## 5.2 Materiali utilizzati

Uno dei materiali più utilizzati per produrre prototipi è il PLA, polimero dell'acido lattico, che è un poliestere termoplastico ottenuto tramite policondensazione con rilascio di acqua. La denominazione "acido polilattico" non è standard e può trarre in inganno, in quanto questo polimero non è un poliacido ma piuttosto un poliestere. Risulta essere una delle bioplastiche più utilizzate nel mondo, nonostante non faccia parte del gruppo delle commodities, ed è il materiale più diffuso per la produzione dei filamenti necessari nelle tecniche di stampa 3D. Il monomero è molto comune in quanto parte fondamentale del ciclo energetico glicolitico. Originariamente l'acido lattico commerciale era ricavato dalla fermentazione di zuccheri utilizzando batteri, ma questa procedura crea problemi di tossicità con il progredire della reazione e necessita di purificazione. Si sono sviluppati dunque anche metodi di sintesi che possono essere suddivisi in tre diverse categorie. Due tecniche utilizzano come primo passaggio l'idrolisi con acido solforico (di lattonitrile in un caso e acrilonitrile nell'altro) per ottenere LA crudo, che deve essere esterificato con etanolo e raffinato. Il terzo metodo è meno utilizzato, a causa del costo elevato delle materie prime, e sfrutta la clorurazione e l'idrolisi dell'acido propionico per ottenere l'acido lattico crudo (17).

Poiché il monomero presenta una chiralità si possono produrre diverse tipologie di PLA, completamente levogiri, completamente destrogiri o che comprendono entrambi i monomeri. Sono utilizzate tre metodi per produrre macromolecole di acido lattico: policondensazione diretta, condensazione tramite deidratazione azeotropica e polimerizzazione per apertura d'anello del lattide.

La tecnica di policondensazione è economica ma non permette di ottenere catene sufficientemente lunghe, rendendo necessario un processo di accoppiamento con agenti accoppianti e coadiuvanti di esterificazione. Questi, specialmente se il polimero è pensato per applicazioni medicali, devono essere rimosse tramite l'utilizzo di trifosgene, che aumenta i costi di processo.

Il processo di deidratazione azeotropica permette di evitare l'utilizzo di coadiuvanti ma necessita di utilizzare, oltre al catalizzatore, di biacidi e glicoli come solventi. Il processo prevede una distillazione a pressione ridotta per rimuovere l'acqua dall'acido lattico, al quale segue una reazione con difenil etere. I test su diversi catalizzatori hanno dimostrato che i migliori risultati si ottengono con composti dello stagno. La rimozione del catalizzatore è possibile, anche in grandi quantità e senza degradare il polimero, ma le porzioni rimanenti, essendo tossiche e non biodegradabili, rendono polimeri ottenuti con questa tecnica non utilizzabili per scopi medicali.

L'apertura d'anello di lattide, che per via della chiralità dell'acido lattico può esistere in tre configurazioni steriche, è la terza tecnica di polimerizzazione. Esistono varie soluzioni industriali per

la produzione di questo composto organico ma prevedono sempre la condensazione dell'acido lattico e la purificazione, che consiste nel rimuovere acqua, acido mesolattico e oligomeri. Il passaggio successivo all'ottenimento di lattidi ad alta purezza è la polimerizzazione per apertura di anello che può avvenire in svariate condizioni, utilizzando iniziatori o il metodo di coordinazione. I risultati con maggiore purezza sono ottenuti tramite il meccanismo di coordinazione con composti dello stagno, alcossidi di alluminio o composti delle terre rare. Sono promettenti, anche se non si hanno al momento molti studi al riguardo, le reazioni enzimatiche, che sono più green, efficienti, economici e presentano elevata specificità.

Il PLA è molto utilizzato per produrre filamenti per la stampa 3D, tanto che è il filamento standard per molte strumentazioni di 3D printing estrusivo, in quanto è utilizzabile a basse temperature e non richiede il riscaldamento del letto di stampa.

### 5.3 Design di adattamento e varianti

#### 5.3.1 Biopker

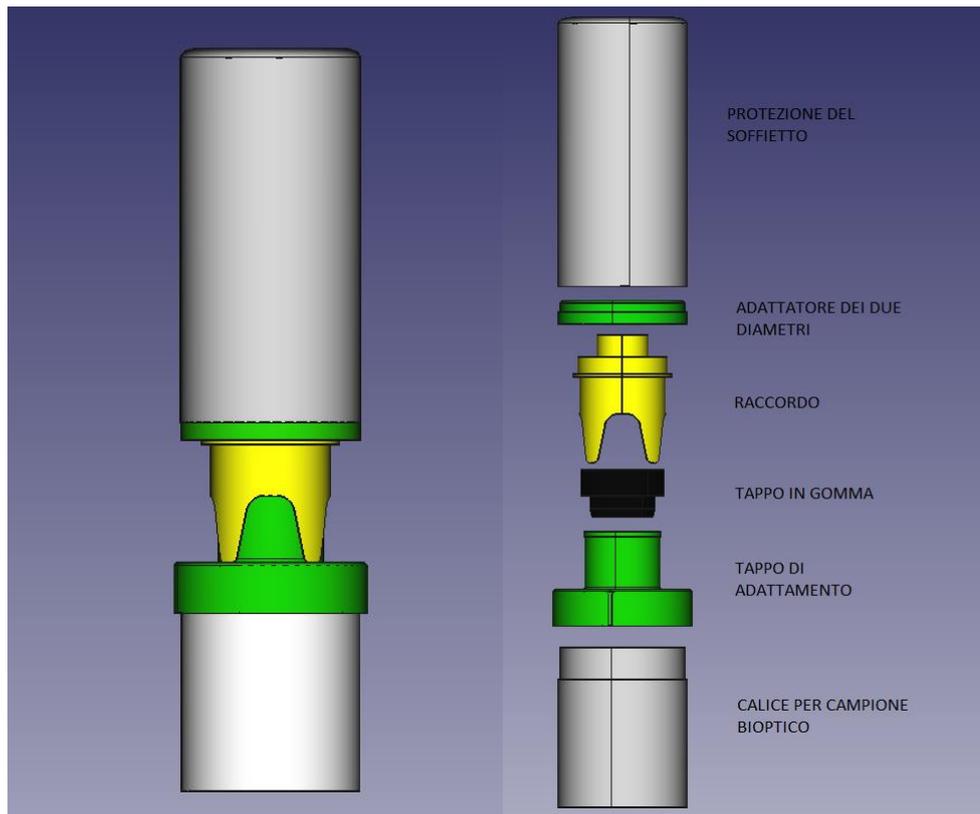


**Figura 5.1:** Contenitore Biopker con indicati i vari componenti costitutivi

Il Biopker, **figura 5.1**, è un contenitore a sistema chiuso per biopsie contenente 30 ml di formalina in un contenitore a soffiutto. Questo è avvitato su un raccordo che presenta un perforatore chiuso da un piccolo tappo in gomma. Il sistema è completato da una coppa, nella quale inserire il campione, chiusa da un tappo elastomerico. Quando la parte superiore viene inserita in quella inferiore, dove è già stata inserita la biopsia, il foratore connette i due contenitori attraverso la gomma, e il tappo che precedentemente lo teneva chiuso ora garantirà l'ermeticità, rimanendo in contatto con entrambi i solidi separati. Per far scendere la formalina e fissare il campione, infine, basta applicare una leggera pressione alla pompetta ripetendo l'operazione, finché la soluzione non sarà completamente rilasciata. I componenti che definiscono il costo finale del prodotto sono il tappo in elastomero, per la materia prima meno economica dei polimeri del gruppo delle commodities, e il raccordo, che presenta dei dettagli che rendono il processo di stampo a iniezione complesso. La presenza di una filettatura interna, infatti, rende necessario un maschio filettato che ruoti per permettere l'estrazione del componente dallo stampo. In aggiunta il foratore, costituito da un cilindro cavo appuntito, è un altro punto critico del processo produttivo per il suo diametro interno molto fine. Volendo produrre un contenitore con lo stesso principio, ma dal volume di formalina di 140 ml, si è valutato se fosse possibile utilizzare i due componenti più costosi senza attuare modifiche su di essi.

### *5.3.2 Idea iniziale per mantenere alcuni componenti*

Per ottenere il prodotto ad incrementata capacità mantenendo il maggior numero di componenti preesistenti, comprendenti anche dei contenitori polimerici per i campioni, è stato necessario progettare tre componenti, da produrre tramite stampaggio a iniezione, e un ulteriore quarto pezzo, cioè il nuovo soffiutto, prodotto con la tecnica di extrusion blow moulding. I tre componenti da progettare servono essenzialmente per creare le interconnessioni tra i vari componenti precedenti. Il tappo che deve avvitarsi sul contenitore necessita di una geometria che permetta l'ermeticità, per quando la formalina sarà completamente sversata dal soffiutto. Questo tappo deve inoltre poter alloggiare il precedente tappo in elastomero, ad una altezza tale che il precedente raccordo possa piantarsi liberamente. La configurazione precedente del raccordo permetteva che le alette, la cui funzione è quella di evitare che il componente superiore venga posizionato in maniera scorretta, rimanessero ai lati del contenitore per il campione, ma in questo caso ciò non è più possibile, come visibile nella **figura 5.2**. In essa, specialmente nella prima immagine, è possibile apprezzare che le alette del raccordo rimangono al di sopra del tappo di adattamento.

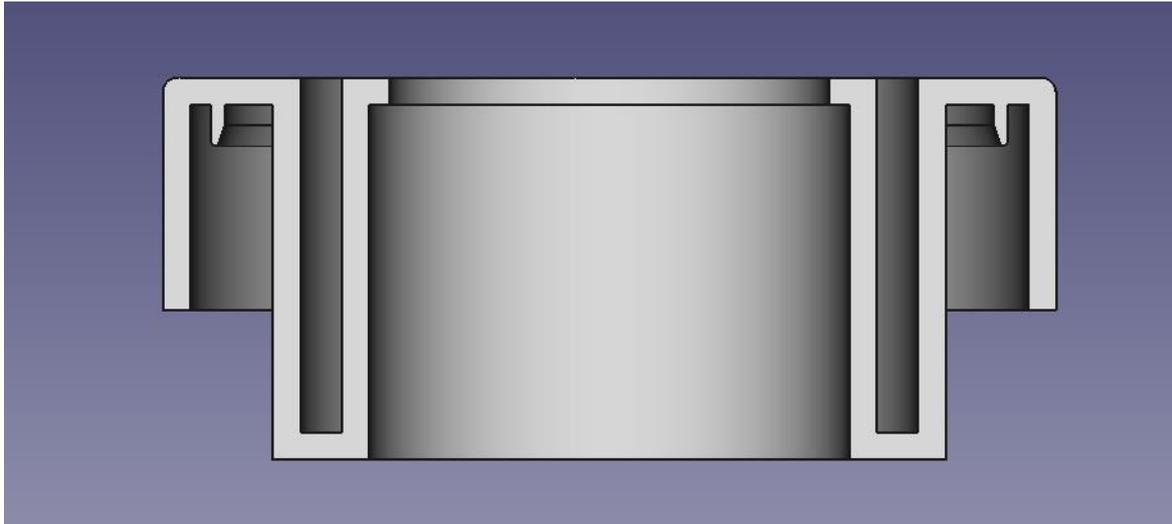


**Figura 5.2:** Sistema assemblato ed esploso con i vari elementi costitutivi. I due componenti verdi e la protezione del soffietto sono quelli progettati e gli altri sono preesistenti

Il secondo componente serve ad adattare il vecchio raccordo nella porzione superiore al nuovo diametro della copertura protettiva esterna. Questa, che costituisce la terza parte da progettare per la produzione a iniezione, serve a evitare che il soffietto venga sollecitato prima di essere correttamente inserito nell'insieme inferiore di componenti del sistema. Il tappo protettivo è stato pensato per non costituire un ingombro laterale superiore rispetto al contenitore inferiore e dunque, lasciando uno spazio minimo di gioco tra esso e il diametro massimo del soffietto, si avranno i vincoli di produzione del soffietto. Tramite essi è stato possibile valutare l'altezza totale richiesta dal tappo protettivo, e si è quindi potuto procedere con una stampa 3D in PLA per valutare il prodotto nella sua interezza. Il problema evidente che si riscontra è l'ingombro verticale troppo elevato, con conseguenti costi incrementati specialmente nelle spedizioni. Sono state quindi vagliate altre soluzioni per valutare quale fosse la più consona.

### 5.3.3 Design alternativo mantenendo componenti preesistenti

La prima opzione per ridurre l'altezza del sistema nella sua completezza è quella di modificare il tappo di connessione. Le alette del raccordo potrebbero far scendere di circa 2 cm il prodotto assemblato, se il tappo prevedesse una cavità in cui farle alloggiare. Il design deve comunque mantenere l'ermeticità e il tappo in gomma centrale: ciò potrebbe comportare un certo infragilimento della struttura che deve sopportare tutti gli sforzi nella ridotta sezione centrale quando si applica la pressione al soffietto (**figura 5.3**).

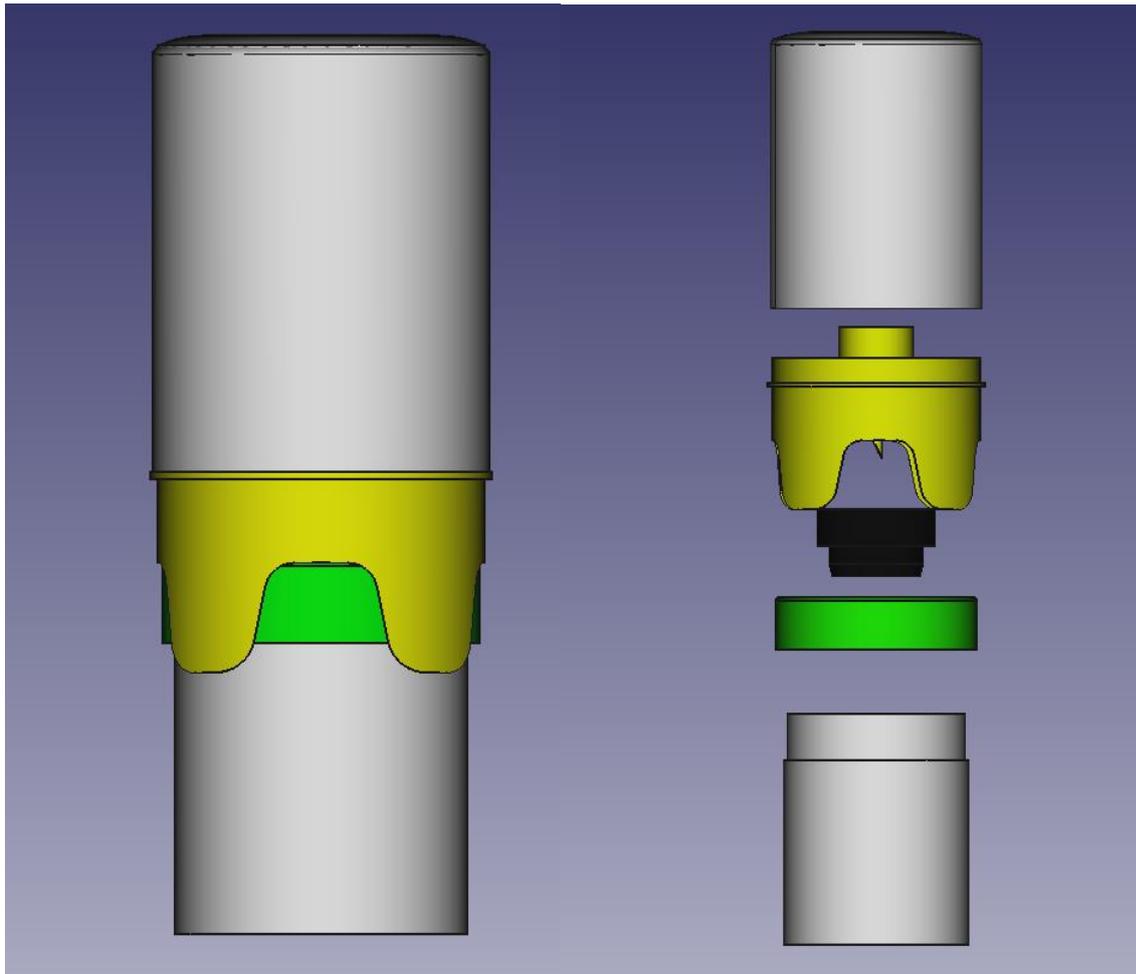


*Figura 5.3: idea di design del tappo per ovviare al problema della altezza eccessiva del prodotto. Il canale serve come alloggiamento per le alette che potranno dunque scendere al di sotto del piano orizzontale del tappo*

Ciò può essere risolto con delle strutture di supporto che, però, renderebbero più difficoltoso il corretto inserimento della metà superiore. Un sistema con questa geometria risulta essere complesso da stampare a iniezione, e risulta creare un ingombro nella coppa per il campione biotico che in generale sarebbe meglio evitare, anche per un motivo di volume totale disponibile per biopsia e soluzione fissativa. In aggiunta alle altre problematiche, questa dispendiosa modifica comporterebbe un minimo vantaggio sulla altezza definitiva. Per questi motivi, è stato necessario valutare alternative più vantaggiose.

#### *5.3.4 Design completamente modificato*

La soluzione più efficace per ottenere un abbassamento sostanziale del prodotto nella configurazione totalmente assemblata è quella di produrre un nuovo raccordo che, essendo più largo, possa assumere la configurazione identica a quella prevista nella versione da 30ml. Questa strategia richiede un grande investimento iniziale, in quanto lo stampo più costoso è appunto quello del raccordo, come già spiegato precedentemente. È oltretutto richiesto un nuovo tappo in gomma delle dimensioni opportune a garantire l'ermeticità del sistema. Questo eventualmente può essere evitato, producendo un tappo di materiale polimerico, non elastomerico, che funga da adattatore tra il contenitore per la biopsia e il tappo preesistente (**figura 5.4**).



**Figura 5.4:** Soluzione con riutilizzo del tappo elastomerico preesistente. La modifica del raccordo (componente giallo) è semplicemente radiale, le altre componenti geometriche non sono variate (il filetto per avvitarre il soffietto e la punta per forare la gomma non devono essere modificate)

L'analisi dei costi non è decisamente a favore di una delle due parti, poiché entrambe prevedono la creazione di un nuovo stampo aggiuntivo, in un caso di iniezione di un semplice polimero che potrebbe verosimilmente essere l'HDPE e, nell'altro caso, di un elastomero per produrre il nuovo tappo. Bisognerebbe valutare se la geometria del tappo preesistente in gomma può essere adottata su un oggetto dalle dimensioni maggiori senza variazione di comportamento. Ciò non è direttamente valutabile da un oggetto prodotto tramite stampante 3D, in quanto bisogna valutare se il tappo mantiene l'ermeticità dopo che il foratore connette la coppa e il soffietto contenete formalina. La problematicità appunto presente nel caso del prototipo ottenuto con 3D printing è la struttura stessa dell'oggetto, che sarà costituito da filamenti sovrapposti che non hanno una coesione tale da rendere il materiale isotropico, come invece sarebbe la gomma prodotta in uno stampo. La principale problematica di questa strategia è, appunto, la quasi totale assenza di componenti già prodotti utilizzabili e questa, unita al costo molto elevato dello stampo a iniezione del raccordo, fa presupporre che il progetto non abbia sufficienti punti a favore per essere indagato ulteriormente.

### *5.3.5 Design alternativo sfruttando le proprietà degli elastomeri*

Avendo la possibilità di ottenere in modo molto semplice ed economico manufatti stampati 3D con filamento elastomerico, è stato valutato un design con un raccordo in gomma assimilabile al Double, precedentemente discusso. Questa soluzione presenta il grande vantaggio di ridurre notevolmente il numero di pezzi necessari, ed inoltre permette l'utilizzo di due contenitori identici per le due camere separate, sfruttando semplicemente l'ermeticità della deformazione della gomma accuratamente dimensionata per permettere un certo grado di interferenza. Il design è pensato con un selettore contenete una sola semisfera di ampie dimensioni, in quanto si vuole avere una interferenza di grande entità per evitare sversamenti di formalina quando il rubinetto è chiuso. Il sistema testato tramite il raccordo prodotto con la stampa 3D non presenta evidenti problematiche di tenuta tra le due camere.

### *5.3.6 Lo sviluppo di un contenitore da 140 ml*

Attualmente (nel 2021) la Traces srl produce molti contenitori per biopsie di diversi volumi contenenti la soluzione di formaldeide al 4%. Tuttavia, nessun contenitore rientra nella fascia tra i 60ml e i 250ml. Questa rappresenta una opportunità per testare nuove soluzioni alternative, una perfetta occasione per coniugare esigenze della azienda e di apprendimento nel mondo della progettazione. Come già anticipato nella introduzione della tesi verranno indagate le tre tipologie di progettazione (innovativa, di adattamento e variante). Il punto di partenza per ciascuno dei seguenti design può variare, in alcuni casi tentando di creare un sistema completamente nuovo e in altri di adattare il massimo numero di componenti preesistenti. Per questo motivo sono riportati anche i design fallaci, poiché essi fanno parte del processo creativo che, tramite modifiche successive, può cercare di rifinire l'idea di partenza fino a renderla un oggetto commercializzabile.

### *5.3.7 Tappo per due contenitori da 60 ml*

Il primo design è definibile come di adattamento in quanto punta a unire oggetti già prodotti dalla azienda o acquistabili per ottenere una nuova applicazione. Il SecurBiop da 60 ml è uno dei prodotti della gamma di contenitori sicuri, **figura 5.5**.



*Figura 5.5: SecurBiop da 60 ml. Si può notare il tappo preriempito (componente verde) e l'anello protettivo che impedisce il rilascio indesiderato*

La fuoriuscita della formalina avviene tramite la foratura della pellicola di alluminio presente al fondo del contenitore preriempito che costituisce la metà superiore del sistema. Il componente atto a forare la membrana è rimuovibile, in modo da rendere più agevole sia il deposito che la successiva estrazione del campione istologico dalla coppa. Per evitare che lo strato di alluminio venga intaccato preventivamente, viene inserito un anello di protezione, il cui scopo è quello di tenere distanziati l'alloggiamento del foratore nella coppa e il contenitore pieno di formalina al di sopra di esso. L'operatore dovrà quindi inserire prima il campione, successivamente posizionare correttamente il foratore, con la punta verso l'alto, rimuovere l'anello protettivo del contenitore, e avvitarlo sulla coppa completamente. L'ermeticità del sistema è garantita in due modalità diverse, in funzione della integrità o meno della membrana di alluminio. Il contenitore è prodotto tramite stampaggio a iniezione di un polipropilene. Esso viene riempito, sotto cappa di aspirazione, con la soluzione di formaldeide al 4%, ed il contenitore viene sigillato saldando su di esso la membrana tramite l'applicazione di calore per un tempo sufficiente.

L'idea è quella di sfruttare lo stesso contenitore accoppiandolo ad una coppa disponibile sul mercato che già viene acquistata per un'altra linea produttiva. Il design di questo tappo deve poter garantire l'ermeticità su tre differenti accoppiamenti, con i due contenitori di formalina e con la coppa per il campione. La parte inferiore è progettata per garantire l'ermeticità tramite l'interferenza della linguetta posta sulla superficie di contatto tra i due componenti. L'idea è appunto quella di ottenere la proprietà desiderata tramite l'accoppiamento di due oggetti costituiti da polimeri diversi, similmente a come succede con il raccordo del Double. In questa particolare applicazione è possibile pensare a dei foratori incorporati nel nuovo oggetto, in quanto essi non inficiano sull'inserimento del campione nella coppa sottostante. L'ermeticità del sistema nella configurazione finale è garantita dagli anelli di

gomma esattamente come già avviene nel prodotto originale. Tuttavia, bisogna procedere con una sostanziale modifica, in quanto questo prodotto prevede l'avvitamento di due contenitori pieni di formalina diversi; questo comporta l'inevitabile richiesta che entrambi gli accoppiamenti, tra uno dei due contenitori e il tappo, debbano impedire il contatto con il liquido fissativo e i suoi vapori. Per poter fare ciò si può utilizzare un espediente presente nel contenitore delle grandi dimensioni (**figura 5.6**).



*Figura 5.6: Vista frontale e in sezione del tappo per due contenitori da 60 ml. Si possono notare le geometrie adibite alla foratura della membrana*

Il contenitore SecurBiop 900 ml/1200 ml/ 2000 ml (**figura 5.7**) è attualmente il contenitore sicuro per biopsie contenente il maggior volume di formalina prodotto dalla Traces. Esso ha un funzionamento assimilabile a quello del SecurBiop da 60 ml, ma la membrana in questo caso è multistrato, per poter garantire che la superficie maggiore e il grande volume di fluido non provochino la sua accidentale rottura prima che il sistema debba rilasciare la soluzione. Come forma di sicurezza aggiuntiva è indicato che il corretto modo per conservare il sistema prima del suo utilizzo è con la membrana in cima, in modo che il peso gravi su di essa solamente nel momento in cui sarà forata. La peculiarità del sistema, oltre alle sue grandi dimensioni, è che l'anello, che fornisce il distanziamento di sicurezza tra la membrana e i perforatori, è progettato per essere rimosso quando il sistema è già avvitato e garantisce la tenuta. Tramite questo espediente, la tenuta con l'anello di gomma è garantita prima ancora che la membrana sia forata, e ciò è esattamente quello che serve per rendere sicuro il nuovo sistema di rilascio.



*Figura 5.7: SecurBiop da 2000 ml. Si può notare la geometria peculiare dell'anello protettivo che presenta un taglio e due alette per agevolare il processo di rimozione*

L'ultimo fattore da tenere in considerazione è l'avvitamento all'interno dei due cilindri cavi, che influenza in modo diretto il design dei foratori che devono essere incorporati al loro interno. Bisogna infatti definire la posizione e la loro geometria in modo che forino la membrana agevolmente, che non siano troppo vicine quando l'anello di sicurezza è ancora presente e soprattutto che il contenitore non faccia un giro completo da quando inizia a strappare la membrana. Questa ultima condizione è particolarmente importante in quanto, se il contenitore dovesse compiere una intera rotazione dal punto di partenza, allora si avrebbe la completa separazione tra la parte saldata e quella interna della membrana, con conseguente caduta di pezzetti di alluminio all'interno del calice per il campione. Ciò è assolutamente da evitare in un prodotto definitivo, e rende consigliabile dei test sulla geometria tramite prototipi, in modo da avere la conferma che il design è stato eseguito correttamente, prima di procedere con altre fasi della progettazione. Questo design ha come particolari vantaggi il riutilizzo di attuali componenti e ottenere le due ermeticità superiori con metodologie già ampiamente testate direttamente dalla azienda. Un altro punto a favore è la versatilità di riempimenti, poiché modificando preventivamente la quantità di liquido in ciascun contenitore si potrebbero facilmente ottenere una qualsiasi quantità di formalina compresa tra i 70 ml e i 120 ml. I punti invece sfavorevoli riguardano la tenuta inferiore, che deve essere accuratamente studiata per garantire che i vapori non possano fuoriuscire anche se non è presente alcun O-ring, il fatto che il volume di 120 ml sia un po' troppo spostato verso la parte bassa della fascia sguarnita di contenitori (da 60 ml a 250 ml come già precedentemente esposto) e il design non così semplice da ottenere con uno stampaggio a iniezione.

Si potrebbe optare per un design che permetta di integrare tre contenitori da 60 ml, ma in questo modo si otterrebbe un prodotto finale molto ingombrante e potenzialmente scomodo da utilizzare per l'ingombro dato dai due contenitori che rendono poco agevole l'azione di avvitamento del terzo.

Le analisi sulla produzione tramite injection moulding non mettono in luce criticità intrinseche della geometria, a patto che siano assenti spigoli non raccordati, ma ciò non è sufficiente a definire se il sistema sia semplice da produrre. Infatti, la caratteristica imprescindibile e complessa è la presenza di fori passanti, e la loro sovrapposizione con i foratori integrati nella struttura. I foratori sarebbero tuttavia più complessi da ottenere dal lato opposto; con il design esposto, invece, è possibile pensare che il foratore si trovi sulla linea di divisione dello stampo, che dunque non potrà essere giacente sullo stesso piano, per evitare che siano necessari multipli componenti mobili.

### *5.3.8 Raccordo in gomma e foratore del K40*

Un'altra soluzione molto semplice per creare un nuovo prodotto può essere indagata utilizzando gli elastomeri per realizzare il componente che connette i due contenitori. Il vantaggio principale che questo materiale apporterebbe al sistema è la possibilità di avere ermeticità senza dover ricorrere alla presenza di O-ring, che infatti possono essere direttamente parte integrante del pezzo. Ciò permette oltretutto di produrre dei contenitori che non necessitano della presenza di filetti, semplificando ulteriormente l'oggetto finale. Lo svantaggio di questa soluzione è che, per garantire una ermeticità sufficiente, si avranno interferenze tra la gomma e entrambi i contenitori, che possono rendere un po' più laborioso l'inserimento degli ultimi. Il design del raccordo in gomma è pensato per essere una versione leggermente più grande in dimensioni rispetto il K40, il più recente prodotto immesso sul mercato dalla azienda.

Il K40 (**figura 5.8**) è un contenitore per campioni biotici a rilascio sicuro di formalina costituito da un contenitore preriempito in polipropilene, al quale è saldata una membrana di alluminio, un foratore costituito da due cilindri appuntiti e un contenitore per il campione biotico, in polipropilene trasparente. Diversamente da altri contenitori il K40 non prevede la presenza di filetti, invece l'ermeticità, come in altri prodotti precedenti, è garantita da un O-ring elastomerico. Per evitare che l'assenza della filettatura comporti problemi di fissaggio, sono stati aggiunte delle alette sul contenitore che, ruotando, si andranno a incastrare in due supporti presenti nella parte superiore del contenitore trasparente. Il funzionamento del sistema è molto simile al SecurBiop da 60 ml precedentemente esposto, ma la sostanziale differenza nella configurazione dei foratori lo rende applicabile a una configurazione che possa aggiungere una ulteriore qualità, quella di rendere molto più difficile che il campione vada accidentalmente a posizionarsi nel contenitore superiore, rendendo in qualche modo l'operazione successiva di recupero dello stesso più laborioso per gli operatori istologici.



*Figura 5.8: contenitore K40 con foratore inserito nel tappo preriempito e coppa per campione trasparente separata*

L'applicazione di un foratore che prende spunto da quello del K40, accuratamente dimensionato per accoppiarlo ai fori progettati nel raccordo in gomma, può essere funzionale alla progettazione del nuovo prodotto. La sola qualità che manca al sistema è quella di garantire che la soluzione fissativa rimanga nel contenitore inferiore, per una ottimale azione sul campione. Il sistema risulta comunque molto semplice, e ha come svantaggio solamente che il foratore deve essere necessariamente un oggetto separato per poter agevolmente forare la membrana e che, in generale, un raccordo elastomerico avrà un prezzo superiore ad un semplice raccordo polimerico, utilizzato ad esempio nel SecurBiop Double.

### *5.3.9 Raccordo con filettature e foratore incorporato*

Una alternativa percorribile al design precedentemente esposto può partire dal voler abbassare il costo finale evitando di produrre un grosso componente in gomma. Il raccordo centrale, se fosse prodotto in un polimero rigido, potrebbe costituire un componente unico già fornito di foratore. Si potrebbe inoltre optare per una eventuale ermeticità semplicemente fornita da due polimeri differenti, esattamente come nel caso del SecurBiop Double (anche se in questo caso sarebbero necessariamente due accoppiamenti con filettatura). Il contenitore pieno di formalina deve dunque, in questo particolare prodotto, presentare sia una filettatura esterna che una membrana saldata. Un tale sistema potrebbe essere adattato ad un riutilizzo, fornendo il contenitore sottostante di vetro, quindi lavabile e rendendo disponibili sul mercato il contenitore pieno di formalina sigillato singolarmente. Ciò però risulta scomodo per i clienti che devono provvedere al lavaggio sotto cappa di aspirazione del contenitore e anche del raccordo in cui inevitabilmente potrebbero rimanere tracce di formalina. Inoltre, è sempre presente la criticità intrinseca del contenitore di vetro. Pensare di rendere solo riutilizzabile il raccordo è molto riduttivo e aggiunge solamente la problematica di un componente da lavare per gli operatori, senza fornire un apporto ecologico importante. Per evitare che l'ermeticità fornita dai due materiali diversi non sia sufficiente, il design ottimale prevede il possibile inserimento degli O-ring su entrambi i contenitori con una minima modifica e dunque bisogna prevedere di avere

lo spazio sufficiente su entrambi i lati nel caso questa modifica si rivelasse necessaria dopo i test sui prototipi.

Con questo design si può inoltre aggiungere una proprietà aggiungendo un cilindro cavo anche sul lato del campione. Questo canale rende impossibile il reflusso totale della soluzione nel contenitore superiore, anche nel caso in cui il sistema venga erroneamente conservato capovolto. Ciò risulta utile ma non indispensabile, in quanto il target dimensionale di circa 140 ml significa che il campione biotico sarà sufficientemente voluminoso da non poter passare per il cilindro che collega i due diversi contenitori. Per quanto riguarda il reflusso, è invece sufficiente che il contenitore sia posizionato in modo corretto, cosa che dipende unicamente dall'operatore.

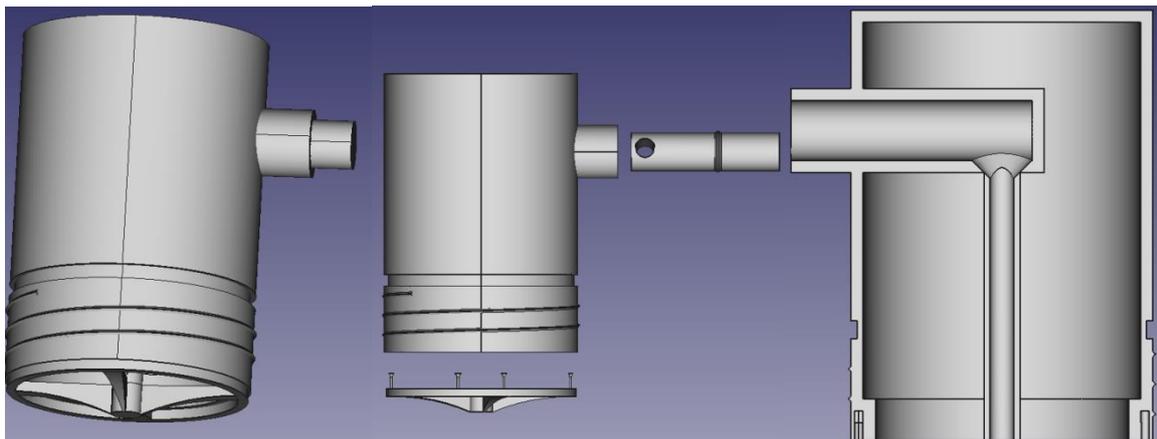
## *5.4 Design innovativi*

In questa sottosezione conclusiva verranno esposti alcuni possibili design alternativi sviluppati autonomamente, spiegando il processo creativo alla base, ed esponendo le criticità riscontrate. In particolare, verrà esposto come esse sono state risolte e saranno definiti i criteri per valutare le nuove progettazioni in modo che siano comunque applicabili e non troppo complesse. In ogni diverso design verrà esposta la tecnica produttiva scelta e i materiali utilizzabili, in gran misura influenzati dalle tecnologie già utilizzate. Questo è dovuto alla decisione di svolgere uno studio quanto più realistico possibile per le possibilità dell'azienda e non puramente teorico. Ciò, oltre influenzare la scelta della tecnica di stampaggio a iniezione rende anche indispensabile una certa attenzione alla presenza di eventuali soluzioni già brevettate.

### *5.4.1 Tappo con caduta sferetta e con caduta conetto*

La prima idea consiste semplicemente in una diversa modalità in cui si ottiene la foratura della membrana in alluminio. La maggior parte dei prodotti attuali presentano una membrana, quindi ho considerato che fosse più facile inserire un nuovo prodotto che mantenga dei processi simili nella catena di produzione. Inoltre, questa soluzione garantisce una sicura ermeticità già sperimentata e che non dipende in alcun modo da caratteristiche più complesse della geometria del pezzo. Mettendo insieme questa condizione di partenza e con l'informazione, già precedentemente accennata, che alcuni clienti sarebbero interessati a un contenitore azionato tramite un pistone orizzontale, la prima soluzione sviluppata consiste nel progettare un sistema di cilindri contenente una sferetta. Questa dovrebbe fungere da foratore quando il pistone orizzontale, che nella configurazione di partenza sporge esternamente nella parte superiore del contenitore preriempito, viene spinto in avanti. Questa spinta orizzontale fa allineare l'alloggiamento della sfera, parte integrante del pistone, con il cilindro centrale che direziona la caduta della sferetta. Qui sorge la prima problematica che rende obbligatorio un ulteriore componente, non si può pensare di lasciare che la sferetta vada a finire direttamente in contatto con il campione. Ciò può essere risolto con un componente che blocchi la caduta dopo che la membrana è stata forata. Ci sono diverse possibili configurazioni che possono funzionare ma, tra di esse, è importante esporne una che potrebbe presentare una configurazione non utilizzabile, in quanto ciò introduce la principale problematica nella finalizzazione di un nuovo prodotto. Alcune soluzioni non possono infatti essere applicate al nostro sistema perché sono brevettate da dei competitor. Per evitare di dover eseguire delle modifiche successive al modello, è quindi consigliabile evitare che la soluzione alla pallina che cade nel contenitore inferiore venga eseguita con un componente assimilabile a un setaccio, che è appunto la parte coperta dal brevetto. Le possibilità rimanenti sono due, ma si basano sullo stesso principio. L'idea è quella di creare la parte finale del cilindro di guida per la sferetta, che in questo caso avrà la base inferiore piena, bloccando in questo modo la sferetta dal cadere nel contenitore. Questo componente aggiuntivo può appunto essere disegnato in due modi

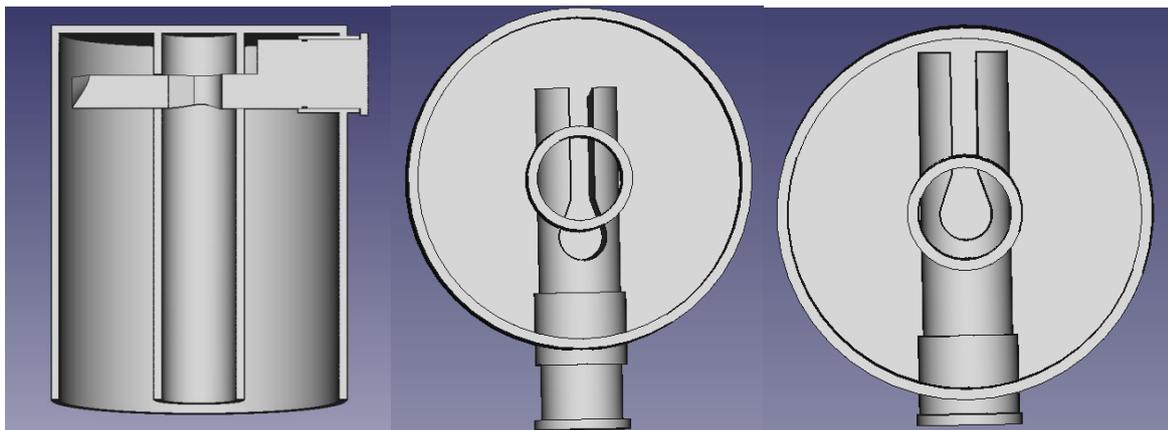
diversi, come una parte inseribile nel contenitore per il campione bioptico, quindi aggiungendo il passaggio di inserimento di quest'ultimo per gli operatori, oppure in modo che possa essere inserito alla fine della linea di produzione. Questa seconda soluzione aumenta il lavoro della linea produttiva, ma rende più agevole il lavoro dei clienti, che non dovranno nemmeno procedere alla rimozione del componente insieme alla sferetta quando recupereranno il campione. In aggiunta, tramite questa strada si può ottenere un prodotto che sarà più protetto alle rotture accidentali della membrana, ad esempio durante il trasporto, e renderà impossibile che la dimenticanza di inserire il componente faccia cadere la sferetta nel contenitore. La configurazione scartata ha infatti la problematicità che un errore compiuto nell'utilizzo non può essere risolto. Ad esempio, se si dovesse posizionare erroneamente il foratore del contenitore Securbiop da 60 ml ciò non porterebbe ad alcun problema diverso da una lieve perdita di tempo, in quanto la membrana non sarebbe forata e l'operatore potrebbe tranquillamente aprire nuovamente il contenitore e risolvere così l'errore. Nel caso della sferetta con il componente stopper da inserire invece, nel caso l'operatore dimentichi il passaggio, non ci sarebbe più alcun modo di risolvere il problema, in quanto la sferetta cadrebbe nel contenitore andando ad essere non rimuovibile, se non sotto cappa (**figura 5.9**). La sferetta andrà inserita nel foro del selettore che, quando spinto in avanti andrà a farla cadere nel cilindro forato verticale. Il componente inferiore è atto a impedire che la pallina cada nella coppa con il campione bioptico e deve essere avvitata dopo la saldatura della membrana di alluminio.



**Figura 5.9:** *Contenitore caduta sferetta assemblato, esploso e sezione del tappo*

Dunque, si può realizzare che è più funzionale avere un sistema che blocchi la caduta direttamente nel contenitore superiore, in prossimità della membrana che, comunque, deve essere forata nella medesima modalità. Ciò risulta molto complicato, se non impossibile, da ottenere con una sferetta. Per questo motivo, il naturale sviluppo della precedente idea ha portato ad abbandonare l'idea di utilizzare una sferetta, optando per l'utilizzo di una geometria simile a un conetto, o semplicemente una vite oppure un bullone. Questo potrebbe facilmente venir bloccato nella parte inferiore della guida, avendo la testa più larga della parte che andrebbe a forare la membrana. A questo punto si arriva alla fase di definizione dei materiali necessari: il contenitore deve essere di un polimero su cui sia agevole saldare la membrana; per comodità, questo viene mantenuto sulla selezione dei precedenti contenitori aventi la stessa proprietà, cioè viene selezionato il polipropilene. Il contenitore sottostante deve poter mantenere una ermeticità sufficiente quando accoppiato con quello pieno di formalina, per quando il sistema sarà in opera. Questo potrebbe essere ottenuto con un polietilene ad alta densità, che tuttavia non può presentare la trasparenza sufficiente per la applicazione del campione nel contenitore. Questo spinge a scegliere nuovamente il polipropilene, e costringe quindi ad inserire un alloggiamento per O-ring nel design del contenitore superiore (**figura 5.10**).

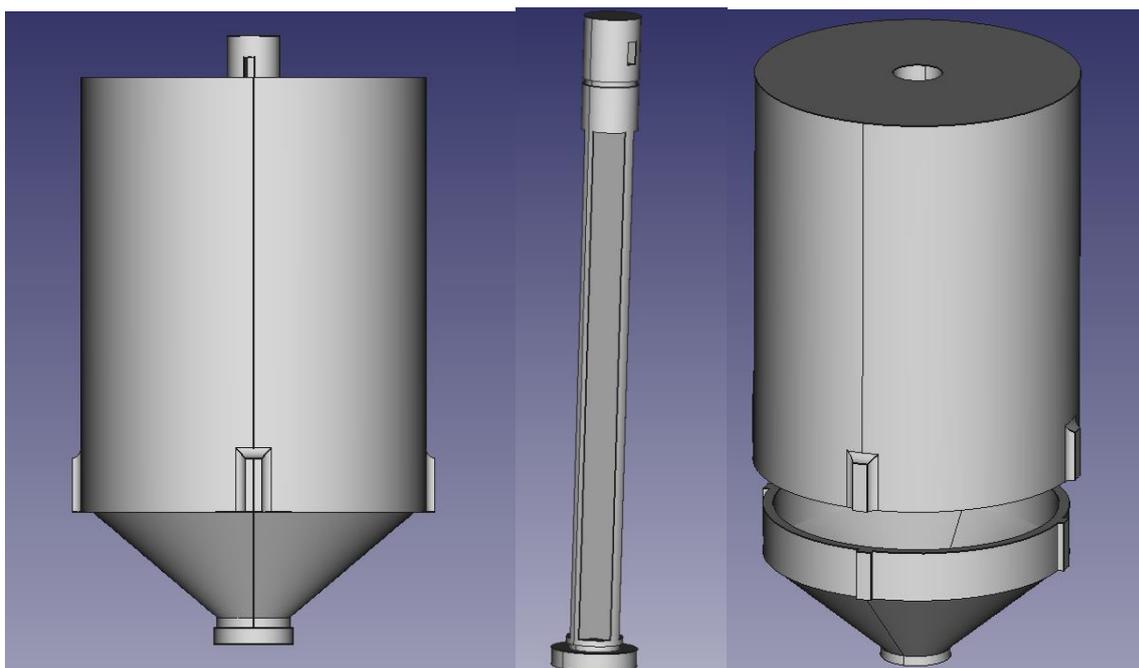
Per definire invece in modo assoluto la geometria del contenitore, specialmente la sua altezza (che influenza in modo diretto il volume di soluzione che sarà contenuto) e il sistema per azionare la caduta del bullone, bisogna fare dei test sull'energia potenziale gravitazionale sufficiente per forare la membrana. Una misura più accurata di quest'ultima la si potrebbe ottenere con un opportuno test con il pendolo di Charpy, prendendo appunto il risultato di differenza di energia potenziale tra l'inizio e la fine come il target da raggiungere. Tuttavia, in questa particolare condizione, un normale pendolo, pensato per essere utilizzato su provini ben diversi da una membrana, potrebbe non presentare una sufficiente precisione. Inoltre, la geometria dell'oggetto impattante è rilevante per l'applicazione e quindi si può pensare di tentare di costruire un rudimentale pendolo che, tramite l'utilizzo di un goniometro e di un filmato in slow-motion, possa fornire i risultati ricercati. Una alternativa più semplice da allestire ma che richiede più test per giungere a un risultato accurato potrebbe essere quella di una semplice caduta da diverse altezze fintanto che non si ottiene l'altezza sufficiente per un dato bullone. I test svolti con la seconda modalità sulla membrana più resistente, utilizzata per i contenitori con capacità fino a due litri, hanno una resistenza alla foratura troppo elevata. Essi, a seguito della caduta della vite di prova attorno alla quale sono stati dimensionati i componenti, da una altezza di oltre 50 cm, presenterà un foro troppo piccolo, di diametro inferiore al millimetro. Ciò è sufficiente a rendere impensabile l'applicazione di questa soluzione, poiché si richiederebbero dimensioni eccessive per i quantitativi di liquido desiderati.



*Figura 5.10: Design con caduta bullone o vite. Non è rappresentato il componente che andrà a fermare la caduta poiché esso deve essere definito dallo specifico componente da fermare*

#### 5.4.2 Stantuffo 1.0

Un'altra idea nata dalla naturale evoluzione di quella precedente e delle tecnologie disponibili nella linea di produzione. Come già espresso precedentemente, per evitare di dover compiere modifiche sui macchinari attualmente disponibili nella linea di produzione, bisognerebbe cercare di mantenere il diametro su cui svolgere la saldatura della membrana il più vicino possibile a quello del prodotto avente il raggio maggiore, cioè il Securbiop da 60 ml. Per mantenere il volume desiderato e le restrizioni appena citate, negli ultimi disegni del precedente prodotto era stata aggiunta una sezione inferiore con il diametro progressivamente in riduzione. Ciò risulta però molto complesso, se non impossibile, da produrre con uno stampo ad iniezione, in quanto l'inserto per creare la cavità non potrebbe essere rimosso, essendo la sezione aperta inferiore in raggio rispetto alla porzione superiore dell'oggetto. L'unica soluzione per ottenere una geometria con questa caratteristica peculiare, con stampi a iniezione senza sistemi molto complessi, è quella di dividere il contenitore in due parti da assemblare successivamente (**figura 5.11**).



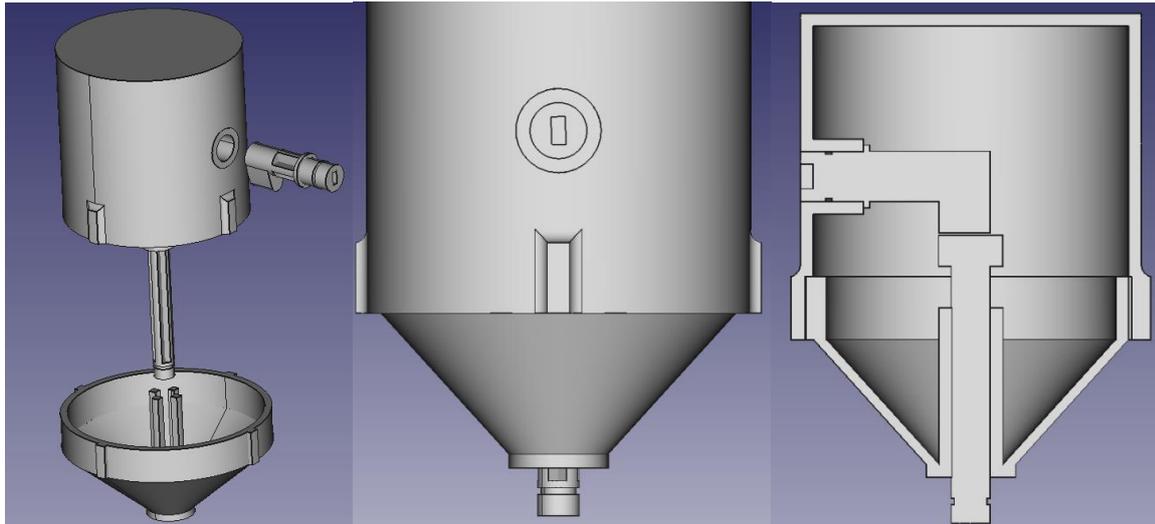
*Figura 5.11: stantuffo 1.0 completamente assemblato, dettaglio del selettore e esploso dei due elementi che costituiscono il tappo preriempiuto. L'accoppiamento di tappo superiore ed elemento a forma di imbuto è confrontabile con quello del SecurBiop Double*

Sapendo che la membrana è molto più facilmente saldabile al polipropilene, rispetto a quanto non lo sia con l'HDPE, e prendendo come modello il Securbiop Double, nel quale sono presenti ermeticità garantite dall'incastro di questi due diversi materiali, si può pensare di produrre la parte superiore del contenitore in HDPE, e quella inferiore in PP. Questa serie di successive soluzioni per risolvere problemi reali ha costituito il punto di partenza per il design "Stantuffo". Questo contenitore ha un design abbastanza semplice, che tuttavia fornisce tutte le qualità indispensabili, ermeticità in tutte le fasi di utilizzo, e anche quelle accessorie, anti-reflusso della formalina e impossibilità del campione di risalire nel contenitore superiore. L'idea è quella di creare, sfruttando appunto la divisione del contenitore pieno di formalina in due diversi oggetti, unito tramite inserimento forzato con elementi ad interferenza, una configurazione assimilabile a un imbuto nella parte inferiore. In questo modo, il sistema può essere completato con un semplice selettore cilindrico che passa all'interno per tutta la lunghezza del contenitore di formalina. Questo va a tappare il foro centrale inferiore, quando è in posizione di chiusura, e permette il passaggio del liquido quando il componente viene spinto verso il basso. Per garantire l'ermeticità verso l'esterno, è necessaria una geometria cilindrica di alloggiamento dello stantuffo che avrà un O-ring nella parte superiore, in modo che esso sia in contatto con questa geometria aggiuntiva in qualunque posizione lo stantuffo abbia. Questo stantuffo per mantenere il liquido all'interno del contenitore, prima di essere azionato, avrà un O-ring anche in contatto con la geometria a imbuto. L'ermeticità che il sistema deve mantenere durante la fase di fissaggio del campione può, invece, essere garantita in due modalità molto differenti, poiché dipendono direttamente dalla progettazione del componente a imbuto. Esso può essere pensato semplicemente come un tappo del componente superiore, che in questo caso dovrà presentare una filettatura esterna, oppure risultare molto simile al raccordo del Securbiop Double e presentare una sezione cilindrica cava verso il basso su cui si avvierà la coppa per il campione. La differenza tra i due è la presenza, necessaria o meno, di un O-ring per garantire la tenuta stagna. Infatti, avendo una configurazione più complessa del componente in HDPE, anche se il costo dello stampo sarebbe

sicuramente incrementato, può essere vantaggiosa, specialmente per la presenza di un O-ring in meno da posizionare nella fase di assemblaggio. Il design dello stantuffo è pensato per evitare che lo stesso possa essere tirato verso l'alto, il che porterebbe ad un eventuale leaking di formalina direttamente dalla sommità del sistema, quindi verso l'esterno. Invece, per evitare che lo stantuffo venga azionato erroneamente, è previsto un semplice sistema di sicurezza costituito da un componente che si incastrerà nella parte sporgente dalla cima, impedendo il movimento verso il basso. Il problema che la geometria così definita comporta è di dover necessariamente posizionare lo stantuffo dal basso e che, quindi, la sommità dovrà poter passare attraverso tutte le diverse cavità. Questo fa sorgere una criticità: l'impossibilità di controllare la corsa massima dello stantuffo senza aggiungere un altro componente. Se lo stantuffo dovesse entrare completamente all'interno del contenitore, si avrebbe non solo la perdita della possibilità di impedire eventuali reflussi di liquido, ma si potrebbe anche avere l'insorgere di vapori che riescono a fuoriuscire dalla sommità. Per evitare questa condizione, si può semplicemente aggiungere un tappo sopra lo stantuffo, inserito a sforzo o utilizzando un collante. La criticità del sistema nel suo complesso, che spinge a cercare di modificarlo, è la presenza di molti pezzi e di molti passaggi di assemblaggio. Infatti i passaggi di assemblaggio sono, nel caso che ne prevede il numero minore: inserimento del raccordo con imbuto nel contenitore superiore, inserimento dei due O-ring sullo stantuffo, applicazione di grasso sullo stantuffo, inserimento di questi tre oggetti nel contenitore composto dai due diversi componenti, aggiunta del tappo sulla sommità, rimozione di tracce di grasso con aria compressa, riempimento del contenitore con la formalina, chiusura dello stantuffo e posizionamento della sicurezza. Sia i passaggi che i componenti necessari a questo particolare prodotto sono così numerosi da renderlo poco performante. Inoltre, è presente una problematica nella fase di riempimento, per come è disegnato il componente centrale. Infatti, il riempimento è eseguito solitamente in verticale con un ugello molto semplice, che risulterebbe scomodo da utilizzare in questa configurazione, specialmente nel caso in cui il componente a imbuto abbia anche il filetto inferiore. Ciò può essere risolto con un ugello dalla geometria "uncinata" che, tuttavia, potrebbe rendere complicata la visibilità finale. Una soluzione alternativa consiste nel produrre una base di appoggio che permetta al sistema di rimanere inclinato lateralmente in modo da poter sfruttare l'ugello attualmente disponibile. La presenza dello stantuffo sulla sommità potrebbe essere problematica per il confezionamento del prodotto che, comunque, per le problematiche sopra esposte, necessiterà di una revisione per poter essere commercializzabile.

### 5.4.3 *Camma*

Una alternativa che riprende il metodo di funzionamento precedentemente esposto, andando a rimuovere la criticità che potenzialmente causata dalla presenza di una porzione dello stantuffo che deve necessariamente sporgere esternamente nella sezione superiore del contenitore, può essere ottenuta mantenendo la tecnica di apertura e chiusura del "rubinetto" che collega i due contenitori. Serve, dunque, un meccanismo che possa garantire l'ermeticità sotto la pressione del liquido, ed essere aperto azionandolo dalla superficie laterale del contenitore pieno di formalina. L'idea è quella di utilizzare un componente assimilabile ad un albero con una singola camma che, ruotando, vada a forzare verso il basso lo stantuffo, che in questo caso avrebbe una lunghezza molto inferiore al precedente design (**figura 5.12**).



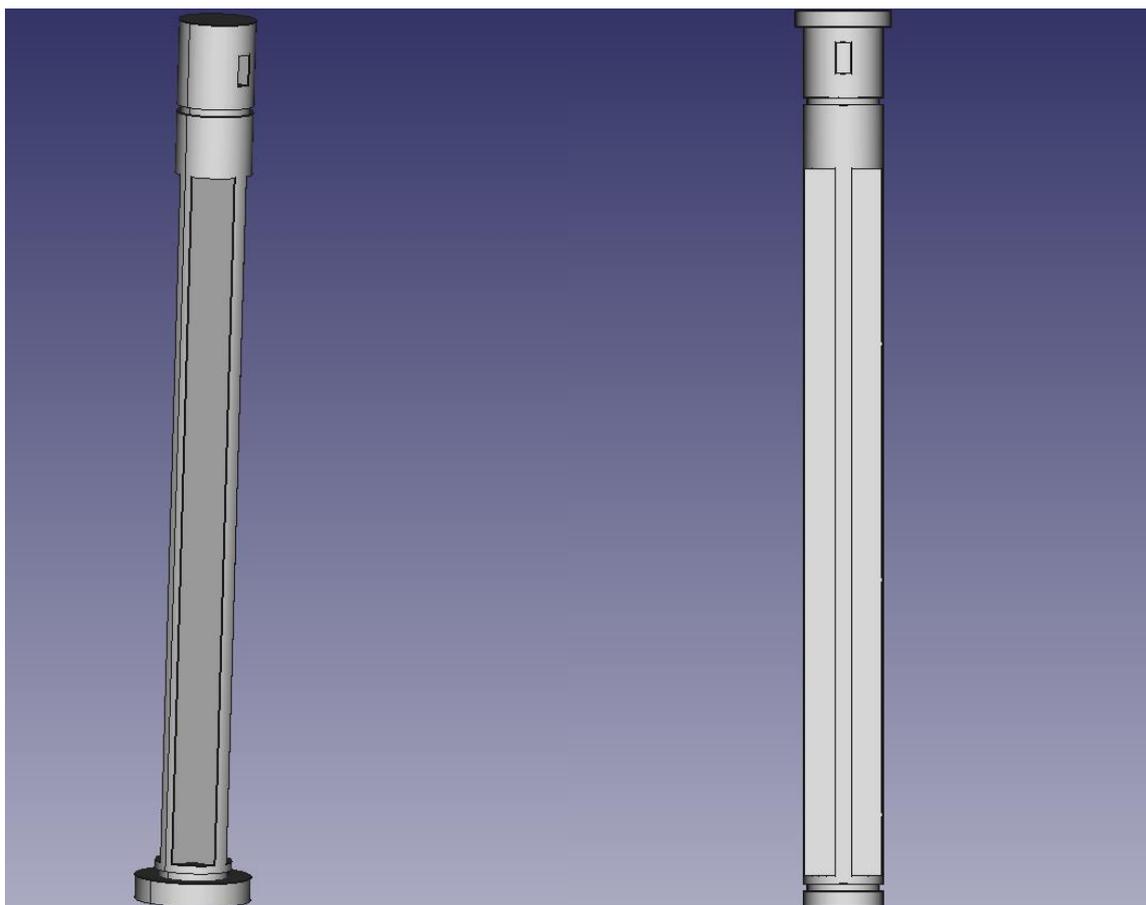
*Figura 5.12: contenitore “camma” esploso assemblato e in sezione (sempre nella configurazione aperto). Si possono visualizzare accuratamente alcuni accorgimenti adottati, come l’anello interno della camma che impedisce che essa venga assemblata in modo scorretto e i parallelepipedi su cui inserire la molla. Il design rappresentato presenta già la modifica al selettore*

La criticità di questo sistema è che risulterebbe molto scomodo da assemblare, nel caso in cui si volessero ridurre al minimo i componenti. Infatti, l’albero con la camma andrebbe inserito dall’interno verso l’esterno del contenitore, operazione che potrebbe risultare molto complessa specialmente nel caso in cui sia richiesto uno sforzo di inserimento troppo grande per essere applicato manualmente. La soluzione potrebbe essere quella di progettare un cilindro inseribile dall’esterno sul quale, in un secondo momento, inserire la camma, ma in questo modo si aumenterebbero i passaggi produttivi e i componenti da produrre. Un altro problema di questa soluzione è che non ci sono sistemi di sicurezza che impediscano allo stantuffo di muoversi liberamente verso il basso, potendo quindi portarlo ad una prematura apertura del sistema. Anche se è molto facile pensare ad una metodologia per impedire la rotazione dell’albero, ad esempio con una chiavetta da inserire per poter azionare il sistema (come nel Securbiop da 250 ml, che sarà esposto in seguito), ciò non garantisce che lo stantuffo rimanga in contatto con la parte a minima estensione radiale della camma. Ciò significa che anche senza il movimento della camma lo stantuffo potrebbe aprirsi, ad esempio per vibrazioni durante il trasporto dei contenitori, ed inoltre una volta azionato non si potrebbe più riportare nella posizione di chiusura, una volta persa l’aderenza tra i due componenti. Per poter garantire questa aderenza costante si può aggiungere una molla che, tuttavia, porta a una altra serie di considerazioni. Le molle commercialmente più diffuse in acciaio armonico non sono resistenti alla corrosione e, quindi, non si potrebbe garantire il mantenimento delle proprietà della soluzione fissante per un periodo sufficientemente lungo. Se si decidesse di utilizzare un acciaio armonico inossidabile i costi aumenterebbero e ciò, per contenitori usa e getta, non è consigliabile. L’utilizzo di molle polimeriche potrebbe risolvere il problema di corrosione, ma queste più difficilmente sarebbero in grado di fornire le proprietà richieste per avere la certezza che il sistema rimanga ermetico. Sostanzialmente questo design, studiato analiticamente, risulta apportare più problematiche che migliorie alla precedente idea. Infatti, il numero di O-ring sarebbe il medesimo e, al posto dei due semplici componenti polimerici (chiavetta di sicurezza e tappo) presenti sulla sommità del precedente sistema, si avrebbe l’inserimento di una chiave per ruotare l’albero e una molla. In aggiunta ai molti passaggi e componenti, ereditati dalla idea originale, in questa configurazione si ha inoltre la problematica dell’inserimento dell’albero. Inoltre, per garantire che lo stantuffo sia sostenuto dalla molla, potrebbe essere necessario un altro componente, in quanto questo è inserito necessariamente dal lato inferiore

del raccordo a imbuto. Nel tentativo di risolvere questa problematica, causata essenzialmente dal desiderio di impedire il movimento verso l'alto dello stantuffo, quando esso sia già completamente chiuso, si è pensato di rinunciare a questa forma di sicurezza, probabilmente eccessiva. Questo ha portato alla prima modifica che può in parte alleggerire la complessità del ciclo di produzione del sistema.

#### *5.4.4 Stantuffo 2.0*

L'abbandono del sistema di sicurezza, che impediva in modo assoluto la rimozione dello stantuffo verso l'alto, porta direttamente alla riduzione dei componenti necessari e dei passaggi (**figura 5.13**). Infatti, se lo stantuffo può essere inserito dalla sommità dell'oggetto, si può pensare che il componente sia già fornito del "tappo" che andrà a fungere da fine corsa. L'inserimento dalla sommità può risultare migliore anche per questioni di tempistiche, poiché il sistema può direttamente essere assemblato in configurazione "a rubinetto aperto", in quanto il raccordo a imbuto viene ad essere montato solo alla fine. Quindi si potrebbe, se fosse possibile svolgere l'ultimo passaggio di inserimento a sforzo sotto cappa, risolvere la criticità sul riempimento sopraccitata. Ciò è possibile solo con una accurata analisi di tecnologie disponibili e di quantità di soluzione con cui riempire il contenitore. È infatti impossibile sfruttare l'intero volume finale, se si volesse ricorrere a questo espediente semplificato, e la presenza di liquido nelle cavità in cui si avrà il contatto con il raccordo in HDPE potrebbe causare problemi nel fissaggio. Queste premesse servono solo a rendere chiaro che, se si procedesse con questa strategia che, rispetto a prima, renderebbe il riempimento con formalina agevole, l'oggetto definitivo sarebbe un po' più voluminoso di quanto non sarebbe stato se tutto il volume del contenitore potesse essere sfruttato. Normalmente questo costituisce uno svantaggio, ma in questo caso particolare, comportando una notevole semplificazione di uno dei passaggi produttivi, risulta compensare la frazione di volume non sfruttata. Qualunque sia la strada percorsa, le ultime fasi da svolgere sotto cappa sono quella di chiusura dello stantuffo e inserimento dell'anello protettivo, tornando in questo modo ad una situazione del tutto identica a quella dello stantuffo originale. La sola differenza risulta, appunto, che non si può impedire che gli operatori tirino erroneamente lo stantuffo troppo in alto, rendendo il sistema non più ermetico. Questa potrebbe essere una criticità minore, in quanto strettamente collegata ad una azione che è specificato non debba essere eseguita, se non fosse che, proprio tirando verso l'alto lo stantuffo, si può ottenere che la formalina non possa risalire nel contenitore superiore. L'operazione di chiusura del rubinetto risulta quindi critica, e potrebbe rendere sconveniente la sua applicazione.



*Figura 5.13: Confronto tra lo stantuffo originale (a sinistra) e il 2.0 (a destra)*

Non potendo valutare a priori quanta forza sia necessaria a chiudere il rubinetto, il tutto complicato inoltre dalla posizione molto vicina alla superficie del tappo a fine corsa, si può supporre solo in linea teorica che la resistenza aumenti quando l'operazione è completata in quanto, con il rubinetto chiuso, si avranno i due O-ring presenti sullo stantuffo in contatto con diversi componenti. Il sistema risulta tuttavia ancora molto complicato, e ciò ha portato a studiare tre diverse soluzioni percorribili, per cercare di ridurre al minimo i componenti necessari.

#### *5.4.5 Stantuffo foratore*

Mantenendo la stessa strategia di stantuffo ad azionamento verticale, ma rinunciando alle caratteristiche aggiuntive di anti-reflusso e di impossibilità del campione di finire nel contenitore superiore, si può semplificare il sistema in modo cospicuo. Infatti, se si rinuncia al componente in HDPE a forma di imbuto si può, oltre che ridurre i componenti, anche rendere il processo di assemblaggio molto meno dispendioso. Il sistema è assimilabile agli altri contenitori di formalina sigillati da una membrana in alluminio, che deve essere forata per poter permettere il passaggio della soluzione al contenitore in cui viene posizionato il campione biotico. Il vantaggio di questo design, rispetto ad altri preesistenti, è che l'operatore non ha da posizionare alcun foratore nella parte inferiore alla membrana, lo svantaggio è l'incremento dell'ingombro verticale del sistema. Rispetto alle soluzioni precedentemente esposte, questa risulta più simile ai sistemi già prodotti; rimane solo da valutare se le restrizioni imposte dal sistema per la saldatura delle membrane può permettere, senza grandi modifiche, di poter produrre il contenitore. In questo caso, non essendo presente il raccordo in

HDPE, è necessaria l'aggiunta di un O-ring per garantire l'ermeticità del sistema quando la membrana sarà forata. L'O-ring superiore dello stantuffo rimane presente, analogamente ai design stantuffo 1.0 e 2.0, per garantire che non si abbiano fuoriuscite di vapori di formaldeide dal foro superiore in cui lo stantuffo è inserito.

#### 5.4.6 Stantuffo 3.0

La seconda alternativa, che non prevede l'utilizzo di un raccordo a imbuto prodotto con un polimero diverso da quello dei contenitori, prevede nuovamente un sistema assimilabile ai primi due design e, per questo, è stato definito 3.0. Per poter garantire l'ermeticità senza l'utilizzo di un raccordo, lo stantuffo deve essere in contatto, tramite l'O-ring che sarà posizionato su di esso, con la parete interna del contenitore. Lo stantuffo diventa quindi molto ingombrante radialmente, e dovrà necessariamente essere inserito dal fondo del contenitore, che potrà essere riempito solo successivamente (**figura 5.14**).



**Figura 5.14:** stantuffo 3.0. Il selettore diventa più largo in modo da non richiedere l'inserimento del componente a forma di imbuto

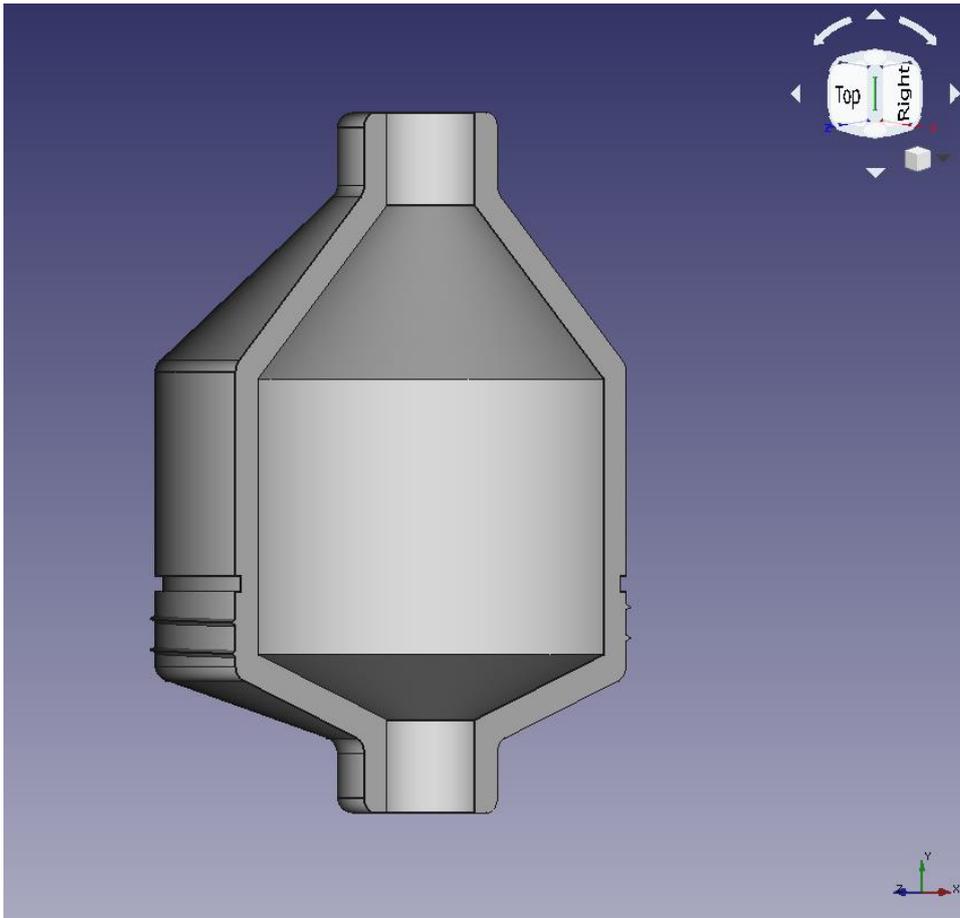
Il sistema può essere pensato per contenere, nel design dei due contenitori, espedienti che rendano superfluo l'inserimento di un tappo di fine corsa, e che impediscano che lo stantuffo sia tirato troppo in alto. Questa ultima proprietà vantaggiosa è praticamente dovuta all'angolo di sforno, utilizzato per facilitare l'estrazione dallo stampo per gli oggetti prodotti ad iniezione. Ciò significa che il contenitore superiore avrà naturalmente una sezione circolare che si riduce in funzione della distanza dalla base cava e che, quindi, lo stantuffo non potrà essere sollevato ad una altezza tale da rendere il sistema non più ermetico. Un ragionamento simile può essere eseguito sul contenitore per il campione, tuttavia ciò non porterebbe ad alcun vantaggio, in quanto impedirebbe alla soluzione di

trasferirsi da un contenitore all'altro. Per evitare ciò, il contenitore inferiore ha un design particolare, con una porzione il meno sformata possibile e delle strutture che fungono da fine corsa posizionate dove il contenitore inizierà a ridursi radialmente in modo più marcato.

#### *5.4.7 Stantuffo 4.0*

Questo design è riportato come 4.0 per una questione temporale, per essere stato pensato successivamente agli altri. Ciò è dovuto fondamentalmente alla maggiore possibilità di ottenere componenti prodotti attraverso la tecnica di stampaggio a iniezione. Considerando che una parte dei componenti contenuti in questo modello possono essere facilmente prodotti con semplici stampi a iniezione, avere un solo componente prodotto con una tecnica differente aumenta i costi logistici. Tuttavia, questo espediente può risolvere il problema dei troppi componenti e del complicato assemblaggio complessivo.

Una eventuale alternativa per produrre la geometria assimilabile al design stantuffo 2.0 è quella di utilizzare la tecnica di extrusion blow moulding per produrre la geometria del contenitore, compresa della porzione a imbuto, in un unico processo produttivo. In questo modo si riduce il numero di oggetti e si elimina completamente la criticità dell'incastro dei due componenti, per formare il contenitore che sarà riempito di formalina. Solitamente, i componenti prodotti con questa tecnica sono cavi e hanno l'apertura dal lato in cui è iniettata l'aria pressurizzata per far aderire il parison alle pareti dello stampo. Il design desiderato presenta invece un foro anche sulla superficie inferiore che idealmente si vorrebbe produrre senza lavorazioni successive. Per poter ottenere questa geometria si può pensare che lo stampo abbia un inserto che permetta la chiusura dello stampo attorno al parison. In questo modo è possibile ottenere i fori su entrambi i lati e, se si utilizza un sistema soffiante che passi attraverso tutto lo stampo, anche il foro sul lato inferiore. Tuttavia, risulta complicato l'ottenimento delle geometrie desiderate per garantire l'ermeticità con il design originale. È infatti necessario che i cilindri che erano posizionati all'interno della cavità passino sull'esterno. Ciò rende necessario l'utilizzo di un sistema che preveda il soffiaggio contemporaneo dalle due direzioni opposte (**figura 5.15**).



*Figura 5.15: sezione del tappo preriempito del design stantuffo 4.0. Il contenitore può essere pensato come un pezzo unico prodotto per extrusion blow moulding*

Le criticità tipiche della tecnica produttiva, trattata in appendice, rendono improbabile una effettiva ermeticità senza la presenza di un O-Ring, cioè semplicemente ottenuta dalle filettature. La linea di giunzione si troverebbe in una regione poco visibile durante la messa in opera e progettando il sistema per contenere un eccesso di soluzione rispetto alla capacità target si possono evitare problemi dovuti alla non perfetta ripetibilità intrinseca. La sola criticità del sistema è il necessario sviluppo verticale di entrambi i cilindri dove alloggia lo stantuffo, problematica sia per il confezionamento che per il processo di riempimento con la formalina (che inoltre risulta avere la stessa problematica di riempimento esposta nel design stantuffo 1.0). la presenza di un componente prodotto tramite extrusion blow moulding può rendere vantaggiosa questa soluzione rispetto a quella esposta precedentemente; tuttavia, bisogna tenere in conto che ciò significa anche che non tutti i componenti saranno prodotti dalla stessa azienda terza, creando quindi una complicazione logistica.

#### *5.4.8 Tappo doppiofondo*

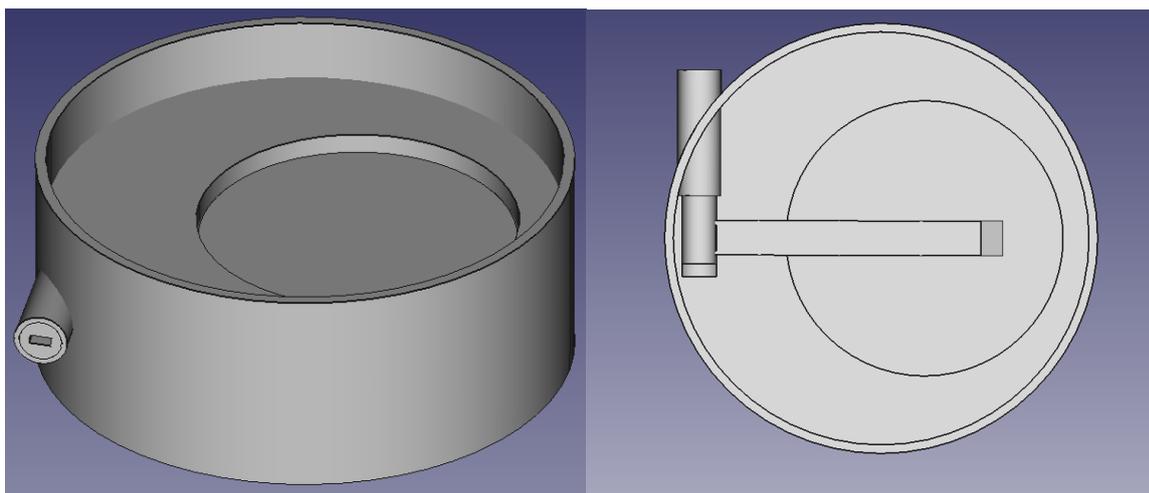
Prendendo come modello di partenza il contenitore SecurBiop “medie dimensioni” (disponibile con quantità di formalina di 120, 250 o 300 ml) è stato sviluppato un sistema che preveda l’utilizzo di un singolo contenitore, ma che garantisca comunque la completa sicurezza per l’operatore. Per fare ciò, è necessario creare un tappo che possa essere aperto mantenendo l’ermeticità con il contenitore pieno di formalina e che possa essere chiuso ermeticamente per evitare rilascio di vapori cancerogeni quando il

campione passa dal tappo al contenitore. Ciò si può ottenere con un sistema simile a quello che è utilizzato nel “medie dimensioni” per separare i due contenitori tra loro.



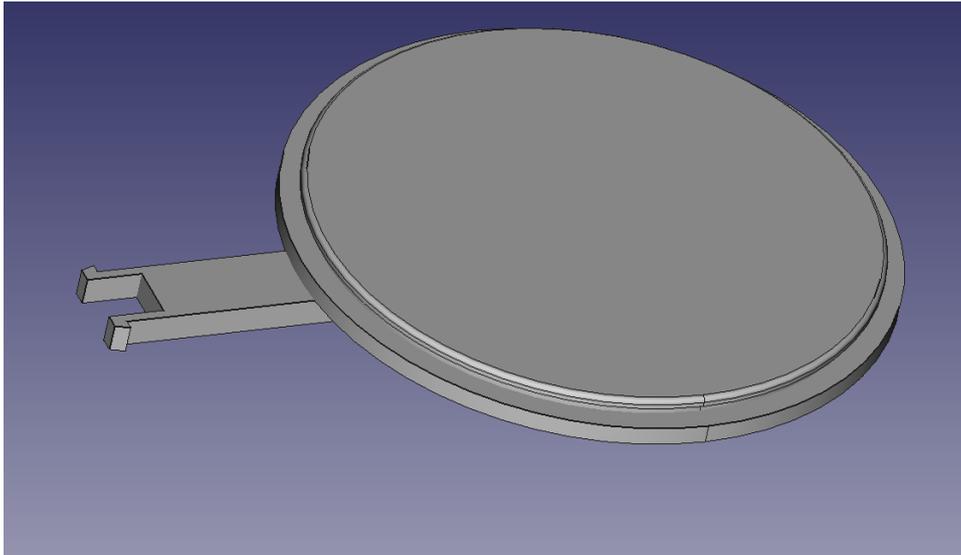
*Figura 5.16: SecurBiop da 300 ml, costituito da due contenitori trasparenti e un raccordo*

Questo contenitore presenta un calice in PP avvitato su un raccordo in HDPE, con un sistema per mantenere l’ermeticità dopo il passaggio della soluzione fissante basato su un anello con una lieve interferenza con la porzione superiore del calice (similare al design di un tappo di bottiglietta d’acqua). Il contenitore pieno di formalina è fissato sul raccordo utilizzando un collante. Il selettore, per aprire il collegamento tra i due volumi, presenta una chiavetta rimuovibile per evitare azionamenti accidentali, ad esempio durante il trasporto (**figura 5.16**). Il sistema di apertura e chiusura è definito dalla rotazione di un albero con una geometria radiale che, nella configurazione a “rubinetto chiuso”, va a incastrarsi con il foro circolare presente sul raccordo. Le ermeticità sono garantite dalla presenza di O-ring, sia sul selettore nella regione prossima al foro per inserire la chiavetta, che sul cilindro che andrà a separare le due regioni.



*Figura 5.17: Raccordo del tappo doppiofondo assemblato in vista trigonometrica e da sotto*

L'idea di sfruttare un sistema di chiusura simile, che ovviamente deve essere variato dimensionalmente in modo importante, per realizzare quello che potrebbe essere definito un “tappo con doppiofondo” può portare all'importante vantaggio di ridurre il sistema complessivo, che non avrebbe più bisogno di due contenitori separati per garantire un utilizzo sicuro per gli operatori. Per fare ciò, è indispensabile rendere il foro del raccordo, quindi di conseguenza anche il cilindro che andrà a tapparlo, delle dimensioni sufficienti per consentire il passaggio del campione (**figura 5.17**). Il funzionamento del sistema nella sua completezza sarebbe quindi di aprire la porzione superiore del raccordo, inserire il campione nella regione forata chiusa dal selettore, avvitare nuovamente il tappo, ruotare il selettore per permettere la caduta del campione e infine richiuderlo per evitare che quest'ultimo possa risalire attraverso il foro (cosa molto improbabile, considerando il target dimensionale che si sta sviluppando e, dunque, i possibili campioni bioptici associati). Per garantire l'ermeticità, si può immaginare di utilizzare semplicemente una filettatura e il sopraccitato accoppiamento di PP e HDPE (per necessità di trasparenza del calice si è costretti a optare per l'utilizzo del polietilene per il raccordo). Per poter garantire una area del foro maggiore, quindi in modo diretto una dimensione maggiore di campioni inseribili, la posizione del selettore viene spostata dal centro verso il lato. Per facilitare l'assemblaggio, considerando l'ingombro laterale notevole che si avrebbe con un selettore prodotto come pezzo unico, si può optare per la produzione di questo elemento dividendolo in due componenti che andranno ad essere accoppiati mediante uno snap fit (**figura 5.18**).



*Figura 5.18: selettore del sistema doppiofondo con alloggiamento per O-ring e dettaglio dello snap fit per rendere più semplice la fase di assemblaggio*

Per ottimizzare un eventuale processo di modifica si possono cercare di prevedere le eventuali criticità prima ancora di produrre un prototipo, che consistono in questo caso in possibili tenute non sufficienti, date semplicemente dall'accoppiamento dei due diversi polimeri, e il peso eccessivo del cilindro che andrà a chiudere il sistema, che potrebbe inficiare sulla stabilità della chiusura, specialmente quando un campione con un peso non trascurabile venga posizionato sopra di esso. La prima problematica può essere gestita con dei semplici accorgimenti di progetto, prevedendo già un eventuale inserimento di O-ring dove essi risultino necessari. Per quanto riguarda la seconda problematica, si può tentare di rendere la struttura più leggera possibile, cosa che nel lungo periodo comporta anche un abbassamento dei costi e, in aggiunta, si può prevedere una struttura con una lieve interferenza sulla superficie laterale interna del raccordo (presente anche nel contenitore SecurBiop sopraccitato). Questa ultima modifica potrebbe anche essere implementata in un secondo momento senza comportare spese ingenti, con una piccola modifica dello stampo che verrebbe utilizzato. La tecnica più ottimale per la produzione di questo sistema è lo stampaggio a iniezione, che permette di ottenere le geometrie accurate necessarie per garantire avvitiamenti ottimali senza necessità di eseguire lavorazioni successive. Anche nel caso in cui si adattasse il design del raccordo per utilizzare contenitori già acquistati dall'azienda, servirebbe comunque produrre il tappo superiore in PP (se ciò risultasse sufficiente per garantire la completa assenza di vapori in uscita dal sistema) e il raccordo in HDPE. Ciò costringerebbe a produrre due stampi diversi o un singolo stampo più complesso, in grado di produrre i diversi componenti con una singola vite, cambiando semplicemente il materiale inserito e chiudendo i canali che collegano l'iniettore alle cavità che producono gli oggetti non desiderati.



## 6. Conclusioni

Il lavoro affrontato presso la Traces srl si può suddividere in due parti, uno studio di un componente preesistente e l'ottimizzazione della sua produzione per ridurre, o nel migliore dei casi impedire, che il contenitore sia soggetto a una frattura prematura che lo rende inutilizzabile. Tramite analisi di laboratorio quali DSC e SEM è stato possibile caratterizzare la regione soggetta a frattura. Utilizzando simulazioni del processo di iniezione, tramite il software Moldex3D, e degli sforzi statici subiti dal componente si giunge alla conclusione che la posizione delle linee di giunzione nelle regioni che subiscono la maggiore sollecitazione sono la causa più plausibile di frattura. Sono presentate 5 diverse soluzioni con modifiche dello stampo, più o meno dispendiose, che possono essere confrontate graficamente attraverso una scala di valori compresi tra 1 e 5 assegnati a diverse qualità. Questo serve a tenere in considerazione i diversi benefici delle differenti soluzioni senza trascurare fattori cruciali come i costi e le tempistiche di fermo macchina. Tra le diverse soluzioni quella più promettente, che risulta inoltre applicabile allo stampo preesistente, seppur con una modifica non economica, è quella di posizionare il punto di iniezione al fondo del cilindro. Con questa soluzione le linee di giunzione nel cilindro centrale sono ridotte del 95% e risultano completamente assenti dalle regioni soggette alle maggiori sollecitazioni. Questa strategia è valutata anche come eventuale configurazione utilizzata in un nuovo stampo a due figure cosa che andrebbe ad aumentare la produttività complessiva del contenitore ma risulta chiaramente più costosa di qualsiasi altra opzione. Una soluzione valutata che non richieda variazione dello stampo consiste nel variare la geometria del selettore che, non essendo più costituito da sfere complete, andrà a sollecitare in modo differente il raccordo e ciò, dai test di invecchiamento effettuati, sembra risolvere la problematica tramite una soluzione economica.

La seconda parte della tesi riguarda la progettazione di nuovi contenitori sicuri, tramite il freeware FreeCAD. Le problematiche da affrontare nella creazione di un prodotto commercializzabile sono molteplici. Tra di esse le più importanti sono la producibilità su larga scala e l'economicità che questi prodotti usa e getta devono presentare, che riducono le possibili scelte di tecniche produttive e materiali utilizzabili. Un altro fattore da tenere in considerazione è la presenza di brevetti depositati da aziende competitor che quindi impediscono l'utilizzo delle medesime strategie. Diversi design sono esposti nella tesi, sia che cercano di riutilizzare componenti preesistenti sia completamente innovativi. In conclusione, si può affermare che il migliore design per riutilizzare componenti è il tappo per due contenitori SecurBiop da 60 ml, che consente l'ottenimento di una nuova gamma di volumi di soluzione fissante, da 80 a 120 ml, con la produzione di un singolo nuovo componente. I design innovativi più promettenti, per il semplice assemblaggio e il ridotto numero di componenti, sono denominati "Stantuffo 3.0" e "Stantuffo 4.0". Entrambi possono facilmente andare a completare la linea dei prodotti nella fascia prossima ai 140 ml ma presentano ancora un margine di miglioramento, specialmente per quanto riguarda la difficoltà che essi presentano nella fase di riempimento con la formalina.



## 7. Bibliografia

- (1) *Report on Carcinogens*, Twelfth Edition, 2011, U.S. Department of Health and Human Services.
- (2) Zenan Huo, Gang Mei, Nengxiong Xu, *JuSFEM: A Julia-based open-source package of parallel Smoothed Finite Element Method (S-FEM) for elastic problems*, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), 100083, Beijing, China
- (3) Maria C Quintana, Patricia Frontini; *Weld line strength factors in a reinforced injection molded part: relationship with predicted fiber orientation*; *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2020, Vol. 39 (5-6), 219-230
- (4) Xin Shi et al *2019 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 252 022103
- (5) L. Lefferts, J.G. van Ommen and J.R.H. Ross, *The Oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde over Silver Catalysts in Relation to the Oxygen-Silver Interaction*; *Applied Catalysis*, 23 (1986) 385-402
- (6) Adkins H, Peterson WR. *The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides*. *J Am Chem Soc* 1931; 53: 1512–1520.
- (7) Soares APV, Farinha Portela M, Kiennemann A, Hilaire L, Millet JMM. *Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation: effects of Mo excess on catalytic behaviour*. *Appl Catal A* 2001; 206: 221–229.
- (8) Routray K, Zhou W, Kiely CJ, Grünert W, Wachs IE. *Origin of the synergistic interaction between MoO<sub>3</sub> and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde*. *J Catal* 2010; 275: 84–98
- (9) Jos J.A.G. Kamps, Richard J. Hopkinson, Christopher J. Schofield & Timothy D.W. Claridge; *How formaldehyde reacts with amino acids*; *COMMUNICATIONS CHEMISTRY*, (2019) 2:126
- (10) Philip Bryant; *Issues About Tissues, Part I: The Objectives of Histopathology*
- (11) Luce D, Gérin M, Leclerc A, Morcet JF, Brugère J, Goldberg M. 1993. *Sinonasal cancer and occupational exposure to formaldehyde and other substances*. *Int J Cancer* 53(2): 224-231.
- (12) Hayes RB, Raatgever JW, de Bruyn A, Gerin M. 1986. *Cancer of the nasal cavity and paranasal sinuses, and formaldehyde exposure*. *Int J Cancer* 37(4): 487-492
- (13) Pinkerton LE, Hein MJ, Stayner LT. 2004. *Mortality among a cohort of garment workers exposed to formaldehyde: an update*. *Occup Environ Med* 61(3): 193-200.
- (14) A.K. Hasan, Y. Fang, B. Liu, M. Terano; *Surface analytical approach to TiCl<sub>3</sub>-based Ziegler–Natta catalysts combined with microstructure analysis of polymer*; *Polymer*, 51 (16) (2010), pp. 3627-3635
- (15) Zheng, W. P.; Ma, Y. P.; Du, D. L.; He, A. H.; Shao, H. F.; Liu, C. G. *Polymerization kinetics of propylene with the MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts—active centers with different tacticity and fragmentation of the catalyst*. *Chinese J. Polym. Sci.* 2021, 39, 70–80
- (16) Ashby M. F., Shercliff H. and Cebon D., *Materials: Engineering, Science, Processing and Design, Third edition*, Butterworth-Heinemann, 2013

- (17) K.A. Athanasiou; G.G. Niederauer; C.M. Agrawal; *Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers*. *Biomaterials* 1996, 17, 93–102.
- (18) M.R. Khosravani, S. Nasiri; *Injection molding manufacturing process: review of case-based reasoning applications*. *J Intell Manuf* 31, 847–864 (2020).
- (19) S. Mahmood, A. J. Qureshi and D. Talamona , *Addit. Manuf.*, 2018, 21, 183 —190
- (20) S. Bhandari and R. Lopez-Anido, *Addit. Manuf.*, 2018, 22, 187 —196
- (21) <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Processing>
- (22) Dominick V.Rosato, Donald V.Rosato, Matthew V.Rosato, *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, 2004, Pages 282-307, 6 - BLOW MOLDING
- (23) <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html>
- (24) N. Schneider, M. Gerber, *Rheological properties of digestate from agricultural biogas plants: An overview of measurement techniques and influencing factors*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 121, April 2020, 109709
- (25) S. Surinach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *La calorimetria diferencial de barrido y su aplicacion a la Ciencia de Materiales*, departament de fisica, Universitat Autònoma de Barcelona, 1992
- (26) Kabelo E. Ramohlola, Emmanuel I. Iwuoha, Mpitloane J. Hato, Kwena D. Modibane, *Instrumental Techniques for Characterization of Molybdenum Disulphide Nanostructures*, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2020
- (27) CintilJose C., Jiji A., Raghvendra Kumar M., Soney C.G., Sabu T., *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, *Micro and Nano Technologies* 2017, Pages 1-36
- (28) <http://support.moldex3d.com/r15/en/sync/sync-for-nx/weldlinemeetingangle.html>

## 8. Appendice

### 8.1 Tecniche produttive utilizzate

#### 8.1.1 Stampaggio a iniezione

Lo stampaggio a iniezione è una tecnica ampiamente diffusa per la produzione di massa di manufatti polimerici. Il materiale è comunemente introdotto in forma di granuli in una vite senza fine dove avverrà la plastificazione, dopodiché il materiale polimerico allo stato fuso sarà iniettato nella cavità di uno stampo metallico per ottenere la geometria desiderata. I parametri che influenzano il processo sono la velocità di iniezione, la pressione e il tempo di mantenimento, la pressione di chiusura dello stampo, la temperatura del fuso, la temperatura dello stampo (influenzata dai canali di raffreddamento), e il tempo della durata dei diversi passaggi del ciclo.

Il sistema utilizzato per lo stampaggio a iniezione nella sua completezza può essere scomposto in due gruppi, che svolgono diverse funzioni: l'unità di plastificazione e il gruppo di chiusura/iniezione.

- Unità di plastificazione

Il materiale, per poter essere iniettato nello stampo, deve essere plastificato, per portare la viscosità del materiale a valori sufficienti a garantire un certo flusso all'interno della cavità dello stampo. Questa operazione è svolta in un cilindro cavo statico, dentro il quale è presente una vite senza fine posta in rotazione da un albero motore. Questa vite, che presenta un passo costante per la sua intera lunghezza, si può dividere in tre diverse zone:

La prima zona, detta di alimentazione, è quella che occupa la maggiore percentuale della lunghezza tra le tre (circa il 50%). Questa assicura una alimentazione di granuli continua utilizzando l'espeditore di un raggio del nocciolo molto piccolo, andando a creare ampie regioni comprese tra il corpo della vite e le creste. Al termine di questa zona, la materia prima è sufficientemente riscaldata da diventare "gommosa".

La seconda zona, detta di compressione (costituita circa il 25% della lunghezza totale), presenta un incremento del diametro interno della vite. Ciò comporta che il rapporto di compressione aumenti e ciò significa che il materiale viene compresso e mescolato. La miscelazione è molto importante, specialmente per ottenere buona omogeneità nel caso siano presenti additivi in alimentazione. In questa regione si ha uno scambio di energia termica meccanica che contribuisce al raggiungimento della temperatura di iniezione, dipendente da rapporto di compressione (tra l'altezza del filetto della prima zona e quella della seconda zona) e lunghezza della zona.

La terza zona, detta di dosaggio, permette il raggiungimento della temperatura prefissata per l'iniezione e costituisce la porzione di vite in cui si ha l'accumulo di materiale necessario per la produzione del componente.

Il riscaldamento nella vite avviene con due fonti di calore differenti, una termica e una meccanica. La prima di queste è ottenuta dalle resistenze elettriche poste nel cilindro di plastificazione. Questo riscaldamento agisce prevalentemente sul materiale prossimo alle pareti del cilindro che, essendo un isolante termico, difficilmente trasmetterà il calore alle catene polimeriche più interne. La soluzione del problema non può risiedere nell'aumento della temperatura del cilindro poiché il calore da esso scambiato con il materiale potrebbe portare a degradarlo. Lo scambio di calore meccanico è dovuto agli attriti che si generano per lo scorrimento nelle diverse zone della vite e la compressione subita

nelle regioni che seguono l'alimentazione. Questa fonte, non controllabile durante il processo (può essere studiata solamente nella fase di progettazione della vite) fornisce circa il 70-80% del calore che serve al processo, permettendo inoltre una più equa distribuzione dello stesso nel materiale rispetto alla fonte di calore termica.

Le viti senza fine possono variare nella geometria, per controllare meglio la fusione del materiale, ma devono sempre presentare una valvola di non-ritorno costituita da un anello che, in base alla sua posizione, permette il passaggio del polimero fuso o lo impedisce. Ciò è necessario in quanto il processo è discontinuo (lo stampo deve essere aperto per poter rimuovere l'oggetto prodotto) e durante la fase di apertura dello stampo non si devono avere fuoriuscite di materiale dall'ugello. Tuttavia, perché il materiale dentro lo stampo riceva una sufficiente pressione nel punto di iniezione (cosa necessaria per garantire che nell'oggetto finale siano presenti vuoti) deve esserci un cuscinio di materiale, che fornirà la pressione di compattamento.

- Gruppo di chiusura

Lo stampo, durante l'iniezione, deve essere mantenuto chiuso da una forza "di chiusura", misurata in tonnellate o kN, ad opera del gruppo di chiusura, formato da piastra mobile, piastra fissa, testata, e colonne di scorrimento. La piastra mobile si muove verso la fissa in cui è presente l'ugello e il sistema rimane chiuso finché il pezzo non si è sufficientemente raffreddato da poter essere estratto. Il sistema di estrazione, fissato sulla parte posteriore della piastra mobile, ha come compito quello di attuare la fuoriuscita dell'oggetto dallo stampo dopo un tempo di raffreddamento definito precedentemente.

L'ultima parte fondamentale è lo stampo, costituito dalle cavità corrispondenti agli oggetti da creare e dalla materozza (insieme di carota, pozzo freddo, runner principali e secondari e punti di iniezione) che è "il sistema attraverso il quale il materiale fuso fluisce dall'ugello alle cavità dello stampo". La presenza di questi componenti aggiuntivi incrementa il consumo di materiale, ed essi devono essere rimossi e riciclati. Gli stampi devono essere condizionati, tramite dei circuiti ad acqua o olio in base alle temperature desiderate, per evitare che i diversi cicli di stampa influenzino i successivi (quindi per condizionamento si può intendere anche il riscaldamento dello stampo, se ciò è richiesto dai parametri produttivi).

Gli oggetti prodotti tramite stampaggio avranno nella parte interna della cavità una configurazione a fontana. Invece, nelle regioni a contatto con lo stampo, per via del rapido raffreddamento, formeranno uno strato amorfo, ciò è definito "effetto di pelle fredda". L'estensione di questo fenomeno porta ad avere un aumento degli stress residui sul pezzo. Le condizioni ottimali per ridurre la pelle fredda sono una elevata temperatura dello stampo e una elevata velocità di iniezione.

- Ciclo di pressa

Il ciclo di iniezione si può suddividere in diverse fasi, tra le quali quella che occupa la porzione temporale maggioritaria è il raffreddamento. Il ciclo inizia dalla fase di chiusura dello stampo, al quale segue l'iniezione del fuso nella cavità. Successivamente c'è la fase di mantenimento che precede raffreddamento, apertura dello stampo ed infine estrazione.

La fase di chiusura serve a chiudere lo stampo, creando in questo modo la cavità che andrà ad essere riempita dal fuso polimerico. Nella fase di iniezione si ha, idealmente, il riempimento completo del volume interno senza aumenti incontrollati della pressione. Durante questa fase la vite senza fine, in cui si ha la plastificazione del polimero, avanza senza ruotare.

La fase di mantenimento è necessaria per avere un flusso di polimero nella cavità che compensi la contrazione di volume per effetto termico, in modo da evitare che si creino risucchi esterni e vuoti dentro il pezzo. Questa fase inizia con la post-pressione, che dipende dal materiale ed è maggiore per i polimeri semicristallini, con un valore di pressione fornito dal produttore di materiale e una tempistica

definita da prove a mantenimento di peso (è molto influente anche la presenza di cariche). Questo test serve a valutare dopo quanto tempo si raggiunge un valore costante di peso del pezzo prodotto. I difetti da evitare sono dovuti a mantenimenti non sufficienti, che danno origine al “risucchio” nell’area prossima al punto di iniezione, e sovra-impaccamenti, che porta ad ottenere pezzi a “ritiro positivo” (più grandi della cavità) e tensioni che possono portare anche alla rottura del componente. Il seguente step di contropressione impedisce il ritorno della vite e dunque l’uscita del materiale, aiutando inoltre ad evacuare tutta l’aria presente tra i differenti granuli. Infine, lo step di decompressione o risucchio, eseguito facendo arretrare la vite, annulla la contropressione e evita perdite di materiale polimerico dall’ugello.

La fase di raffreddamento inizia insieme al riempimento, anche se dovrebbe essere rallentato dal calore stesso del fuso in questa fase temporalmente esigua. Durante il mantenimento, la diminuzione della temperatura provoca un aumento della densità a volume costante (perché si mantiene la pressione) finché non si ha la condizione di no flow nel punto di iniezione. La fase termina con un raffreddamento statico che porta l’oggetto ad una temperatura alla quale può essere estratto senza provocare deformazioni.

L’ultima fase è l’estrazione, che deve tenere conto non solo della deformazione non desiderata durante questa operazione ma anche dell’influenza del successivo raffreddamento in ambiente, che, tramite post-cristallizzazione e rilassamento degli sforzi, (che variano in funzione del calore) può causare deformazioni del pezzo (18).

### *8.1.2 Stampaggio 3D*

Le tecniche di stampa additiva sono una famiglia molto estesa che sfrutta varie tecniche per produrre oggetti senza l’utilizzo di alcuno stampo. Sono definite additive poiché, a differenza delle tradizionali tecniche in cui si asporta materiale da un blocco per ottenere la geometria definitiva esse agiscono aggiungendo il materiale, uno strato per volta. Gli oggetti così ottenuti presenteranno una elevata anisotropia delle proprietà meccaniche, in quanto l’adesione tra i vari piani, di spessore coincidente con il filamento utilizzato, avrà diversa resistenza rispetto alle proprietà intrinseche del filamento. Essendo una tecnica computerizzata, che necessita solamente di un disegno CAD del materiale per essere eseguita dal macchinario, è molto versatile per produrre geometrie complesse, che tuttavia in alcuni casi richiedono delle strutture di supporto che sono rimosse solo a fine processo.

I metodi più comuni per produrre oggetti polimerici sono il 3d printing estrusivo (che comprende la fabbricazione a filamento fuso e la fabbricazione additiva ad area ampia), la selective laser sintering, la stereolitografia e la produzione di oggetti laminati.

La fused filament fabrication (FFF) utilizza l’estrusione di un filamento attraverso un ugello riscaldato e la deposizione di questo su un letto riscaldato, per evitare che una differenza troppo elevata di temperatura provochi deformazioni eccessive. Il filamento viene depositato seguendo le istruzioni computerizzate che consistono nella scomposizione strato a strato del design computerizzato. La facilità di utilizzo di questi sistemi li ha fatti diffondere in modo considerevole, con la creazione di attrezzature per uso personale e di una grande varietà di feedstock disponibili. L’esigenza di strutture di supporto in alcuni design porta a incrementi indesiderati di tempo e di materiale utilizzato, ma ciò può essere minimizzato con l’ottimizzazione del design. Problematiche invece insormontabili sono i diametri di filamento di dimensionamenti limitati ed aree di stampa relativamente piccole. Questi fattori hanno contribuito allo sviluppo della additive manufacturing ad area ampia.

La big-area additive manufacturing (BAAM), oltre che poter produrre oggetti di dimensioni maggiori, possono anche essere alimentate con l’utilizzo di pellet, se possiedono una tramoggia che alimenta un canale caldo con una singola vite, monitorata da termocoppie. Questo sistema garantisce che

l'estrusione attraverso l'ugello sia propriamente fusa e omogenea, specialmente se si utilizzano miscele o materiali compositi. Gli svantaggi rispetto alla tecnica precedentemente esposta sono il maggiore costo, il maggiore ingombro e che l'aumento di velocità di stampa può causare problemi di rispetto della geometria e una inferiore risoluzione.

L'ottimizzazione dei parametri è stata indagata in diversi studi, con due principali metodologie: la design of experiments (DOE), che consiste nella produzione e successivo test dei campioni, e l'analisi ad elementi finiti (FEA), con la quale si possono studiare la fluidodinamica e il trasferimento di calore in correlazione con le temperature in gioco e la geometria del componente. Con la prima analisi è possibile ottimizzare aspetti molto importanti, come l'energia consumata e la quantità di materiale (ad esempio dimostrando che la tecnica SLS consuma più energia di quelle estrusive e impiega tempi più lunghi). Sempre tramite DOE si valuta la correlazione che alcuni parametri, come l'altezza degli strati, la velocità di deposizione e la temperatura di stampa, hanno sulla accuratezza dimensionale (19). Le simulazioni FEA sono state invece utilizzate per prevedere accuratamente proprietà meccaniche come modulo elastico e di taglio o coefficienti di Poisson in base al design, cosa molto utile per capire se un componente può essere applicato in modo sicuro (20).

### *8.1.3 Produzione di manufatti elastomerici*

Gli elastomeri, o gomme, sono materiali che possono subire grandi deformazioni considerevoli anche per sforzi non molto elevati e sono in grado di recuperare la forma iniziale quando questi sforzi sono rimossi in tempi rapidi. Per essere classificato come elastomeri i materiali devono possedere alcune caratteristiche: lunghe molecole a catena, assenza di cristallinità, catene flessibili, basse forze di adesione intramolecolari, temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella ambiente, presenza di punti di giunzione tra le macromolecole che impediscano lo scorrimento viscoso.

I materiali elastomerici possono essere modellati in vari modi, ma presentano una serie di passaggi produttivi distintivi, che vanno tenuti in considerazione per qualunque metodo venga impiegato. Per produrre un materiale elastomerico commerciale bisogna fissare le caratteristiche del prodotto finito per poi trovare l'insieme di materie prime che andranno mescolate nei rapporti opportuni. Questa operazione è eseguita con l'utilizzo di macchinari appositamente designati per processare le gomme, seguendo la ricetta della miscela che solitamente riporta le quantità di additivi riferite a 100 parti di gomma. I componenti utilizzati si possono dividere in due famiglie, coadiuvanti alla dispersione delle cariche e coadiuvanti della vulcanizzazione. Al primo gruppo appartengono cariche e pigmenti, agenti di masticazione, agenti di peptizzazione, lubrificanti, agenti di omogeneizzazione e agenti disperdenti. I coadiuvanti della vulcanizzazione sono invece i plastificanti, gli antinvecchianti, gli agenti vulcanizzanti, gli acceleranti e i ritardanti di vulcanizzazione e gli attivanti.

Per incorporare con una ottimale dispersione tutti gli elementi sopracitati è necessario utilizzare il processo di masticazione, nella quale l'elastomero è sottoposto a sforzi di taglio per rompere le macromolecole e ottenere in questo modo un materiale lavorabile in modo più agevole, a causa dell'abbassamento della viscosità. Utilizzando agenti di masticazione si migliorano i mescolamenti ottenibili tra diversi elastomeri. Il passaggio successivo è quello che impartisce la forma, e può essere svolto tramite diverse tecniche, ad esempio, tramite estrusione o iniezione in uno stampo. La formatura può coincidere con la fase successiva, di vulcanizzazione.

La fase finale è quella di vulcanizzazione, nella quale si scalda il materiale per ottenere cross-link tra le diverse catene polimeriche. Questa fase è molto importante e dipende fortemente dallo spessore del materiale, che solitamente presenta basse conducibilità del calore. È importante controllare, tramite i tempi, le temperature e le quantità di ciascun additivo di vulcanizzazione, il raggiungimento del

tempo di cura ottimale. Se il processo dovesse continuare dopo questo punto si assisterebbe a un decremento della viscosità dovuto alla degradazione delle catene (21).

### *8.1.4 Extrusion blow moulding*

Le tecniche blow moulding operano su un manufatto preformato, chiamato parison, tramite estrusione o iniezione e consistono nell'insufflare un gas pressurizzato che fa espandere la preforma cava all'interno di uno stampo femmina. Lo stampo fa raffreddare il materiale, mantenuto ad alta temperatura, e conferisce la forma finale all'oggetto.

Il processo inizia con l'estrusione di un tubo verso il basso e con una velocità sufficientemente lenta. Questo tubo scende dalla testa di estrusione formando il parison, e deve avere una viscosità tale da autosostenersi senza però essere già solidificato. Quando il parison ha la lunghezza desiderata, si procede con lo schiacciamento, chiudendo lo stampo e formando la linea di giunzione nella sezione inferiore. Ad essa seguono il soffiaggio ed infine la fase di raffreddamento.

L'influenza di molti parametri (temperatura, proprietà reologiche, velocità estrusione e geometria della bocca di estrusione) sulle caratteristiche finali del parison rendono difficile la perfetta ripetibilità dei pezzi prodotti con questa tecnica. Per controllare l'omogeneità degli spessori bisogna tenere in considerazione due fenomeni importanti: in primo luogo il rigonfiamento in estrusione (die swell), caratteristico dei fluidi viscoelastici, che porta il parison ad essere più spesso della luce di passaggio, e in secondo luogo la discesa del fuso per effetto della gravità, che può portare ad avere una parete più sottile in alto e più spessa nella porzione inferiore (22).

## *8.2 Tecniche di laboratorio*

### *8.2.1 Melt Flow Indexer*

La tecnica per ottenere il melt flow index di un materiale polimerico consiste in un metodo semplice ed economico per fare un rapido controllo di qualità sui materiali da processare per produrre oggetti. Il confronto del valore riportato dalla prova sperimentale e quello presente sulla scheda tecnica del materiale può fornire indicazioni sulla accettabilità del lotto di polimero in analisi, con una prova eseguibile in qualunque stabilimento produttivo, senza bisogno di ricorrere a prove sperimentali più dispendiose e complesse. La prova sperimentale consiste nel portare una quantità sufficiente di materiale da analizzare alla temperatura di analisi, di almeno 20 o 30°C superiore a quella di fusione di quest'ultimo e coincidente con quella utilizzata nella lavorazione, e applicare su di esso una forza, data da un peso normato. Il materiale fonderà all'interno di un cilindro cavo riscaldato con resistenze elettriche e verrà estruso attraverso un capillare. La misura ricavata è la quantità di materiale estruso in 10 minuti di test, ottenendo quindi l'unità di misura del MFI che è g/10 minuti. Questa analisi è inoltre funzionale per valutare quale sia il processo di formatura più adatto alla viscosità del polimero. Non esiste un legame diretto che leghi il melt flow index con la viscosità, ma solamente una relazione approssimata, che sovrastima sempre la seconda proprietà. Inoltre, è importante tenere in considerazione che la viscosità così ottenuta è un semplice punto appartenente al grafico viscosità/shear rate, quindi non fornisce una analisi del comportamento reologico complessivo del materiale (23).

### 8.2.2 Reometro

Esistono diversi macchinari per eseguire i test reologici dei materiali, chiamati reometri, che misurano solitamente una grandezza cinematica, come tempo o velocità, e una grandezza dinamica, come una coppia o una forza, in modo simultaneo. I vari reometri si differenziano tra di loro, in primo luogo, per la geometria utilizzata; essa influenza l'equazione del reometro che relaziona la grandezza reologica, che sarà dunque ricavata con i risultati del test. Una ulteriore differenza tra diverse tipologie di reometri può essere riscontrata nei flussi di materiale generati all'interno di essi: la famiglia dei reometri rotazionali crea un flusso di trascinamento mentre in altri, come il reometro capillare, il flusso è generato da una differenza di pressione tra ingresso e uscita.

I reometri rotazionali, per rendere agevole la misura, forzano il materiale da analizzare in un movimento lungo una traiettoria chiusa, che è quindi ripetuta più volte nel tempo. Ciò è ottenuto tramite la rotazione relativa di due superfici, tra le quali viene posizionato il fluido da analizzare. L'analisi sfrutta la rotazione e i risultati ottenuti da un trasduttore, che misura la coppia che serve per mantenere il sistema in rotazione alla velocità impostata. La coppia (dinamica), tramite diverse equazioni dipendenti dalla tipologia di reometro, fornisce lo sforzo applicato al materiale mentre la velocità di rotazione (cinematica) fornisce il gradiente di scorrimento.

I reometri rotazionali hanno tre differenti geometrie molto diffuse: cilindri coassiali, piatto-cono e piatto-piatto. Tra i due piatti viene inserito il campione cilindrico preparato precedentemente che può essere spesso fino a qualche millimetro. La distanza, il gap indicato come  $h$ , viene solitamente impostata come uguale a circa 3 volte la dimensione maggiore tra le particelle presenti (24).

### 8.2.3 Calorimetria differenziale a scansione

La tecnica DSC (Differential Scanning Calorimetry) serve a misurare il calore scambiato da un materiale in diverse condizioni (temperatura costante per un certo tempo oppure riscaldamenti/raffreddamenti controllati tra due temperature definite). La conoscenza delle transizioni che il materiale polimerico subisce alle varie temperature è molto importante per le applicazioni industriali per studiare l'influenza di eventuali trattamenti termici e la loro influenza su microstruttura e proprietà meccaniche. Lo strumento presenta due porta-campioni, dei quali uno contiene il campione in analisi e l'altro è genericamente vuoto e funge da riferimento. La prova sperimentale consiste nell'applicazione della medesima variazione di temperatura su entrambi i porta-campioni monitorandoli individualmente. Quando una differenza del flusso di calore tra i due elementi viene rilevata, il calorimetro fornisce (o dissipa) calore a uno dei due in modo da mantenere i due porta-campioni alla stessa temperatura. Tramite la prova sperimentale si possono ricavare diverse proprietà dei materiali, nello specifico si possono ricavare le trasformazioni che avvengono con scambio di energia (come transizione vetrosa, fusione, ebollizione o cristallizzazione), ma anche capacità termica e stabilità termica possono essere ottenute. Quando il processo di misura è terminato si ottiene il tipico termogramma, che diagramma la variazione di flusso di calore in relazione con il tempo o la temperatura (che sono quasi sempre intercambiabili essendo la prova effettuata a velocità di riscaldamento costante, ma spesso si utilizza la temperatura perché più significativa per quanto riguarda le proprietà del materiale). Nella curva ottenuta si possono chiaramente distinguere le diverse tipologie di transizioni. Le transizioni di fase di primo ordine, come la fusione, sono identificate dalla presenza di un calore latente. Ciò significa che il sistema necessita di una quantità definita di energia per subire il cambiamento di fase, e che durante questo passaggio la temperatura sarà costante (il calore fornito al sistema non ne aumenta la temperatura). Le transizioni di fase, appartenenti a questa famiglia, sul termogramma saranno visibili come picchi ben definiti. Le transizioni di secondo ordine, che presentano una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera, ad esempio la transizione ferromagnetica, appaiono invece come variazioni nella curva. La transizione vetrosa appare come una

lieve variazione nell'inclinazione della curva, perché questa comporta una variazione nella capacità termica ma non una formale transizione di fase. Tramite la curva ottenuta si possono calcolare le entalpie di transizione, che sono proporzionali alle aree sottese ai picchi delle varie trasformazioni. La DSC è molto utilizzata nella analisi dei polimeri e le loro temperature caratteristiche come T<sub>g</sub> (temperatura di transizione vetrosa), T<sub>c</sub> (temperatura di cristallizzazione) e T<sub>m</sub> (temperatura di fusione). Utilizzando calori di fusione di riferimento in letteratura si può inoltre valutare la percentuale di cristallinità di un dato polimero. Inoltre, se si riscontrano picchi anomali, ciò può essere ricondotto alla presenza di plasticizzanti che saranno visibili attraverso i loro punti di ebollizione. Nel caso dei polimeri, che possono essere semicristallini o completamente amorfi, si possono ottenere due termogrammi molto differenti. I materiali amorfi, infatti, producono come risultato una curva dove è facilmente visibile la temperatura di transizione vetrosa, ma che non presentano picchi nel resto dell'intervallo comune di analisi. Sempre per i polimeri è utile per valutare il processo di curing del materiale, sapendo che il processo di reticolazione che intercorre è esotermico e apparirà come picco nel grafico (25).

#### *8.2.4 Analisi termogravimetrica*

L'analisi termogravimetrica, detta anche TGA, è una tecnica di analisi termica che misura la variazione graduale della massa di un campione nel tempo, all'aumentare della temperatura o nel tempo a temperatura costante. Un tipico strumento è costituito dunque da una bilancia di precisione dentro una fornace a temperatura controllata. Il trattamento termico che avviene al suo interno può essere in aria, gas inerti, vuoto, gas corrosivi, gas ossidanti, gas riducenti e in differenti condizioni di pressione. I dati sono molto spesso espressi su un grafico che relaziona la massa in percentuale rispetto a quella iniziale con temperatura (o tempo). Questa tecnica è molto diffusa per studiare i pattern di decomposizione, specialmente per materiali polimerici. La tecnica può essere impostata in diverse modalità, isoterma (misura la variazione di peso in funzione del tempo a temperatura costante), quasi-statica (la temperatura è incrementata e si attende che il provino raggiunga l'equilibrio prima di avere un altro step di riscaldamento) e dinamica (la temperatura incrementa linearmente durante la prova). La TGA può essere utilizzata per valutare la stabilità termica: se un materiale è stabile, nel range valutato, non si osserveranno perdite di massa. Una semplice caratterizzazione è data dai residui al termine dell'analisi in varie condizioni, le più comunemente osservabili sono quelle dovute alla ossidazione (26).

#### *8.2.5 Microscopio elettronico a scansione*

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è utilizzato per raggiungere ingrandimenti che con i microscopi ottici non sarebbero ottenibili (un microscopio ottico arriva intorno a 1000 ingrandimenti). Questa strumentazione è molto diffusa perché, oltre fornire maggiori ingrandimenti, permette l'ottenimento di informazioni di composizione (se corredata di analisi dei raggi x prodotti, EDX) e cristallografia e presenta una più ampia profondità di campo; ciò permette di avere più regioni distanti a fuoco nella stessa immagine e rende il microscopio SEM adatto a studiare le superfici rugose. Il SEM sfrutta un fascio di elettroni al posto della luce per ricavare l'immagine e può andare ad analizzare molti segnali diversi provenienti dal materiale in analisi. La scelta degli elettroni per svolgere la prova è dettata dal fatto che essi sono facilmente producibili da differenti materiali (il filamento più utilizzato è il tungsteno) e, inoltre, il fatto che essi siano carichi negativamente li rende più semplici da accelerare facendoli attrarre da un anodo con una elevata carica positiva. Inoltre, gli elettroni sono influenzati nel loro moto dai campi magnetici e questi ultimi possono dunque svolgere la funzione di lenti focalizzanti, ruolo che nel caso dei microscopi ottici era svolto da semplici lenti di vetro. Il SEM ha tre elementi principali: colonna elettronica, per produrre il fascio di elettroni e che

contiene elementi per focalizzarlo e direzionarlo tramite campi magnetici, il sistema per produrre, mantenere e monitorare il vuoto nella camera di analisi, e infine il sistema detector, che raccoglie i segnali e produce una immagine processandola.

Il fascio di elettroni primario che colpisce il campione origina molti segnali diversi, che danno informazioni diverse. Questi sono elettroni di Auger, elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi x caratteristici. Questi sono originati da un volume di interazione, in quanto gli elettroni sono di dimensioni ampiamente inferiori a quelle degli atomi che costituiscono il campione da analizzare. Questo volume dipende dall'energia del fascio primario e dal numero atomico  $Z$  della superficie, infatti gli elettroni percorreranno una distanza inversamente proporzionale al numero atomico del campione.

Gli elettroni secondari forniscono informazioni topologiche, perché nelle "valli" il segnale sarà inferiore, e nei "picchi" il segnale sarà maggiore (nelle valli il segnale avrà un angolo solido inferiore in cui gli elettroni secondari potranno fuoriuscire dal campione, viceversa nei picchi il segnale potrà uscire da un angolo solido maggiore). Rilevando gli elettroni secondari si può ottenere una elevata tridimensionalità delle immagini ricavate.

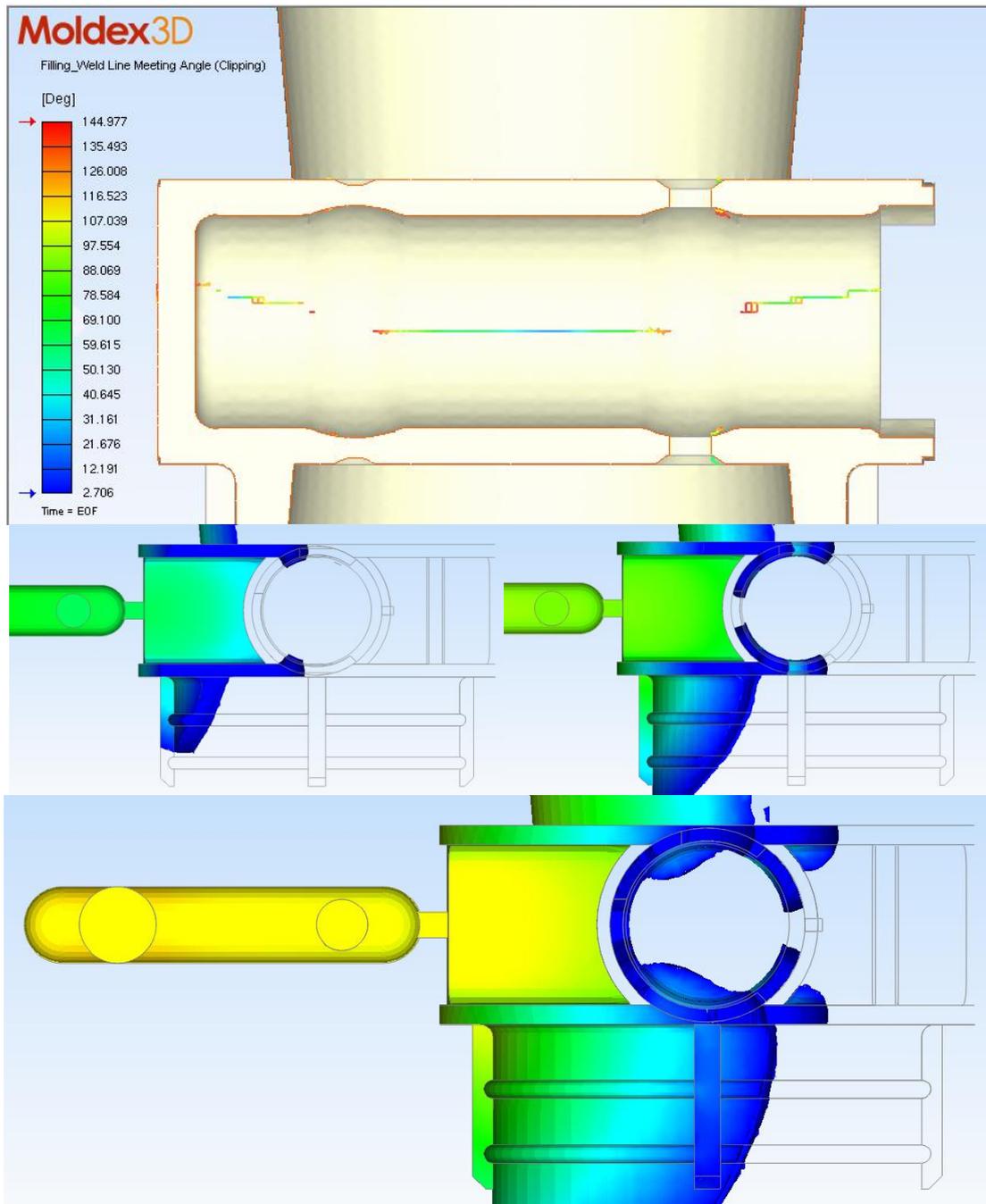
Gli elettroni retrodiffusi sono generati dalle interazioni elastiche del fascio primario. Gli elettroni vengono deviati in modo più intenso da elementi più pesanti (con  $Z$  maggiore) e quindi le regioni che presentano questi elementi appariranno più chiare nella immagine. Per questo motivo gli elettroni backscattered sono utilizzati per evidenziare regioni a differenti composizioni chimiche.

I raggi x provengono dalla regione più profonda del volume di interazione e possono essere analizzati in due diverse modalità, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) o WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Con queste tecniche è possibile quantificare le quantità differenti di elementi, ma bisogna tenere in considerazione che in questo caso non può essere propriamente definita come composizione superficiale.

I campioni che devono essere analizzati con il SEM devono essere preparati in modo opportuno. Ciò non consiste solamente nelle dimensioni opportune ma può comportare l'applicazione di uno strato elettricamente conduttivo, per evitare l'accumulo di carica sul campione, e un processo di stabilizzazione, perché esso possa sostenere le condizioni di alto vuoto necessari per l'analisi (26,27).

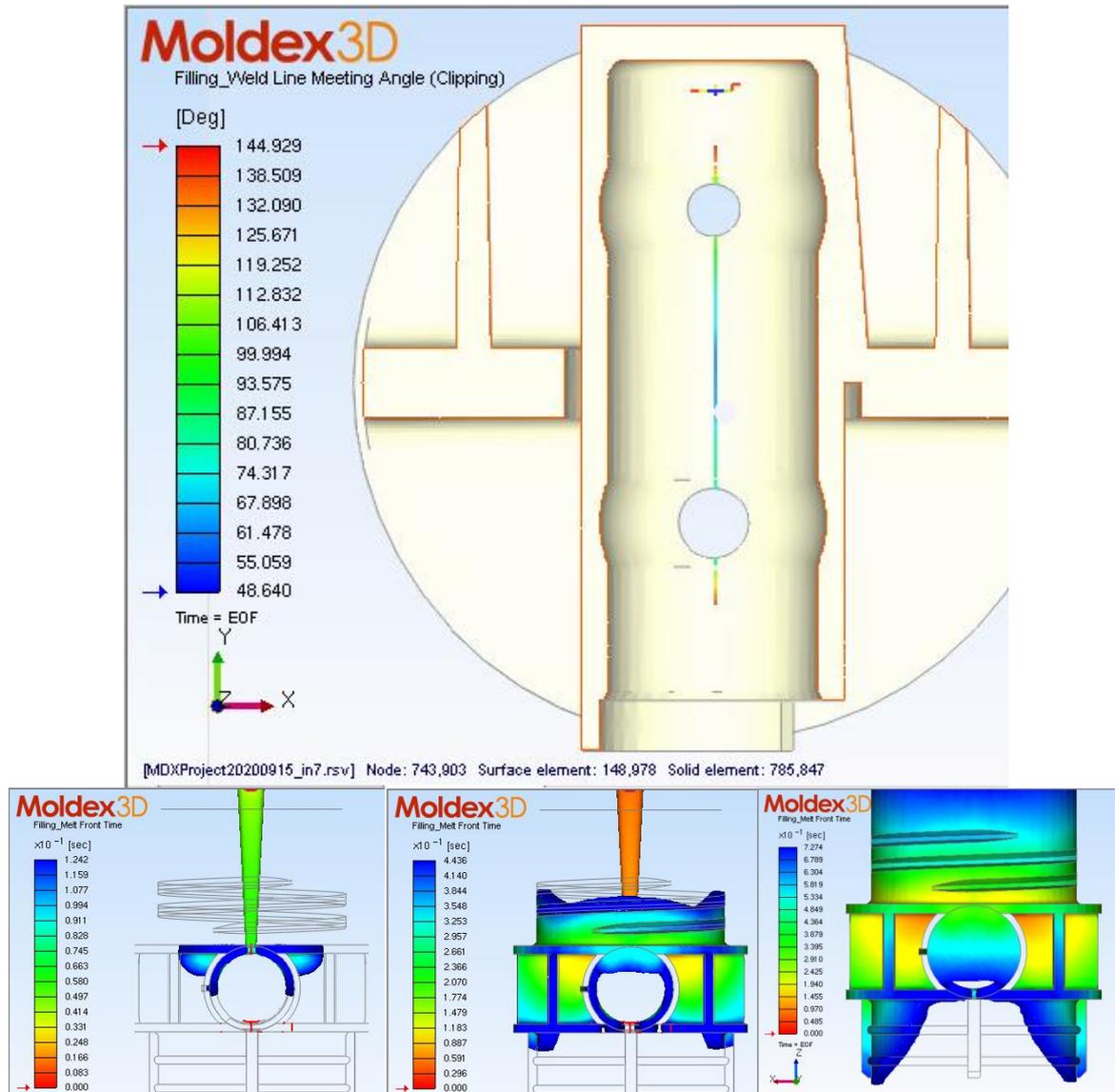
### *8.3 Approfondimenti delle iniezioni rilevanti*

Per aiutare nella visualizzazione dei differenti flussi del fuso polimerico, ottenuti nella simulazione del punto di iniezione originale e nelle quattro configurazioni risolutive si può visualizzare, sempre tramite il software Moldex3D, il riempimento dello stampo progressivo. Si possono inoltre analizzare gli angoli con cui si formano le linee di giunzione. Genericamente a minori angoli si possono associare peggiori resistenze e una maggiore visibilità di questi difetti (28). Nella **figura 8.1** si può vedere che le porzioni più soggette a frattura coincidono con i minimi angoli della linea di giunzione, e si trovano tra le due regioni maggiormente sollecitate (gli alloggiamenti sferici) e ciò dimostra l'influenza preponderante dell'angolo nell'insorgenza della criticità studiata.



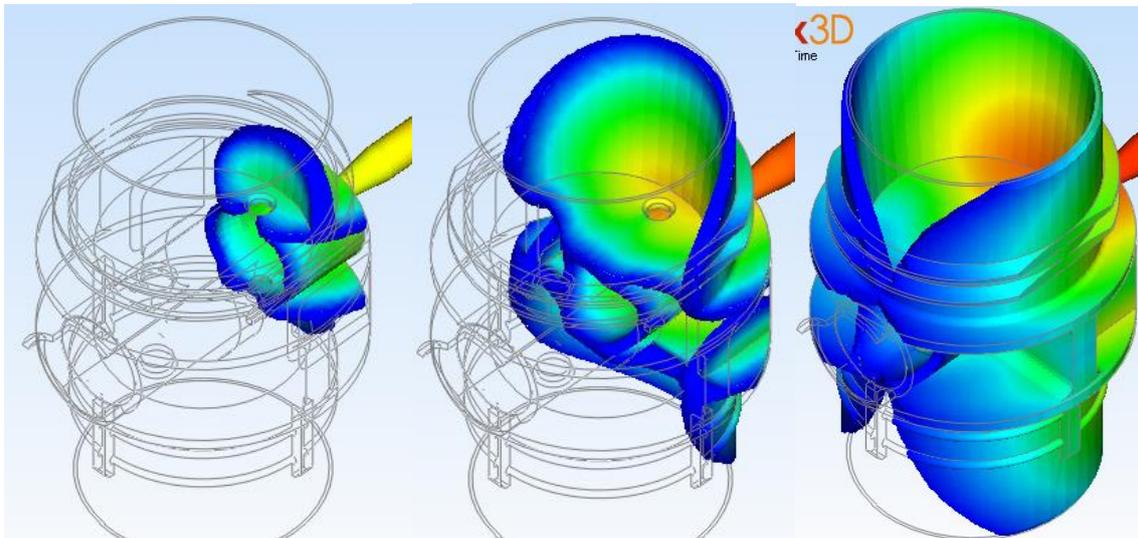
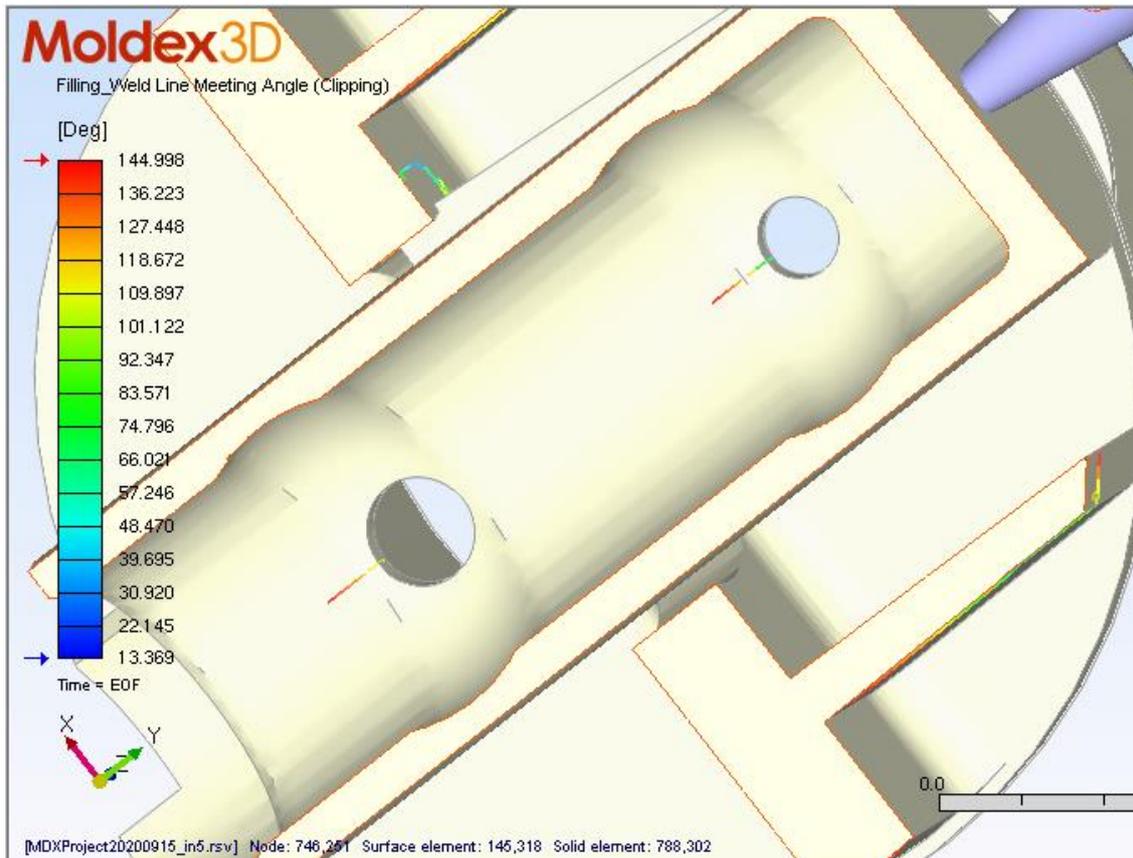
*Figura 8.1: Angoli di incontro della linea di giunzione e tre fasi di riempimento del sistema di iniezione originale (fig. 4.12)*

Nelle figure successive (fig. 8.2, 8.3, 8.4 e 8.5) sono esposti gli angoli di incontro e le fasi di riempimento delle soluzioni confrontate nella sezione 4.7.



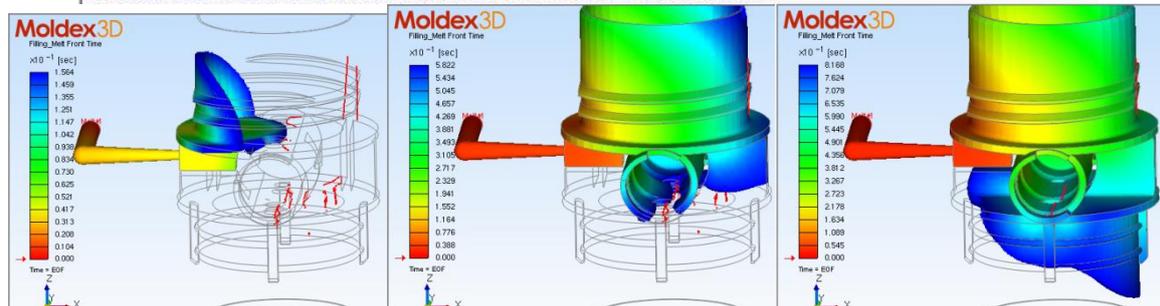
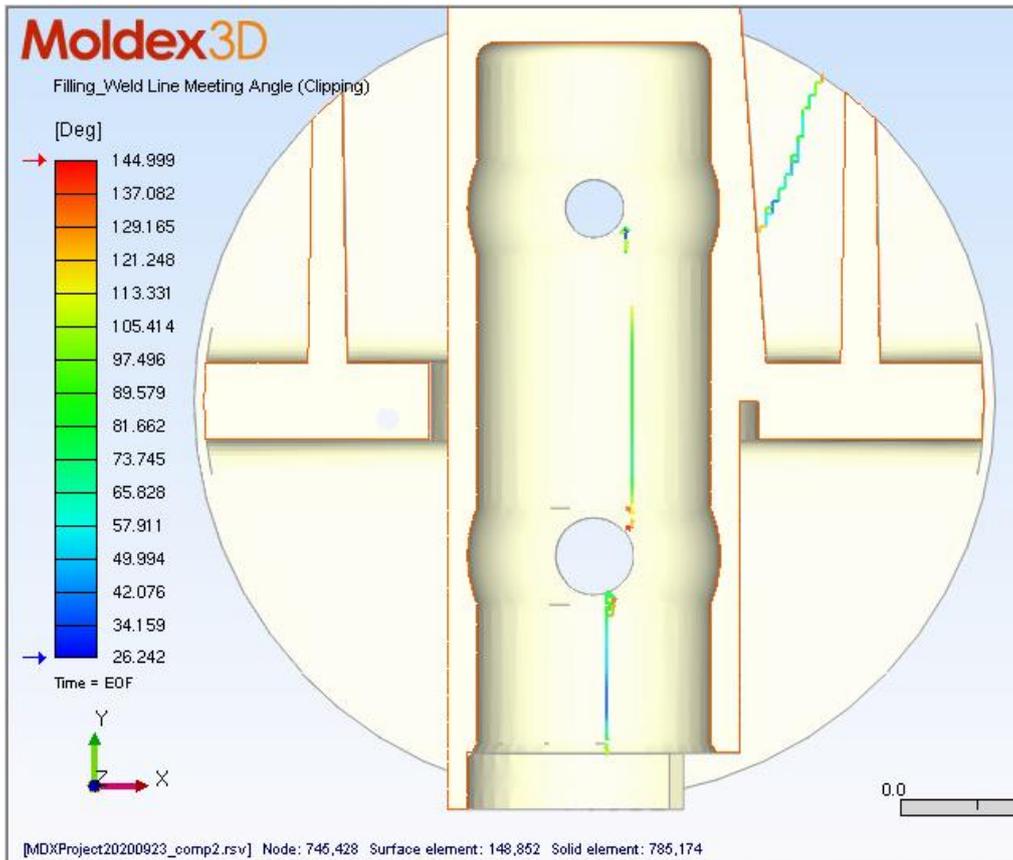
**Figura 8.2:** Angoli della linea di giunzione e fasi di riempimento della simulazione Moldex3D con il punto di iniezione interno (fig. 4.17)

Nella **Figura 8.2** si può facilmente visualizzare che gli angoli di incontro dei flussi di materiale fuso sono decisamente maggiori che nel caso originale e quindi meno critici passando ad un valore minimo di circa 48° rispetto ai circa 2° precedenti.



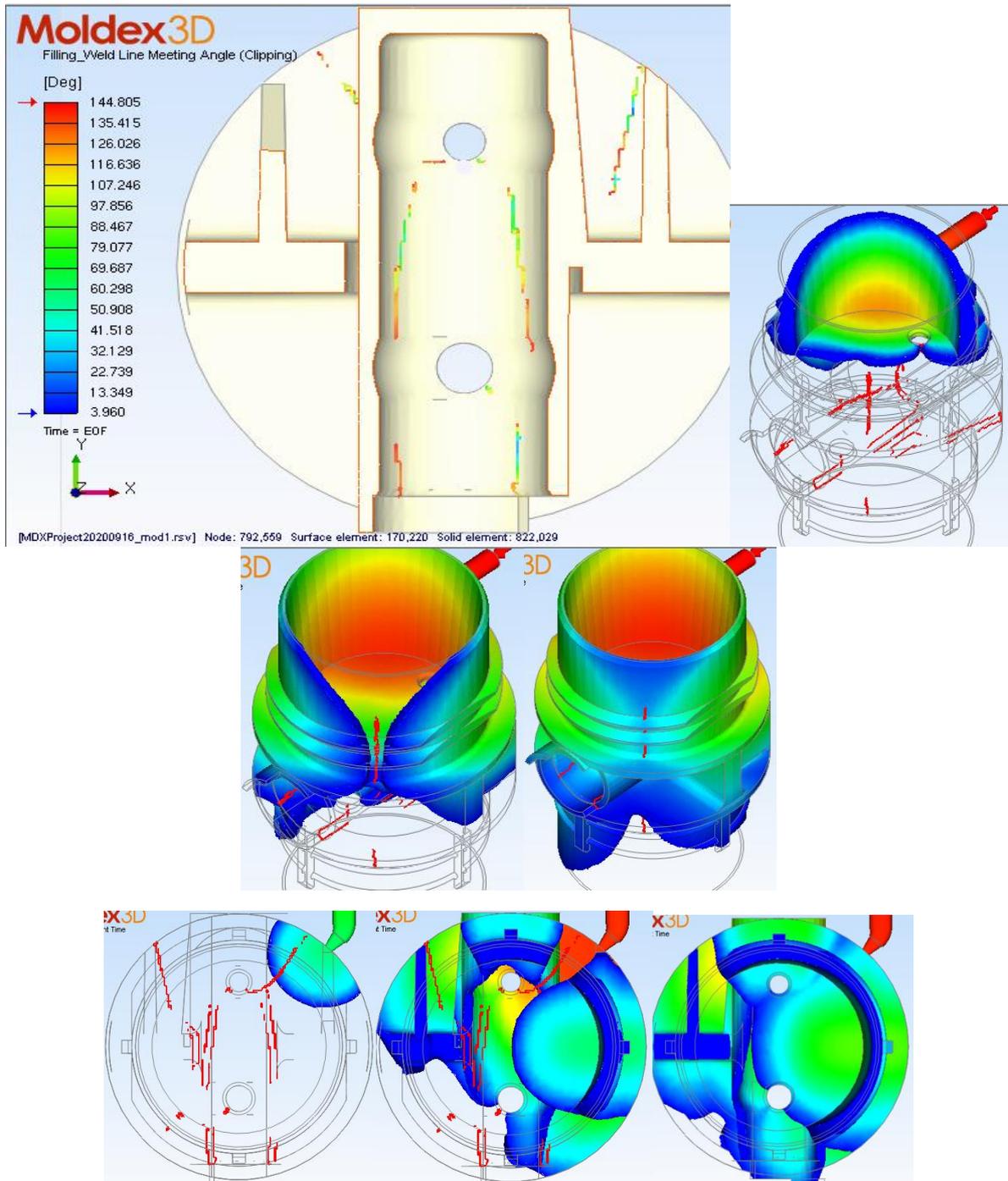
**Figura 8.3:** Angoli della linea di giunzione e fasi di riempimento della simulazione Moldex3D con il punto di iniezione dietro il cilindro (**fig. 4.18**)

Nella **figura 8.3** è possibile visualizzare che gli angoli minimi saranno posizionati in regioni di scarso interesse per la stabilità strutturale del componente mentre le linee di giunzione intorno ai fori passanti presentano angoli maggiori.



**Figura 8.4:** Angoli della linea di giunzione e fasi di riempimento della simulazione Moldex3D con il punto di iniezione originale e il taglio piano (fig. 4.21)

La **figura 8.4** mostra risultati, per quanto riguarda gli angoli di incontro dei flussi nella regione inferiore del cilindro orizzontale, abbastanza simili a quelli nella **figura 8.2**. Tuttavia, nel caso del taglio piano, la linea di giunzione risulterà spostarsi verso regioni più critiche, come già esposto precedentemente.



**Figura 8.5:** Angoli della linea di giunzione e fasi di riempimento della simulazione Moldex3D con il taglio triangolare. Sono presenti due viste, trigonometrica e da sotto del riempimento (**fig. 4.23**)

La modifica a triangolo è quella che comporta i peggiori risultati per quanto riguarda le linee di giunzione che, come visibile nella **figura 8.5**, sono estese e posizionate in prossimità della regione critica. La figura presenta diverse immagini poiché il flusso di fuso di questa configurazione è particolarmente complesso da visualizzare, cosa che si può comunque intuire dalla forma non lineare delle linee di giunzione.



## **9. Ringraziamenti**

Si ringrazia l'azienda sviluppatrice del programma Moldex3D, in particolar modo l'ingegnere Giorgio Nava per la possibilità di utilizzare il software per le simulazioni di iniezione.

È doveroso, inoltre, un ringraziamento alla azienda Traces per l'opportunità di collaborazione e alla disponibilità di tutti, in particolar modo Daniele Tartaro, Alice Barra e Maurizio Maletti.