

LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni
Via Europa, 15 - Bergamo
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

15. BIO CERAMICHE

Per protesi e organi artificiali



Pagliara
prodotti chimici spa



PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it

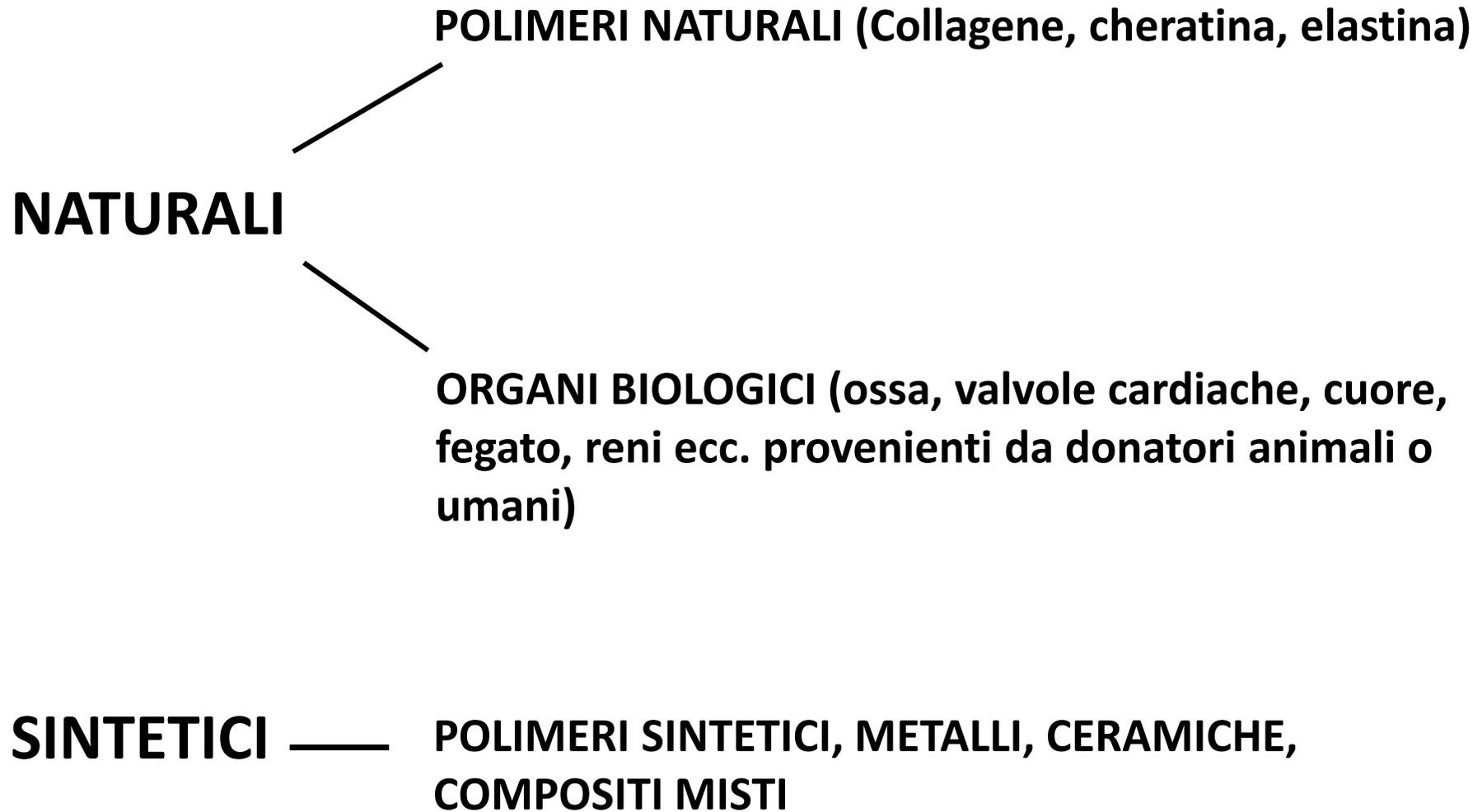
DEFINIZIONI

MATERIALI BIOLOGICI = Tessuti organici molli (muscoli, vasi, nervi) o rigidi (ossa, denti) degli organismi viventi del mondo animale e dell'uomo.

BIOMATERIALI = Materiali estranei all'organismo ma compatibili con i materiali biologici e quindi utilizzabili come protesi in loro sostituzione o integrazione.

MATERIALI INCOMPATIBILI = Materiali estranei all'organismo, non utilizzabili come protesi perché fanno sorgere azioni negative a carico della protesi e/o a carico dell'organismo ospitante.

BIOMATERIALI PER PROTESI



CARATTERI DISTINTIVI

METALLI

Densità elevata

Punto di fusione
basso-medio-alto

Modulo elastico
medio-alto

Reattivi

Duttili

Durezza media

CERAMICHE

Densità bassa

Punto di fusione alto

Modulo elastico
molto-alto

Non reattivi

Fragili

Durezza elevata

POLIMERI

Densità molto bassa

Punto di fusione basso

Modulo elastico basso

Molto reattivi

Sia duttili che fragili

Durezza bassa

RISPOSTA TISSUTALE AL BIOMATERIALE

**NON UTILIZZABILE
(NON COMPATIBILE)**

- DANNEGGIA LA PROTESI (si corrode, si rompe)
- IRRITANTE (il tessuto si infiamma)
- TOSSICO (il tessuto muore)
- CARCINOGENO (il tessuto sviluppa un cancro)
- RIGETTO (riferito al materiale biologico estraneo)

**UTILIZZABILE
(COMPATIBILE)**

- INERTE (non causa risposte negative)-per es. Al_2O_3
- ATTIVO (il tessuto avvolge e fissa le protesi)-per es. Biovetro
- ASSORBIBILE (il materiale della protesi viene gradualmente sostituito dal materiale naturale)-per es. HA e TCP.

HA = Idrossiapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$, principale costituente del tessuto osseo

TCP = Tri Calcio Fosfato $Ca_3(PO_4)_2$.

Bioceramici

□ Ceramici per uso biologico, si dividono nelle seguenti categorie:

- 1) **Bioinerti** (Al_2O_3 , carbonio vetroso) non provocano e non subiscono reazioni con il mezzo fisiologico a contatto
- 2) **Riassorbibili** (idrossiapatite)* materiali di riempimento che rendono possibile durante e dopo la loro dissoluzione, la riformazione dei tessuti
- 3) **Bioattivi** (e.g. biovetro) incrementano i fenomeni di aderenza, ad esempio tramite la stimolazione della ricrescita ossea
- 4) **Incompatibili** = rigetto



* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ = principale costituente tessuto osseo

TIPI DI PROTESI

INTERNE (Oculari, cardiache, vascolari, contenitive di ernie, uretrali, intestinali, otorine, tendinee, ossee, dentali, articolari, mammarie, cosmetiche).

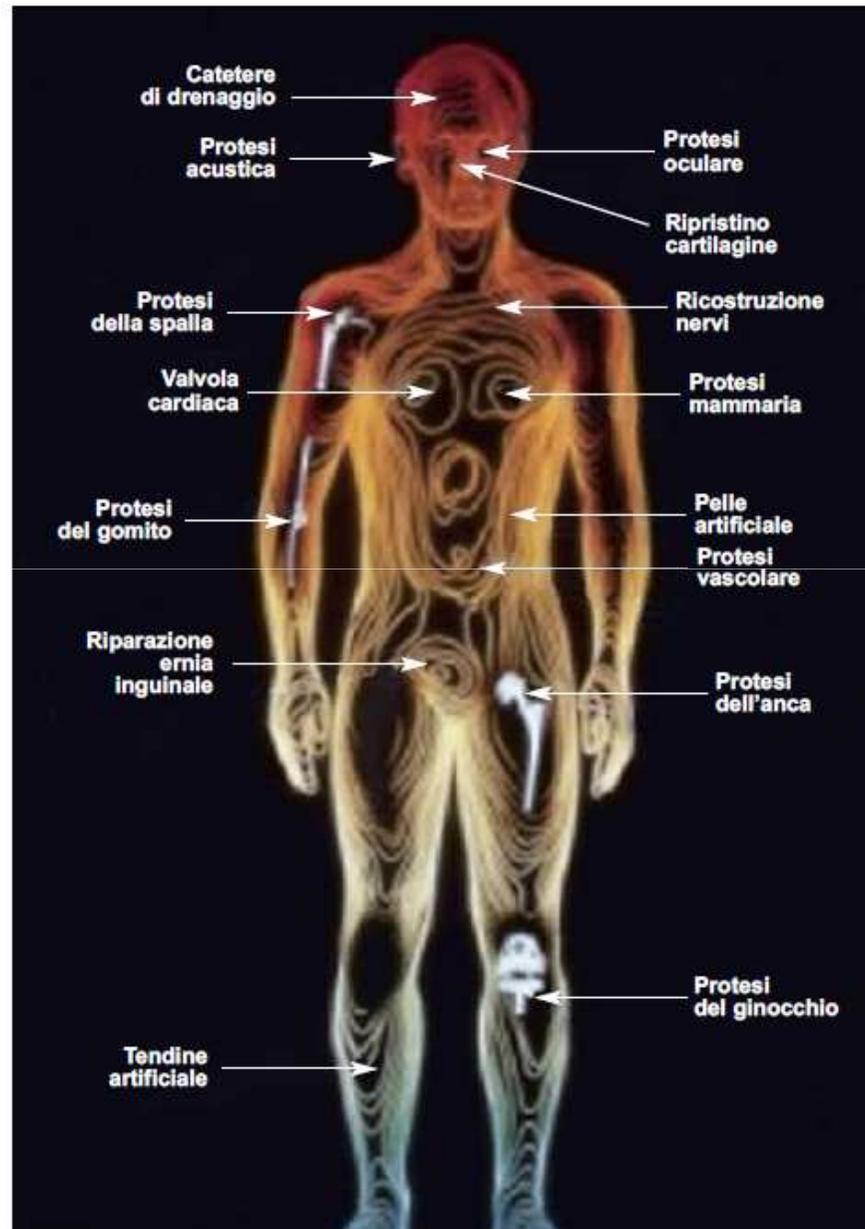
ESTERNE (Occhiali, dializzatori, ossigenatori, protesi ortopediche meccaniche).

PARZIALMENTE

IMPIANTATE (Lenti a contatto, cute artificiale, protesi dentali e acustiche).

**AUSILIARI
MEDICI** (Cateteri, vescica, intestino, suture, sensori, drenaggi, viti, placche).

ESEMPI DI PROTESI



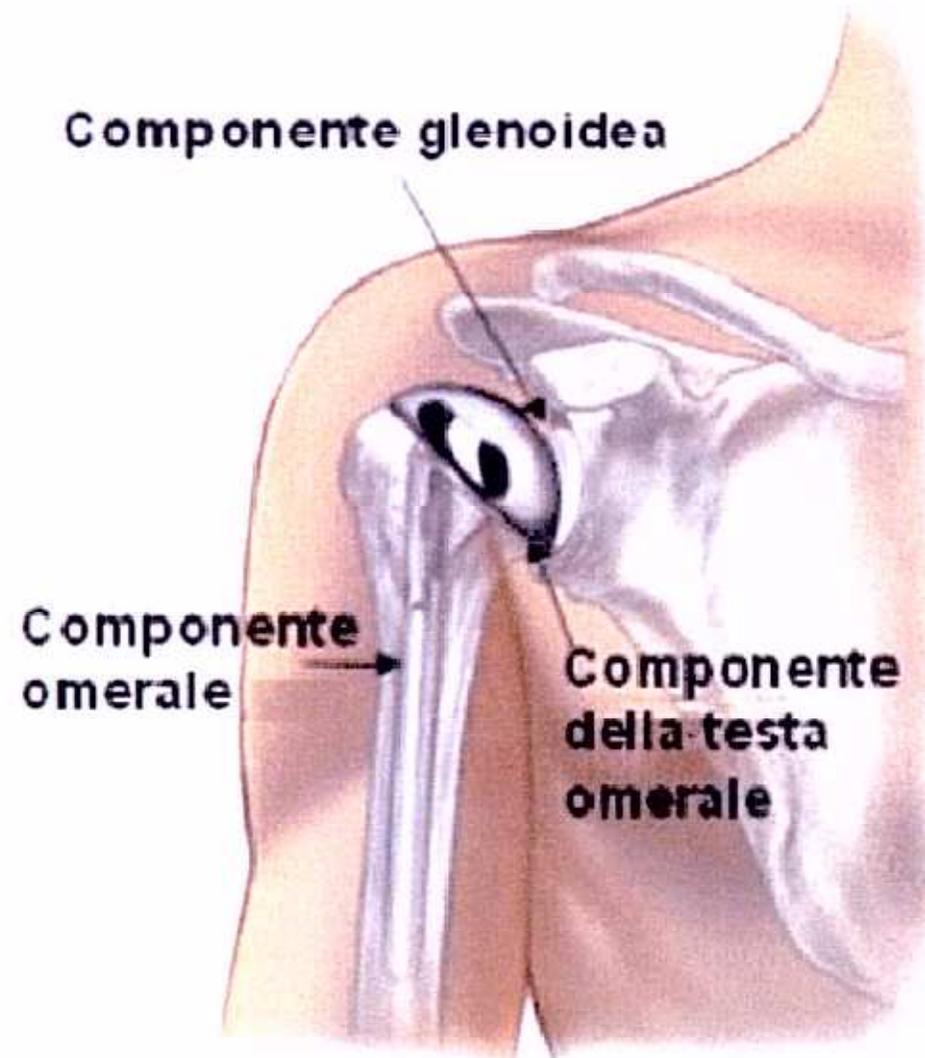
Before



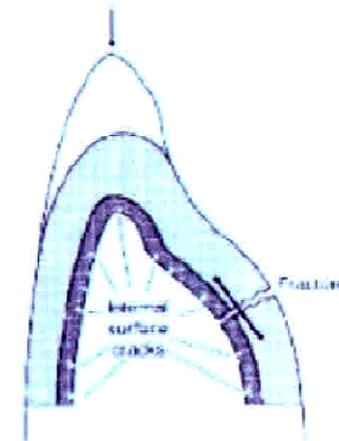
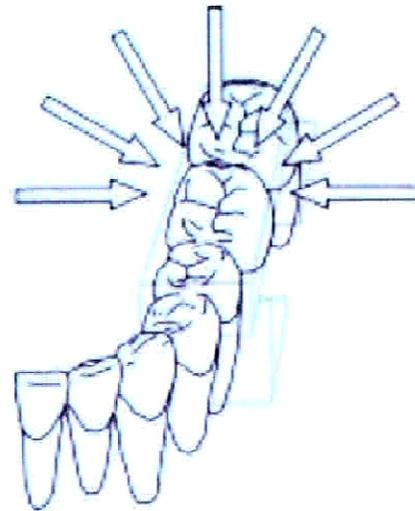
After





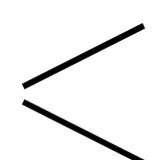


I materiali dentali

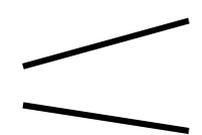


BIOMATERIALI SINTETICI PER PROTESI OSSEE

POLIMERI  **Si** = Termoplastici, termoindurenti, elastomeri, siliconi, fibre organiche
No = Polimeri fenolici non rigenerati

METALLI  **Si** = Ti, Pt, Zr, Fe, Al, Au, Ag, Acciai inox, leghe di Co, Ti, Au, Ag
No = Metalli pesanti (Pb, Cu, Cd, Co, Ni)
Leghe di Pb, Cu, Cd e altri metalli tossici o allergizzanti

CERAMICHE  **Si** = Porcellana, ceramiche tecniche, biovetri, vetroceramiche, fosfati di calcio, carbonio turbostrato, fibre inorganiche
No = Vetri e smalti al piombo

MISTI  = Compositi = PMC, MMC, CMC (idoneità dipende da costituzione)
= Rivestimenti ceramici macro, micro e nano su metalli o polimeri

PMC = Polymer Matrix Composites; MMC = Metal Matrix Composites; CMC = Ceramic Matrix Composites

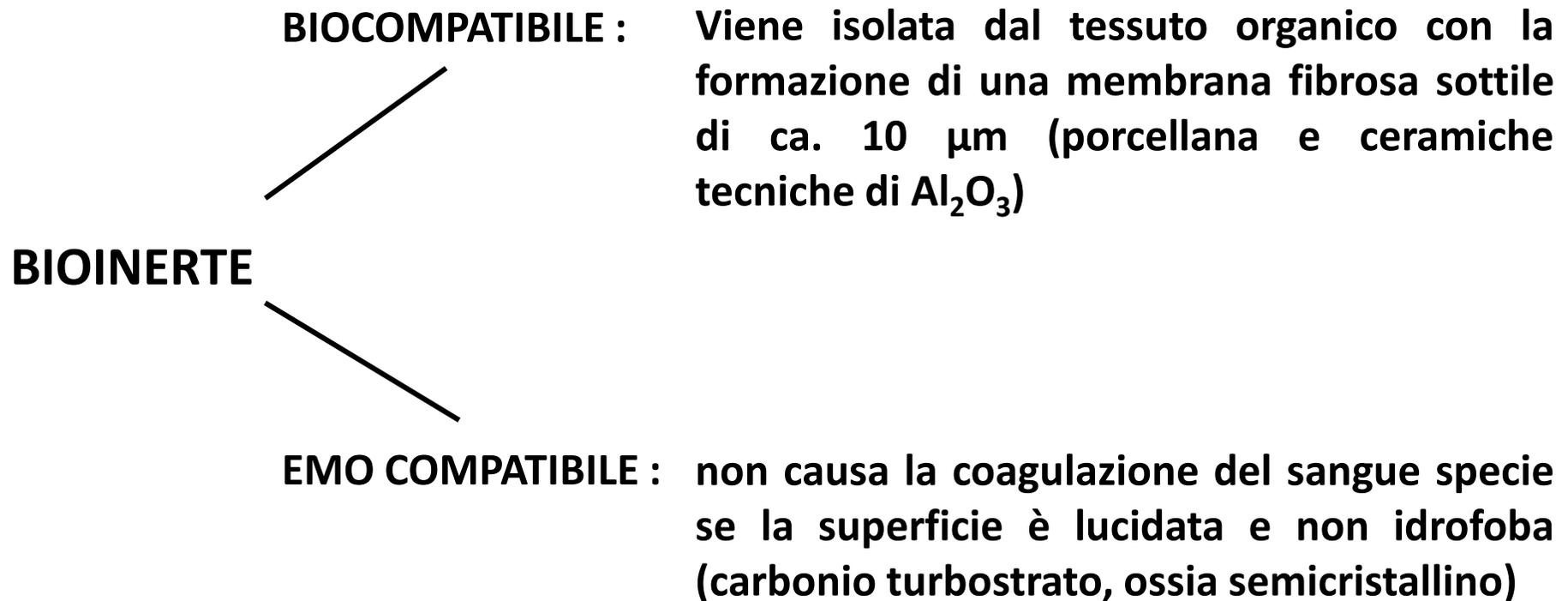
<i>Materiali</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>	<i>Applicazioni</i>
Metallici (acciai, titanio e leghe, leghe di cobalto)	Elevate caratteristiche meccaniche, resistenza alla usura	Scarsa biocompatibilità, alta densità di massa, facilità di corrosione in ambiente fisiologico	Mezzi di osteosintesi, protesi per ortopedia e odontoiatria
Polimerici (siliconi, poliuretani, polietilene, acrilati, fluorurati, poliesteri)	Tenacia, bassa densità, facilità di lavorazione	Bassa resistenza meccanica, degradabilità nel tempo	Suture, cateteri, drenaggi, protesi cardiovascolari, cementi per ossa, dispositivi per il trattamento del sangue
Ceramici (ossidi di alluminio, alluminati di calcio, ossidi di titanio, carboni)	Buona biocompatibilità, inerzia chimica, elevata resistenza alla compressione, resistenza alla corrosione	Bassa affidabilità meccanica, bassa resistenza alla trazione impulsiva, alta densità di massa, fragilità, difficoltà di lavorazione	Protesi d'anca, protesi dentali, dispositivi percutanei
Compositi (metalli rivestiti con ceramici, matrici rinforzate con fibre)	Buona biocompatibilità, inerzia chimica, buone caratteristiche meccaniche, resistenza alla corrosione	Scarsa coesione tra i componenti, difficoltà di lavorazione	Protesi valvolari cardiache, protesi di ginocchio
Biologici (vene, pericardio, valvole cardiache)	Ottima biocompatibilità	Scarsa affidabilità meccanica, difficoltà di trattamento e conservazione	Protesi vascolari, protesi valvolari, rivestimenti

BIO- e EMO-COMPATIBILITÀ

Un materiale chimicamente e biologicamente BIOINERTE è anche BIOCOMPATIBILE nel senso che né la protesi né l'organo ospitante subiscono danni derivanti dal reciproco contatto. In effetti l'organismo ospitante riconosce il materiale come un corpo estraneo e lo isola con una membrana fibrosa di collagene sottile ca. 10 μm . Si comportano così la porcellana, l'allumina, la vetroceramica e le altre ceramiche tecniche esenti da prodotti tossici.

La EMOCOMPATIBILITÀ si ha quando il materiale non causa la coagulazione del sangue con formazioni di trombi in loco o di emboli in circolo. È emocompatibile il carbonio turbostrato (ossia semicristallino).

PROTESI DI CERAMICA BIOINERTE



MATERIALE BIOATTIVO

Se la reazione superficiale con l'organismo è positiva, si stabilisce un legame biochimico sia con il tessuto osseo che con i tessuti molli senza formazione di membrana isolante, con il risultato di un consolidamento della protesi.

Questo comportamento è tipico dei vetri fosfatici ed è favorito dalla microporosità della protesi.

MATERIALE RIASSORBIBILE

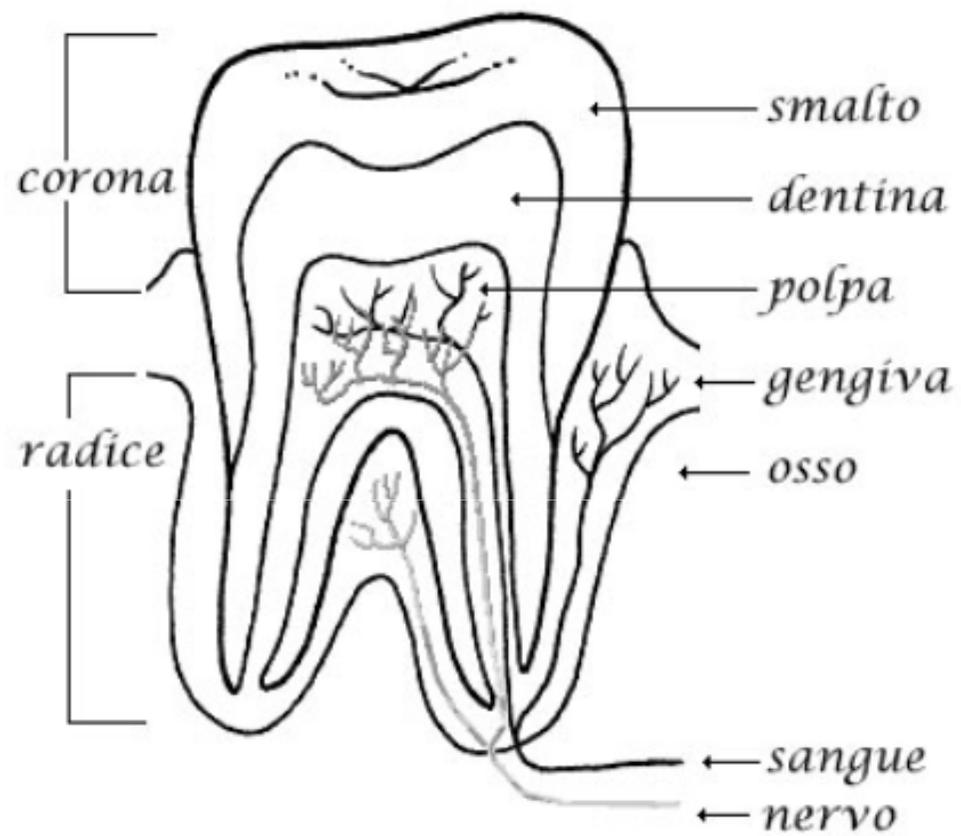
In questo caso la protesi si degrada per essere gradualmente sostituita dal materiale organico originale. Questo comportamento è tipico dell'idrossiapatite (HA), che del resto è il principale componente dell'osso, della dentina e dello smalto dentale.

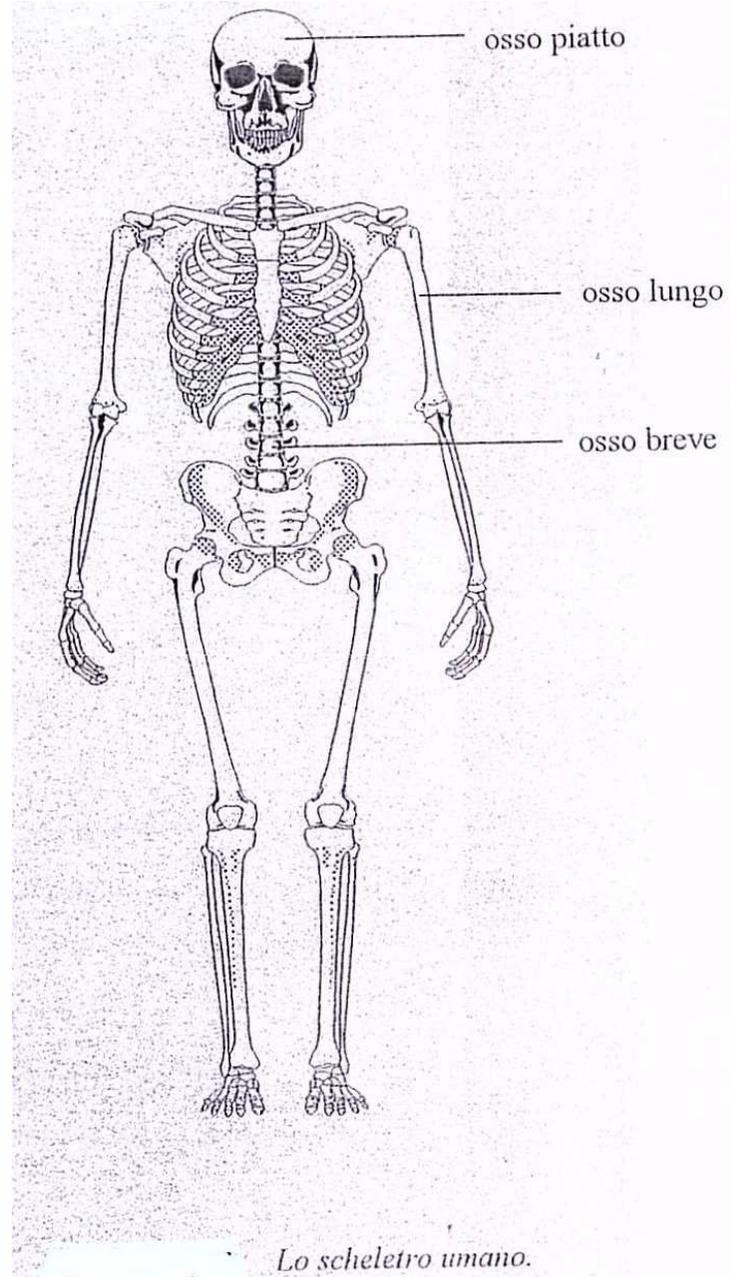
	Frazione MINER %	Frazione ORG. %	H ₂ O%	Durezza MOHS	Compressione MPa	Trazione MPa	Modulo Elast. GPa
OSSO SPUGNOSO	~ 56	~ 32	~ 14	< 3	20	2	0,23
OSSO CORTICALE	69	22	9	~ 3	160	130	17
DENTINA	65	22	13	~ 3	140	52	14
SMALTO DENTALE	96	4	-	> 5	240	70	48

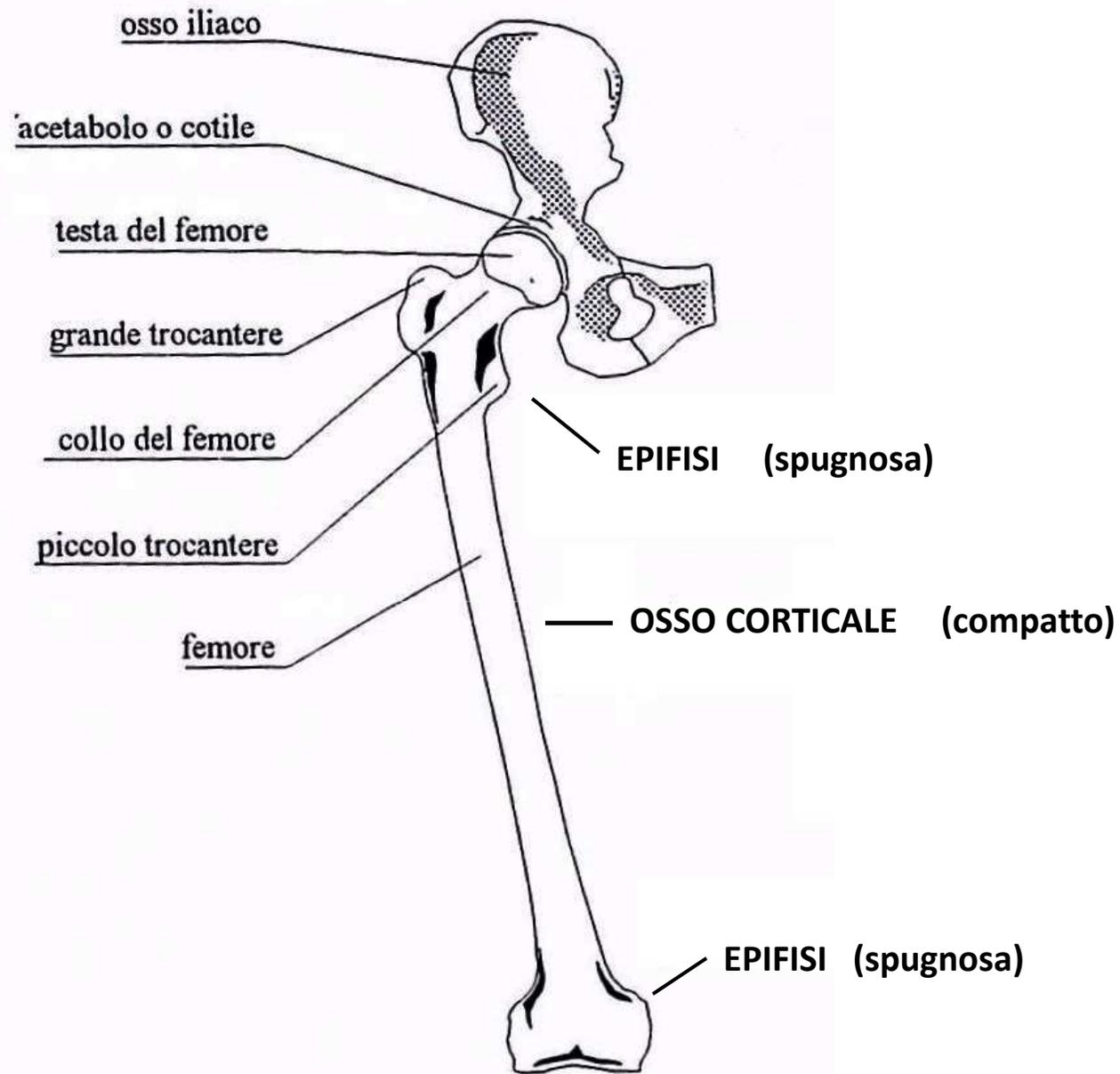
FRAZIONE MINER.= Idrossiapatite: 86%; Calcio Carbonato: 12%; Magnesio Fosfato: 1,5%; Magnesio Fluoruro: 0,5%; Ossido di Ferro: tracce.

FRAZIONE ORG.= Collagene fibroso: 90-96%; Vasi sanguigni: 4-10%.

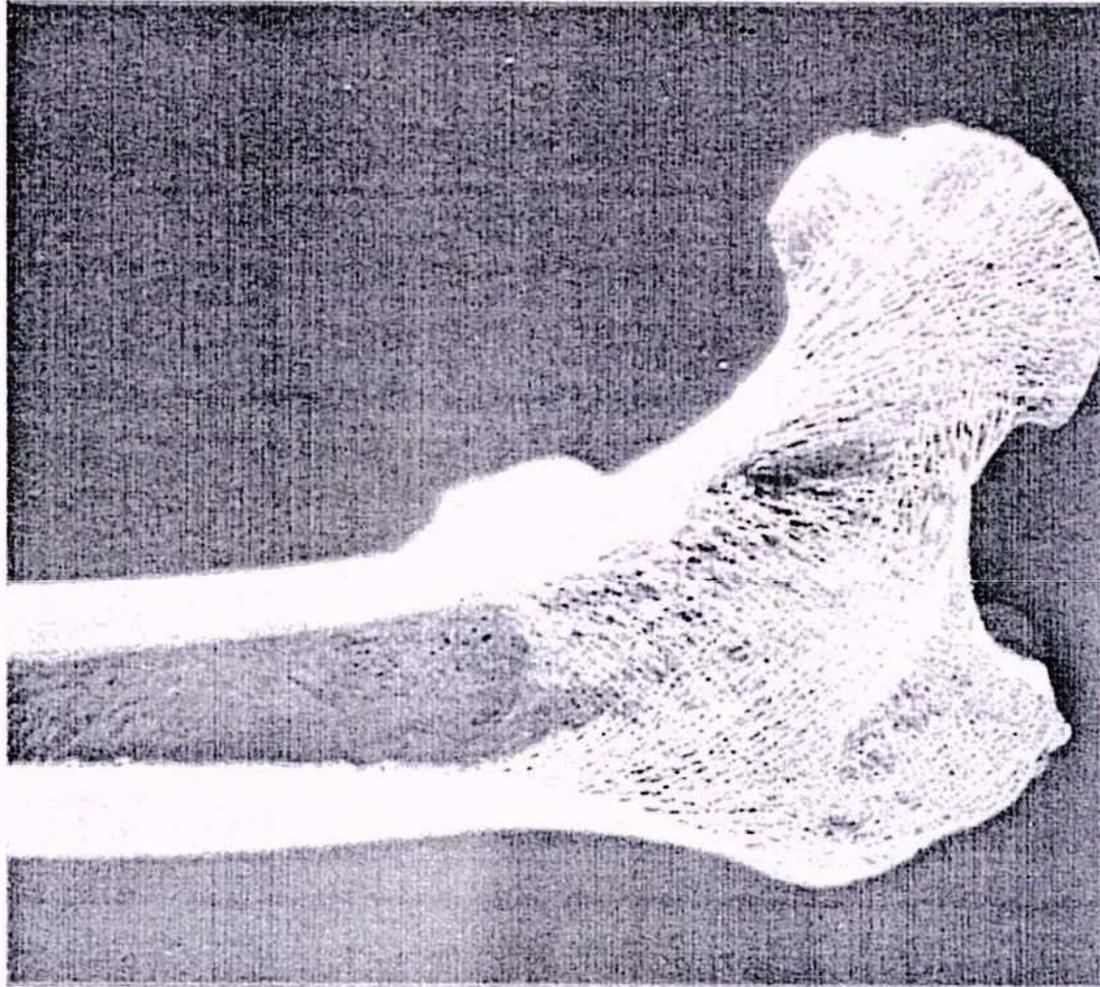
N.B.= Valori orientativi.



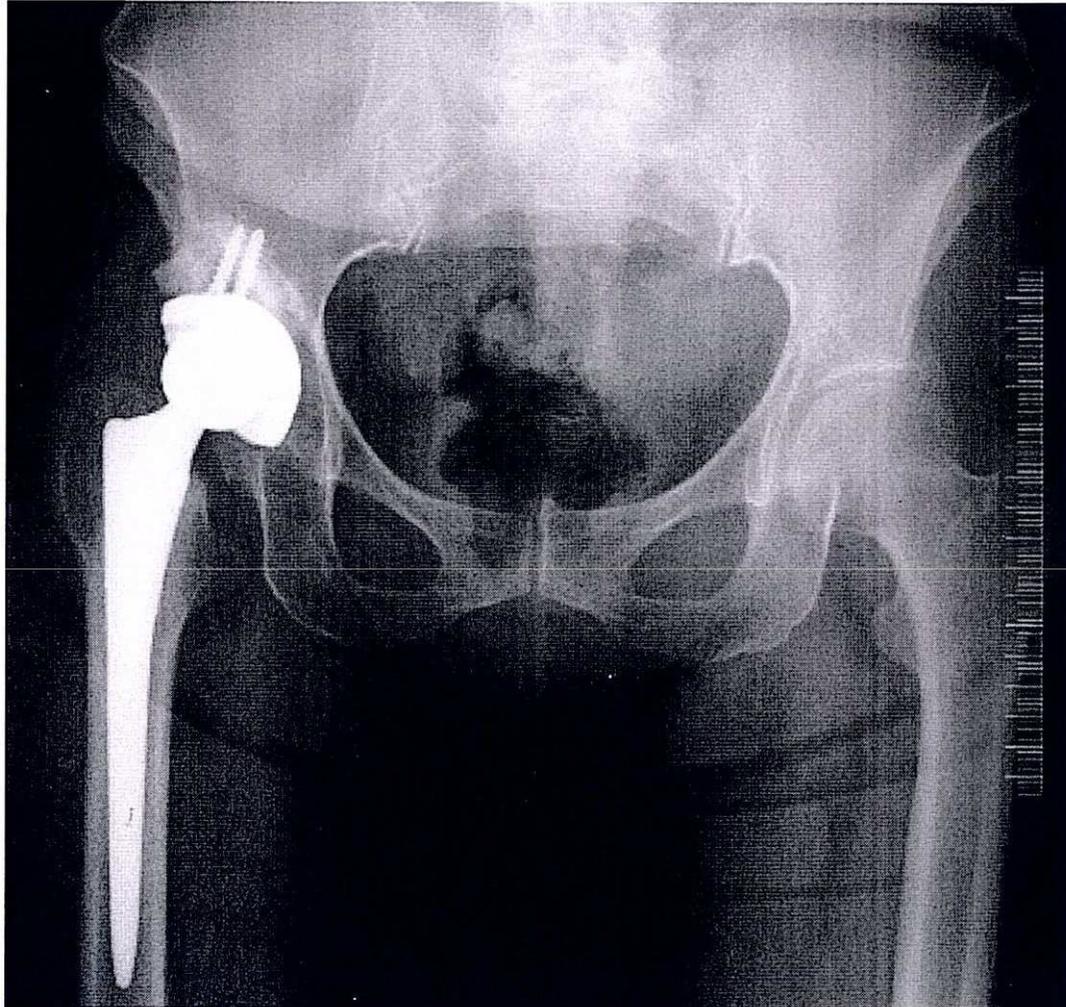




Articolazione dell'anca (coxo femorale).



Sezione longitudinale di un femore adulto.



BIOCERAMICHE

MATERIALE	PORCELLANA FELDSPATICA	CERAMICA TECNICA DI Al_2O_3	BIOVETRO FOSFATICO	IDROSSIAPATITE	CARBONIO TURBOSTRATO LTI, ULTI, GLASSY	VETROCERAMICHE
COMPATIBILITÀ	BIOINERTE	BIOINERTE	BIOATTIVO	BIOASSORBIBILE	EMOCOMPATIBILE	BIOATTIVE
VANTAGGI	ESTETICA ASSENZA DI PORI RESISTENZA A COMPRESSIONE	RESIST. A COMPRESSIONE DUREZZA RESIST. A USURA	a) MICROSFERE b) MONOLITICO c) FIBRE	SI RIGENERA A OSSO NATURALE COMPATTO O SPUGNOSO	BUONA RES.MECCANICA ELEVATA DUREZZA BASSA DENSITÀ LUCIDABILE	
SVANTAGGI	FRAGILITÀ RESILIENZA SCARSA	FRAGILITÀ RESILIENZA SCARSA DENSITÀ MEDIA	a), b) NON PER USI SOTTO SFORZO c) CON FIBRE DI CARBONIO	INIZIALMENTE SCARSE CARATT. MECCANICHE SPEC. SE POROSA	PRODUZIONE SPECIALISTICA MOLTO PARTICOLARE	
IMPIEGHI	CORONE DENTALI	PARTICOLARI ANTIUSURA DI PROTESI ORTOPEDICHE. PICCOLE PROTESI OSSEE OTOLOGICHE. CON SiO_2 e ZrO_2 MIGLIORA RESILIENZA PER PROTESI MONOLITICHE	a) RIEMPIMENTO CAVITÀ OSSEE E MANDIBOLARI b) RICOSTRUZIONI OSSEE SETTORE DENTALE c) PER TENDINI E LEGAMENTI	MONOLITICA PER RICOSTR. OSSEE. RIVESTIMENTI SU TITANIO	LTI) - DISCO DI VALVOLE CARDIACHE ULTI) - RIVEST. GABBIETTE IN Ti DI VALVOLE CARD. GLASSY) - PROTESI MONOLITICHE CARDIOVASCOLARI	

COMPOSIZIONE DELLE BIO CERAMICHE

PORCELLANA FELDSPATICA: Feldspato: 70-75% + Quarzo: 15-20% + Caolino: 5-10% + Allumina: 0-5%

PORCELLANA DENTALE: Feldspato: 93-95% + Caolino: 5% + Allumina: 0-2%

CERAMICA TECNICA: Al_2O_3 ; Al_2O_3/SiO_2 ; Al_2O_3/ZrO_2 ; Y-PSZ; Y-TSZ; TiO_2 ; SiO_2 ; Si_3N_4

IDROSSIAPATITE: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; (Ca/P = 1,66); Fosfato Tricalcico: $Ca_3(PO_4)_2$ (Ca/P = 1,5)

BIOVETRI FOSFATICI: SiO_2 : 55%; CaO: 25%; Na_2O : 16%; P_2O_5 : 6%; B_2O_3 : max 4%; Ca/P = 5,2 moli

VETROCERAMICHE BIOATTIVE: SiO_2 : 46%; CaO: 25%; Na_2O : 5%; P_2O_5 : 20%; MgO: 3%; Ca/P = 1,57 moli

CARBONIO TURBOSTRATO SEMICRISTALLINO: LTI = PIROLITICO = LOW TEMPERATURE ISOTROPIC

ULTI = ULTRA LOW TEMPERATURE ISOTROPIC

GLASSY = VETROSO

N. B. - Valori indicativi

Y-PSZ = Ittrio Parzialmente Stabilizzata Zirconia

Y-TSZ = Ittrio Totalmente Stabilizzata Zirconia

CARATTERISTICHE DISTINTIVE DELLA BIO CERAMICA

- DENSITÀ MEDIO-BASSA ($< 6 \text{ g/cm}^3$)
- DUREZZA ELEVATA, USURA BASSA, RESISTENZA ALL'ABRASIONE
- MODULO ELASTICO MOLTO ALTO, COMPRESSIONE ELEVATA
- CHIMICAMENTE INERTE, NON REAGISCE CON L'OSSIGENO O CON I TESSUTI ORGANICI
- FISICAMENTE INERTE, INSOLUBILE, REFRATTARIA, NON DUTTILE, NON RESILIENTE
- BASSA ESPANSIONE TERMICA, BASSA CONDUTTIVITÀ ELETTRICA, DISCRETA CONDUTT. TERMICA
- FRAGILITÀ ALTA/ALTISSIMA

BIOCERAMICHE

Materiali ceramici e loro applicazioni in campo medico

MATERIALI	CLASSIFICAZIONE	IMPIEGO IN MEDICINA
Carbonio LTI, Carbonio ULTI	Bioinerte	Valvole cardiache artificiali, anelli di supporto metallici, cateteri.
Al ₂ O ₃ , Carbonio ULTI, YPSZ	Bioinerte	Giunti articolari in ortopedia.
Al ₂ O ₃ , Carbonio	Bioinerte	Rivestimenti (<i>Tissue ingrowth</i>) per applicazioni cardiovascolari, ortopediche, dentali e maxillofaciali.
Idrossiapatite (Hap), Vetri e vetroceramica bioattivi	Bioattivo	Rivestimenti (Legame chimico).
TCP, Gesso, Vetri bioreattivi	Biorassorbibile	Riempimenti ossei riassorbibili.
Al ₂ O ₃ , Carbonio, Hap, vetri bioreattivi	Bioinerti, Bioattivo	Implantologia dentale.
Al ₂ O ₃ , Hap, vetri bioreattivi compositi	Bioinerte, Bioattivo	Riempimenti alveolari e peridontali.
Al ₂ O ₃ , Hap, vetri bioreattivi	Bioinerte, Bioattivo	Otorinolaringoiatria.
Carbonio, Hap, ceramici vetrosi	Bioinerte, Bioattivo	Accessi percutanei.
Compositi polilattici (PLA)/fibre di Carbonio	Bioinerte	Tendini e legamenti.

TCP = Tricalcio Fosfato

Hap = Idrossi Apatite Porosa

PLA = Acido-Poli Lattico $n \text{ (HO-CH-COOH)} \longrightarrow \text{H-(O-CH-CO)}_n\text{-OH}$ idrosolubile



BIOCERAMICHE TRATTATE SINGOLARMENTE NEI CAPITOLI SEGUENTI

1 - PORCELLANA FELDSPATICA DURA

2 - ZIRCONIA

3 - ALLUMINA

4 - BIOVETRO

5 - IDROSSIAPATITE

6 - CARBONIO TURBOSTRATO

1 - PORCELLANA FELDSPATICA

Trova impiego principalmente per le corone dentali. Richiede materie prime di purezza controllata e esente da ossidi tossici o colorati. L'opacità, la traslucenza e la tenue colorazione richiesta vengono ottenute con l'aggiunta di ossidi delle terre rare. Con le materie prime finemente macinate si produce un atomizzato che viene isostaticamente pressato e poi precotto a 900°C per permettere di eseguire sul monolita le necessarie operazioni meccaniche e di fresatura. Segue la definitiva cottura a 1300-1400°C per 30-60 minuti e la necessaria rifinitura.

La densificazione durante la cottura avviene per greificazione ad alta percentuale di fusione. Si ottiene così un monolita esente da pori anche senza smalto.

PORCELLANA DURA

Materiale bianco o compatto ottenuto per cottura di sostanze argillose a temperatura superiore a 1300 °C . La porosità è quasi nulla e la durezza superficiale è elevatissima



FACCETTE DI PORCELLANA

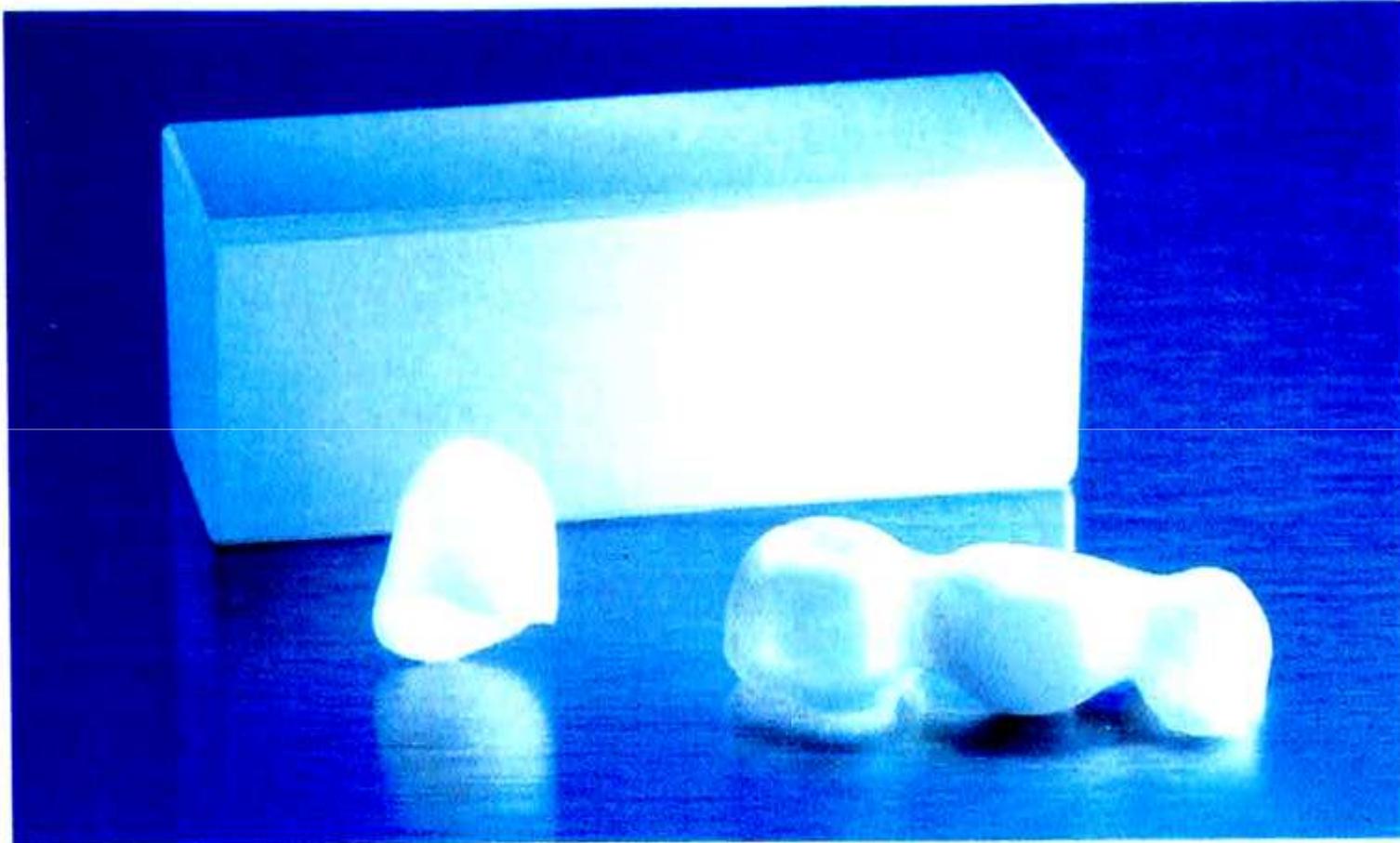


2 - ZIRCONIA PER PROTESI DENTALI

Di recente la porcellana è stata sostituita dall'ossido di zirconio (PSZ) che mostra maggiore tenacità durezza, resistenza meccanica e all'usura. Questo prodotto viene fornito in dischi, blocchi e solidi pressati e presinterizzati a 900°C. Con la lavorazione meccanica vengono formate le corone dentali in modo da raggiungere con la successiva sinterizzazione a 1450°C per due ore, la durezza finale. Il fornitore comunica il ritiro corrispondente alla partita fornita, per poter calcolare le dimensioni finali.

PSZ = Zirconia Parzialmente Stabilizzata

ZIRCONIA PRESINTERIZZATA A 900°C PER PRODOTTI DENTALI



ZIRCONIA STABILIZZATA PER PROTESI DENTALI

ESEMPIO COMPOSITIVO:

ZrO ₂ + HfO ₂	= 94,6 %	Densità g/cm ³	= 6,07
Y ₂ O ₃	= 5,2	T. fusione °C	= 2730
Al ₂ O ₃	= 0,2	Durezza Mohs	= ca. 7,5
	<u>100</u>		

Proprietà meccaniche a temperature ambiente

Assorbimento di acqua	%	:	0
Durezza Vickers	(HV)	:	1250
Resistenza alla flessione	MPa	:	1400
Tenacità alla frattura	MPa m 0,5	:	5
Modulo di Young	GPa	:	160
Conducibilità termica a 20°C	W/m*k	:	2,68
Temperatura max. di utilizzo	°C	:	1 000
Trasmittanza (D65)	%	:	0
Coeff.di espansione termica	x10 ⁻⁶ °C ⁻¹	25 ÷ 400°C	: 10
		25 ÷ 800°C	: 10.5
Resistenza allo shock termico	ΔT°C	:	300

3 - ALLUMINA

La biocompatibilità deriva dall'inerzia chimica e biologica. Le relative protesi vengono riconosciute dall'organismo ospitante come corpo estraneo ed isolate con una membrana molto sottile (10 μm) di collagene fibroso. La bioallumina di elevata purezza (99,9%) viene mescolata con additivi di sinterizzazione (0,5% SiO_2 + 0,25% MgO) e con un legante organico (2-4% PEG) che fornisce plasticità e manipolazione al verde.

L'atomizzato pressato isostaticamente viene precotto a 1200°C e sottoposto a lavorazione meccanica seguita da cottura finale a 1600-1700°C per 1-2 ore.

Si termina con la rifinitura e la lucidatura con pasta diamantata.

La grande durezza dell'allumina (Mohs 9) le conferisce ottima resistenza all'abrasione, all'usura e alla fatica. A causa della fragilità in genere non si fanno più le grandi protesi complete di allumina ma solo i particolari dell'articolazione soggetti a usura, come per es. la testa femorale e la relativa coppa acetabolare. Lo stelo della protesi è invece in titanio eventualmente rivestito di idrossiapatite. Analogo procedimento si adopera per altre materie prime come ZrO_2 , TiO_2 , a parte la cottura sotto azoto per SiC e Si_3N_4 .

PEG = Poli Etilen Glicole

Coefficienti di attrito dinamico per alcuni accoppiamenti articolari

<i>Accoppiamento</i>	<i>Coefficiente di attrito dinamico</i>
Acciaio-Acciaio	0.5
Co/Cr – Co/Cr (con soluzione salina)	0.35
UHMWPE – Acciaio (con siero)	0.12 ÷ 0.7
UHMWPE – Acciaio (con fluido sinoviale)	0.4 ÷ 0.5
UHMWPE – Co/Cr (con siero)	0.05 ÷ 0.11
UHMWPE – Ti6Al4V (con siero)	0.05 ÷ 0.12
Al ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (con soluzione salina)	0.09
UHMWPE – Al ₂ O ₃ (con soluzione salina)	0.05
Articolazione anca (con soluzione salina)	0.005 ÷ 0.01
Articolazione anca (con fluido sinoviale)	0.002

UHMWPE = Ultra High Molecular Weight Poly-Ethylene

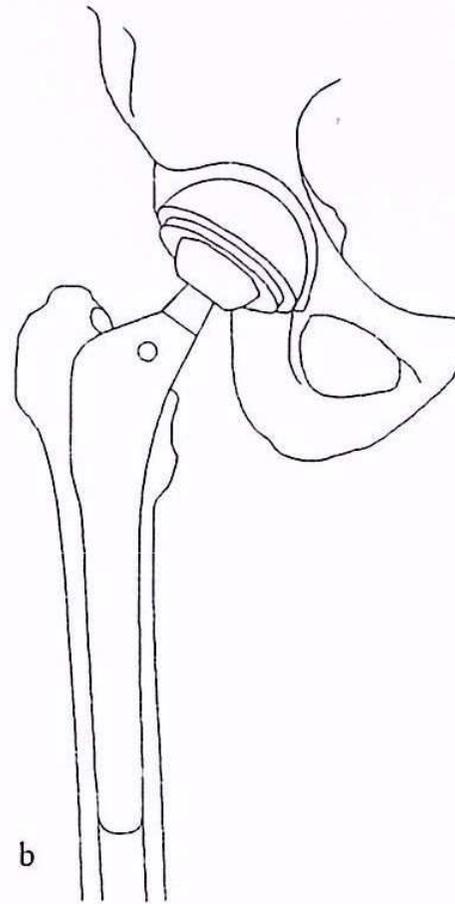
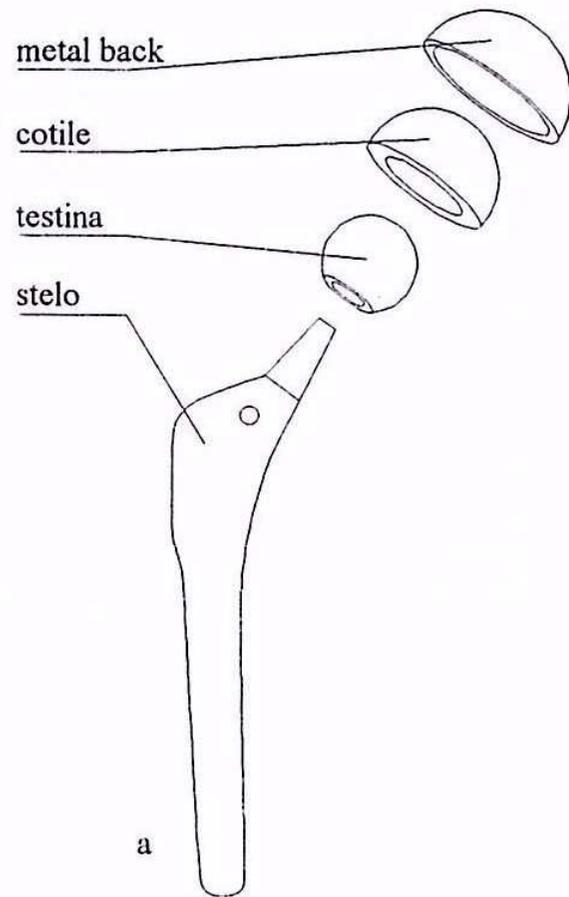
ABRASIONE ANNUALE

Materialkombination	Jährlicher Abrieb
Metall/Polyethylen (PE-UHMW)	0,2 mm
Keramik/Polyethylen (PE-UHMW)	0,1 mm
Keramik/Keramik	0,05 mm
Gelenkkugelkopf und Pfanne aus heißisostatisch gepresstem Al_2O_3	< 0,001 mm

Abriebwerte verschiedener Materialpaarungen für Hüftgelenkkugelköpfe und Pfanneninserts im Vergleich

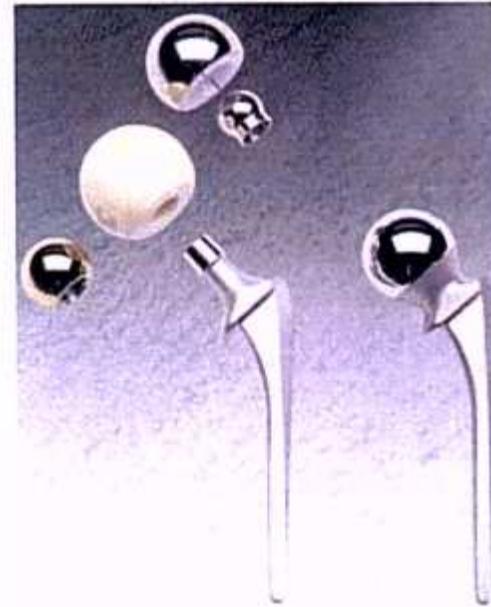
UHMW = Ultra high molecular weight (> 4,2 milioni) particolarmente resistente all'usura.

PE = Poli Etilene



a: componenti di una protesi d'anca; b: protesi impiantata.



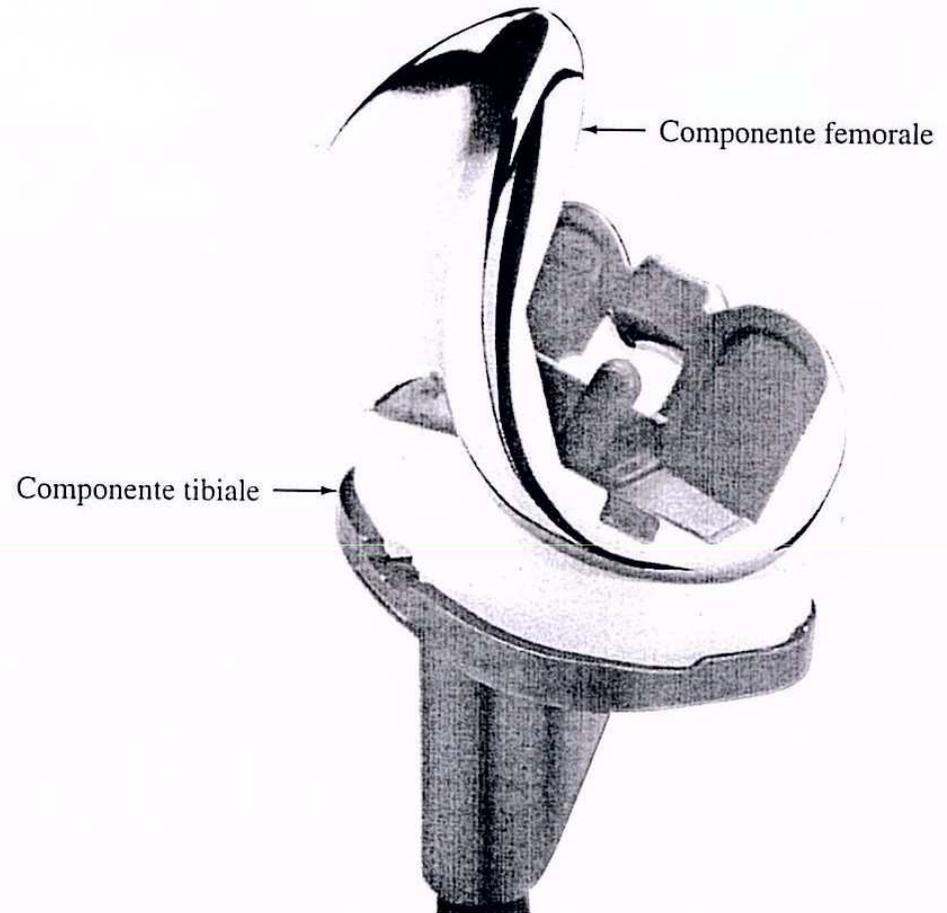


Cotile in Al_2O_3 con geometria esterna a terrazze, maggiore diametro equatoriale e rivestimento con idrossiapatite su superficie rugosa.

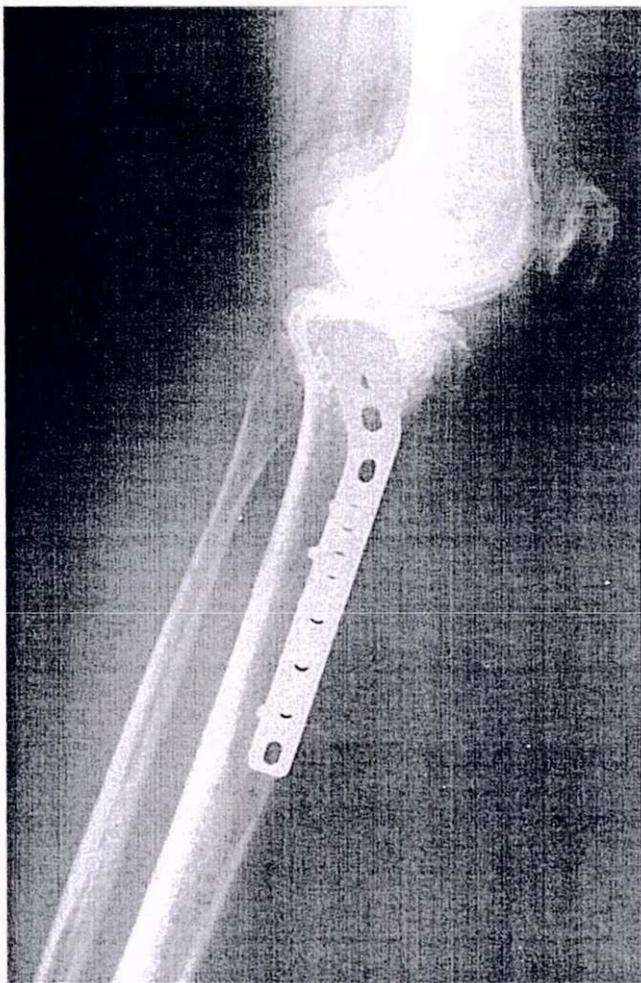




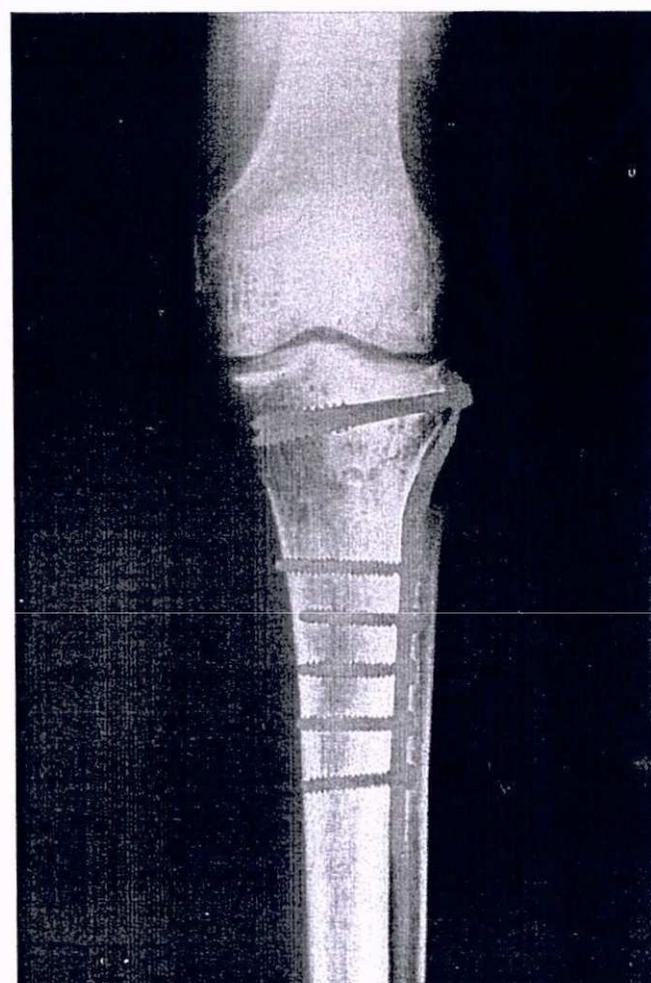
*Die verschiedenen
Fertigungsstadien
eines Hüftgelenk-
kugelkopfs im
Vergleich: Grün
(hinten links),
gesinterter Kug-
kopf (vorne),
hartbearbeitete
Kugelkopf (hinten
rechts)*



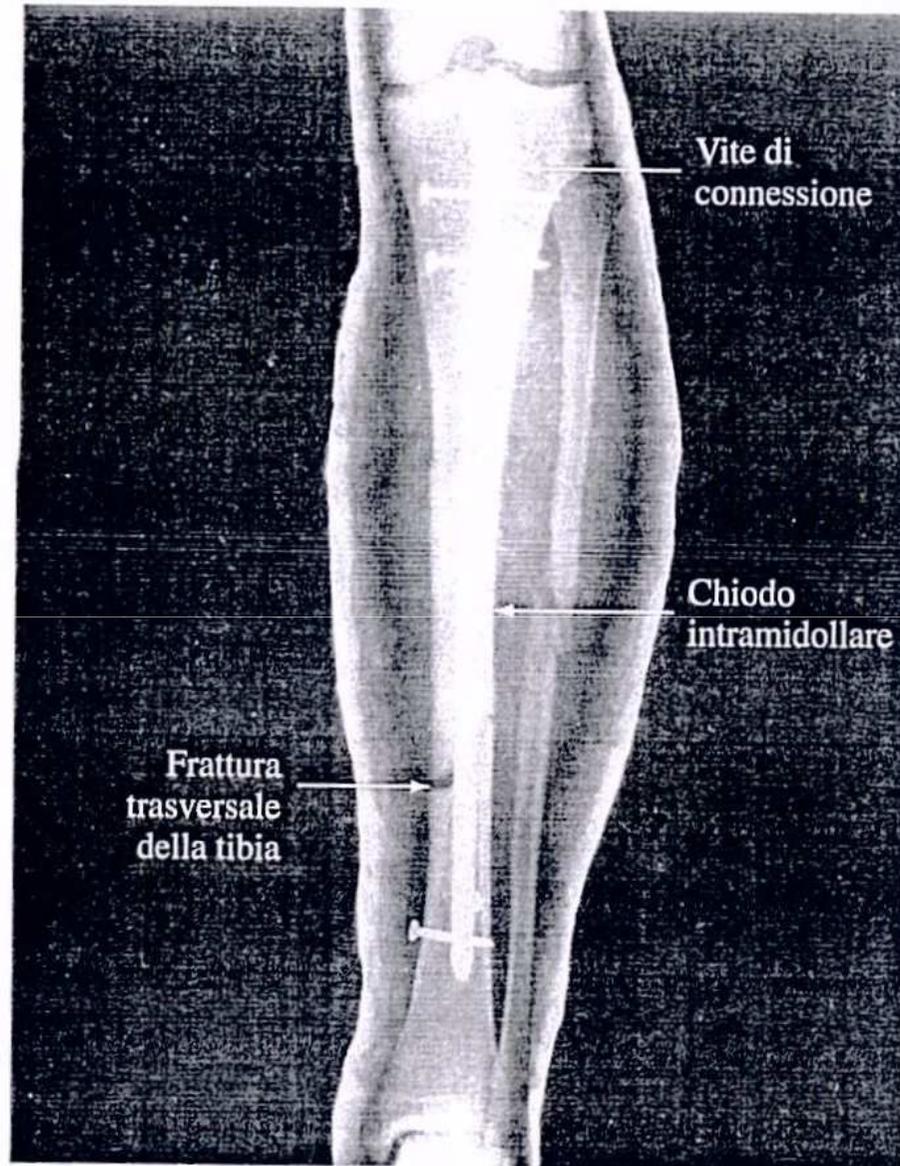
Protesi per la sostituzione del ginocchio



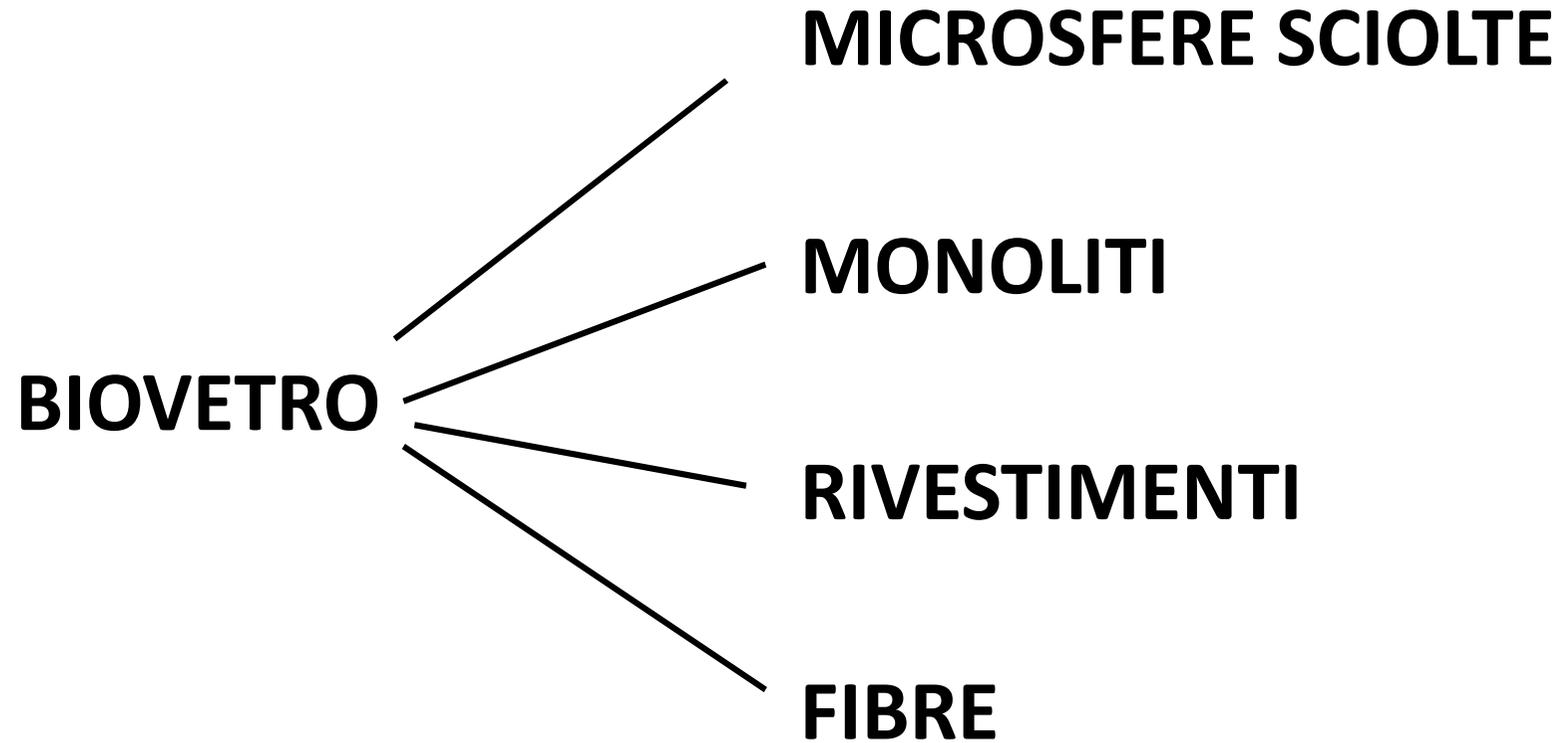
Placche di osteosintesi per ossa lunghe.



Riduzione di una frattura fibulare con placca e viti di compressione



4 - BIOVETRO



BIOVETRO

Possiede una bioreattività superficiale che consiste nella formazione di un legame biochimico con il tessuto organico ospitante con produzione di collagene aderente e compenetrante. Le microsfere utilizzate per riempire le cavità ossee (mandibolari) vengono così compattate e consolidate.

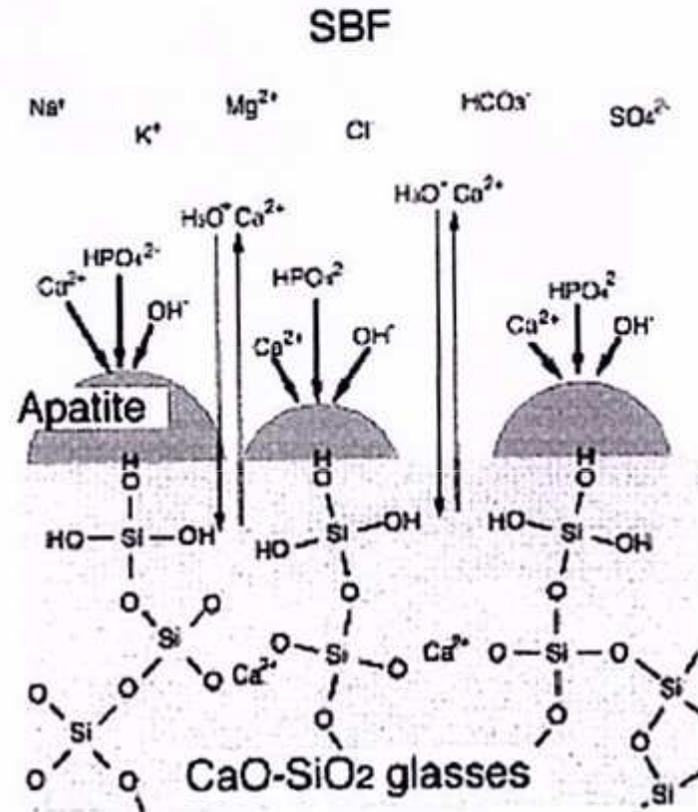
I componenti monolitici per piccole protesi stomatologiche si integrano perfettamente nell'organismo ospitante e così avviene anche per quelli fibrosi, eventualmente intrecciati con fibre di carbonio, che trovano impiego per tendini e legamenti.

Poiché la tecnica di produzione prevede il controllo della nucleazione, i biovetri a maggior frazione cristallina vengono riconosciuti come vetroceramiche. Nella seguente tabella si riportano le caratteristiche dei tipi più utilizzati (N.B.: Cervital = Vetroceramica).

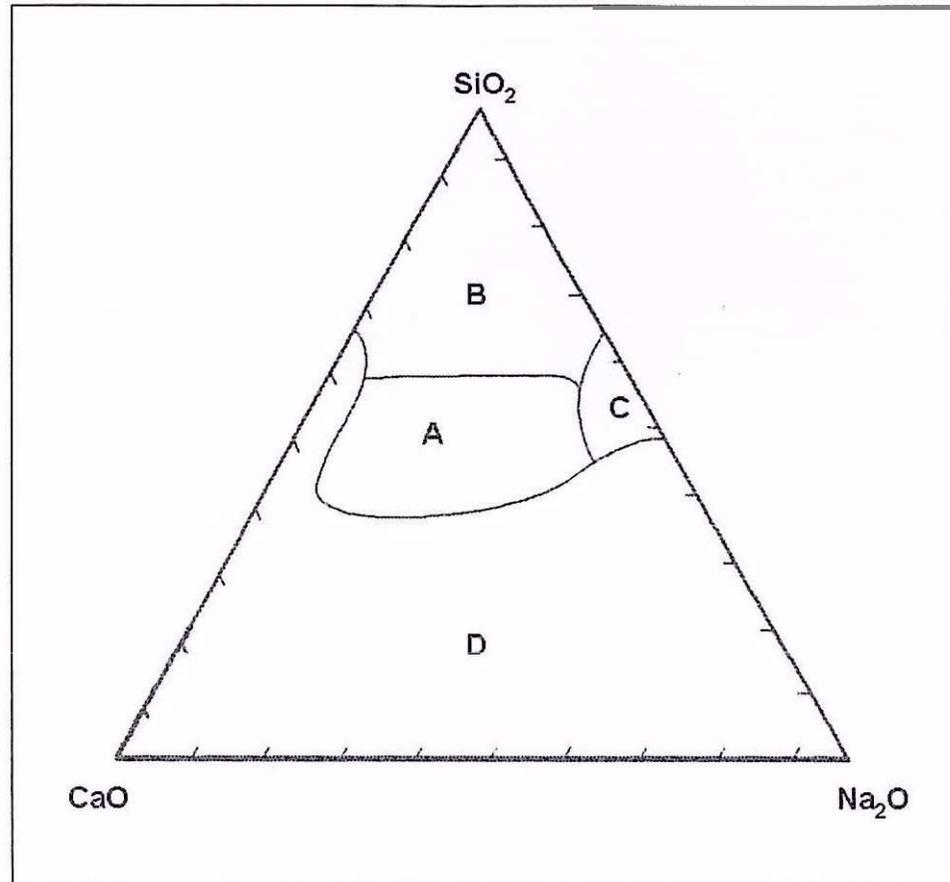
Vetro	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O
Bioglass 42S5.6	42.1	29.0	26.3	2.6		
Bioglass 42S5.2	46.1	26.9	24.4	2.6		
Bioglass 42S4.9	49.1	25.3	24.4	2.6		
Bioglass 42S4.6	52.1	23.8	21.5	2.6		
Bioglass 42S4.3	55.1	22.2	20.1	2.6		
Bioglass 60S3.8	60.1	19.6	17.1	2.6		
Cervital bioattivo	40-50	30-35	5-10	10-15	2.5-5	0.5-3

Vetroceramiche Bioattive

- 1) Sostituzione di ioni tra quelli alcalini del vetro e quelli idrogeno della soluzione
- 2) Rottura dei legami silossani con formazione di una larga concentrazione superficiale di gruppi silani
- 3) e 4) Si forma una superficie vetrosa con un doppio film protettivo di calcio fosfato e gel ricco di silice
- 5) il film amorfo di calcio fosfato cristallizza per formare cristalli di idrossiapatite



Da: Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**



$\text{P}_2\text{O}_5 = 6\%$

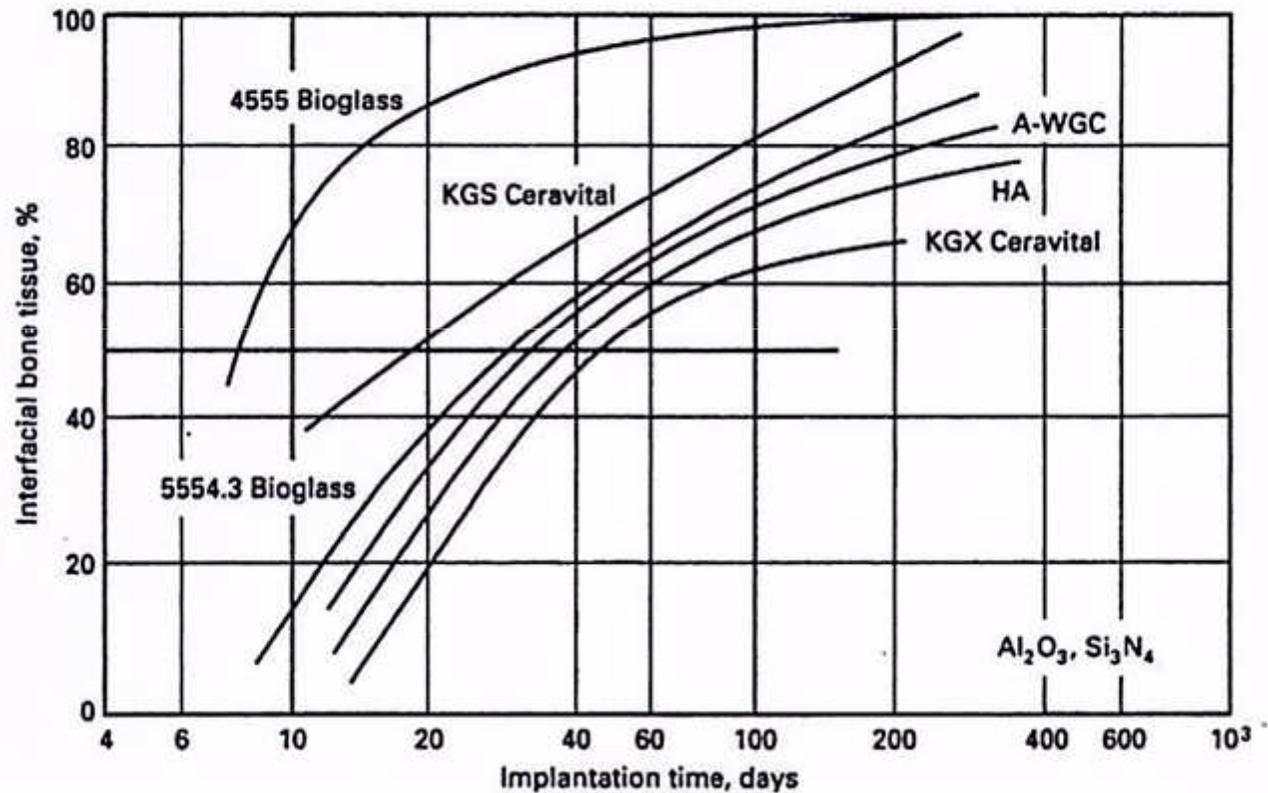
A = Biovetro che forma un legame con l'osso entro 31 giorni

B = Reattività bassa, non legame

C = Reattività troppo elevata, non legame

D = Non vetro, non legame

Formazione di legame osseo per biovetro e biovetrocaramica



STERILIZZAZIONE DELLE BIO CERAMICHE

Allo scopo di evitare possibili infezioni è necessario trattare le bioceramiche ed in particolare i biovetri con un antibiotico che però viene rimosso dai fluidi corporei entro pochi giorni.

Inserendo invece nel biomateriale delle particelle di oro (circa 1%) con funzione antibatterica si realizza un effetto permanente.

5 - IDROSSIAPATITE

L'organismo ospitante riconosce nella idrossiapatite sintetica il costituente delle ossa e avvia la sua sostituzione con il prodotto naturale con lo stesso sistema di riparazione delle fratture ossee. Infatti nell'uomo un osso normale viene distrutto e ricostruito completamente ogni due mesi circa. Se il materiale sintetico è molto compatto questo processo avviene solo per uno spessore modesto, ma se invece ha una porosità aperta (come le ossa spugnose delle epifisi), può realizzarsi anche in profondità.

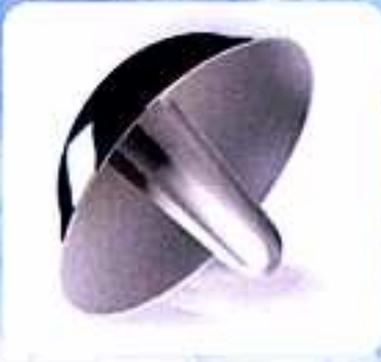
In alternativa l'idrossiapatite può essere utilizzata come rivestimento bioattivo su materiali bioinerti metallici (titanio e relative leghe).

Nella idrossiapatite sintetica è importante la proporzione tra fase amorfa più reattiva e quella cristallina più stabile.

APPLICAZIONI DI IDROSSIAPATITE IN AMBITO MEDICO

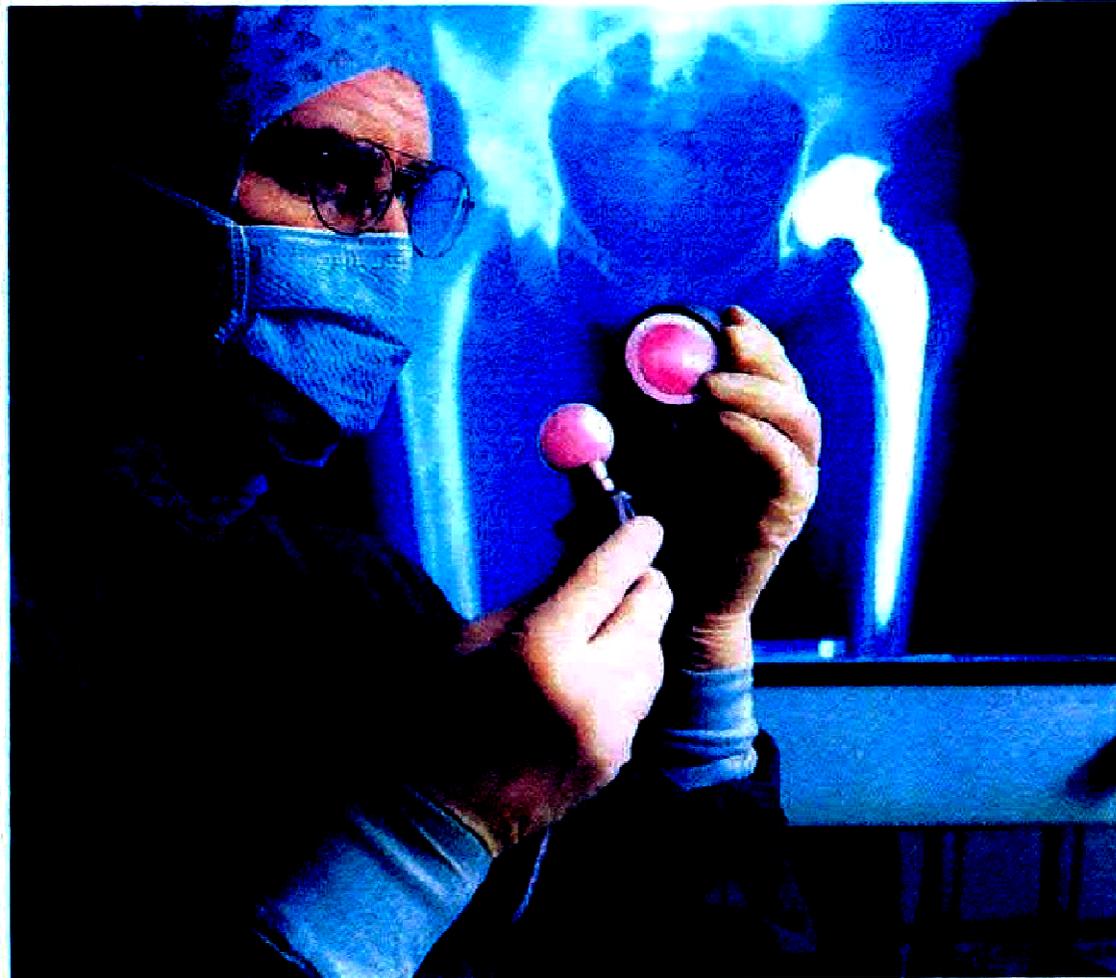


Ricostruzione plastica del Cranio



Rivestimento protesi d'anca

*Hüftgelenkprothese
mit keramischem
Kugelkopf und
Pfanneninsert sowie
einem Hydroxylapa-
tit-beschichteten
Edelmetallschaft*



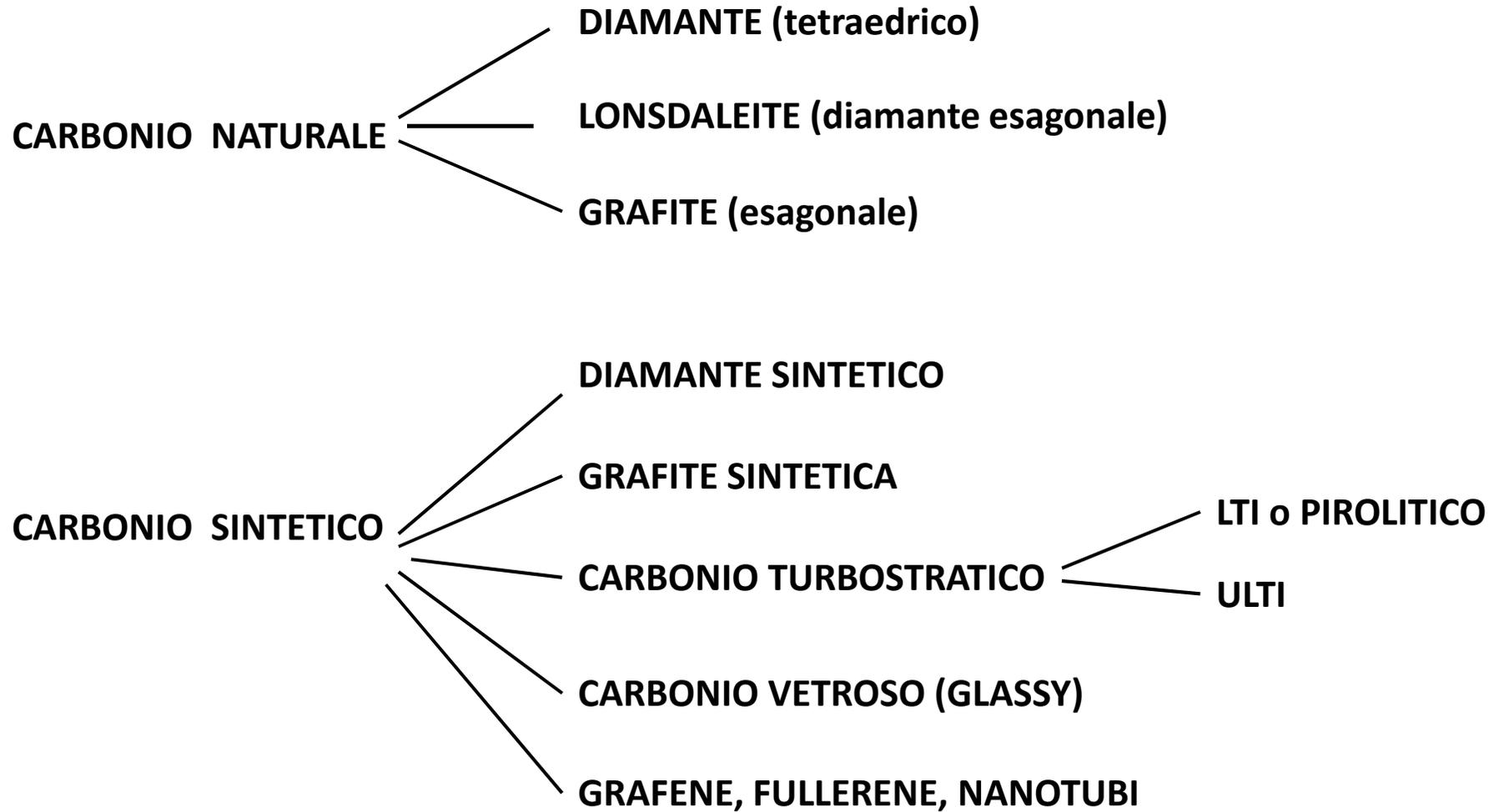
SOMMARIO DELLE CARATTERISTICHE

MATERIALE	MODULO DI YOUNG GPa	Trazione a rottura MPa	Allungamento a rottura %	Compressione a rottura MPa	DENSITÀ g/cm ³
OSSO SPUGNOSO	0,1	2	2,5	20	1,0
OSSO CORTICALE	17	130	2	160	2,0
PMMA SOLIDO	3	65	5	180	1,2
UHMWPE	1,17	30	200	80	0,96
ACCIAIO INOX	210	1000	9	825	8,0
TITANIO	110	550	15	560	4,5
Al ₂ O ₃	400	380	0,1	4000	3,9
PSZ (+ 5% MgO)	200	300	0,1	1800	5,90
PSZ (+5% Y ₂ O ₃)	220	300	0,1	2000	6,0
SiC (HP)	350-440	400	0,2	1700	3,15
Si ₃ N ₄ (HP)	280-310	400-580	0,25	2000-3500	3,19
IDROSSIAPATITE	120	180	0,3	290	3,16
BIOVETRO	200	190	0,08	400	2,4
VETROCERAMICA	200	200	0,1	600	2,5
PORCELLANA DURA	160	450	0,1	500	2,4
CARBONIO TURBOSTRATO	28	350	2,0	700	1,5

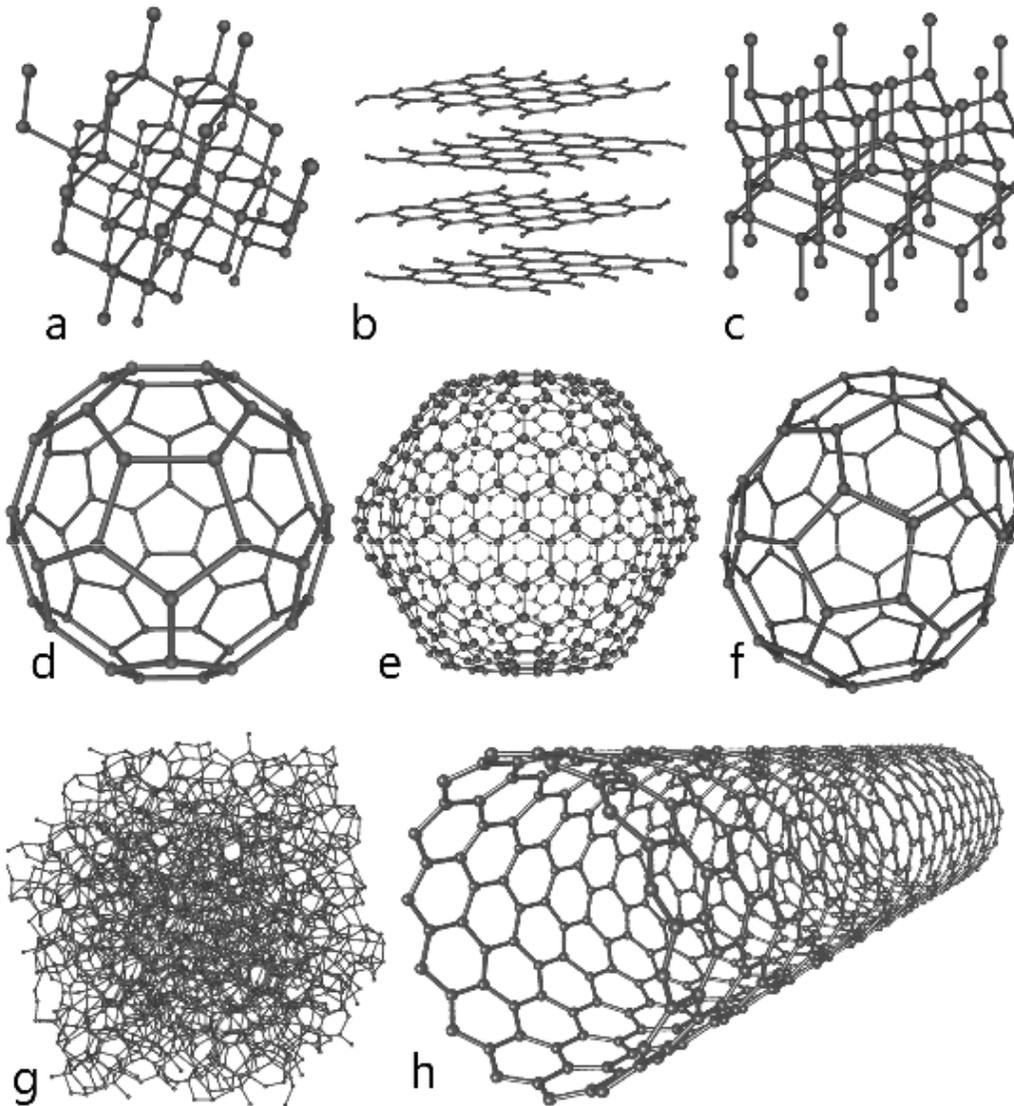
PMMA = Poli Metil Meta Acrilato

UHMWPE = Ultra Alto Peso Molecolare Poli Etilene

6 - TIPI DI CARBONIO



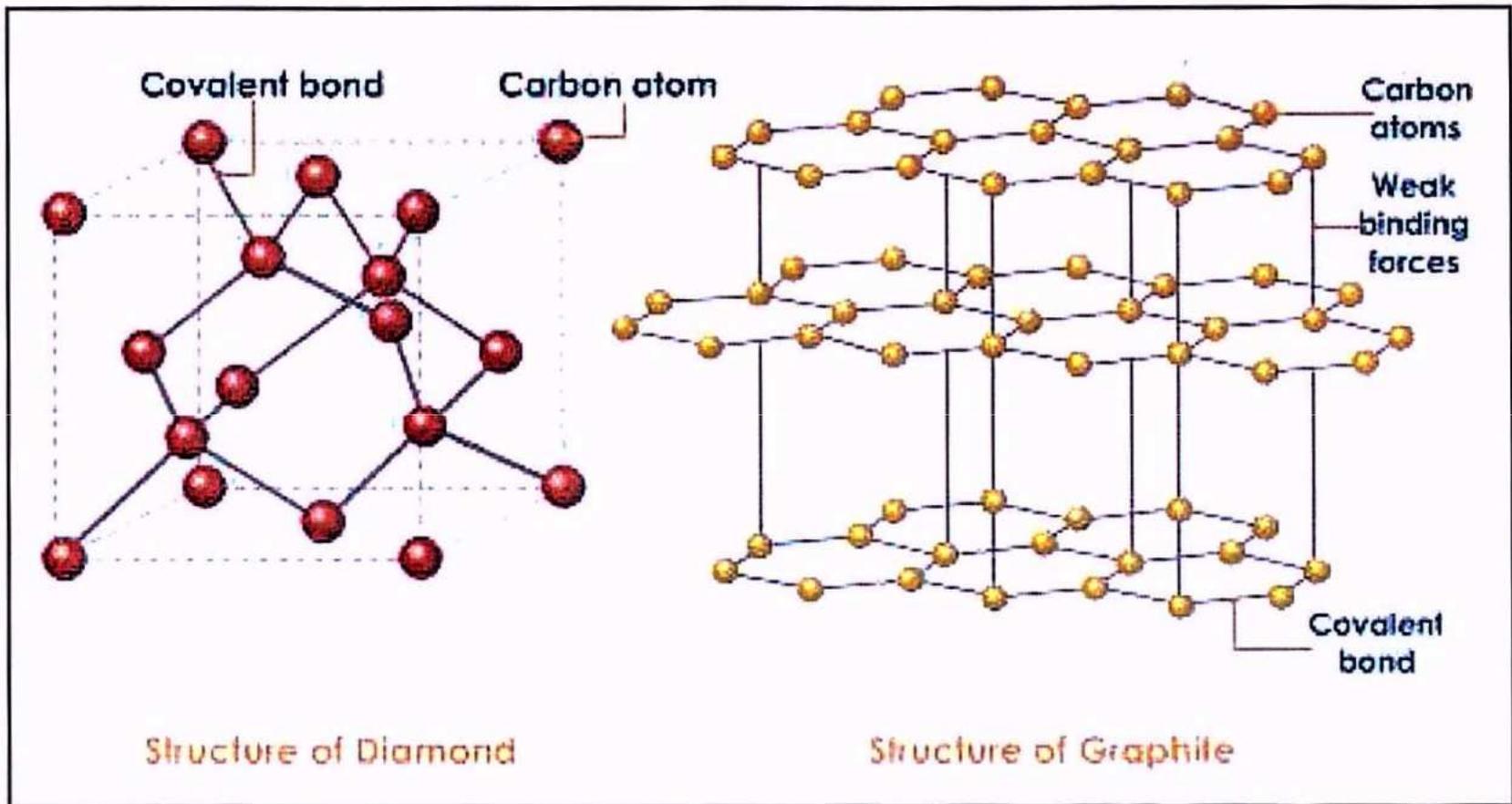
OTTO FORME ALLOTROPICHE DEL CARBONIO

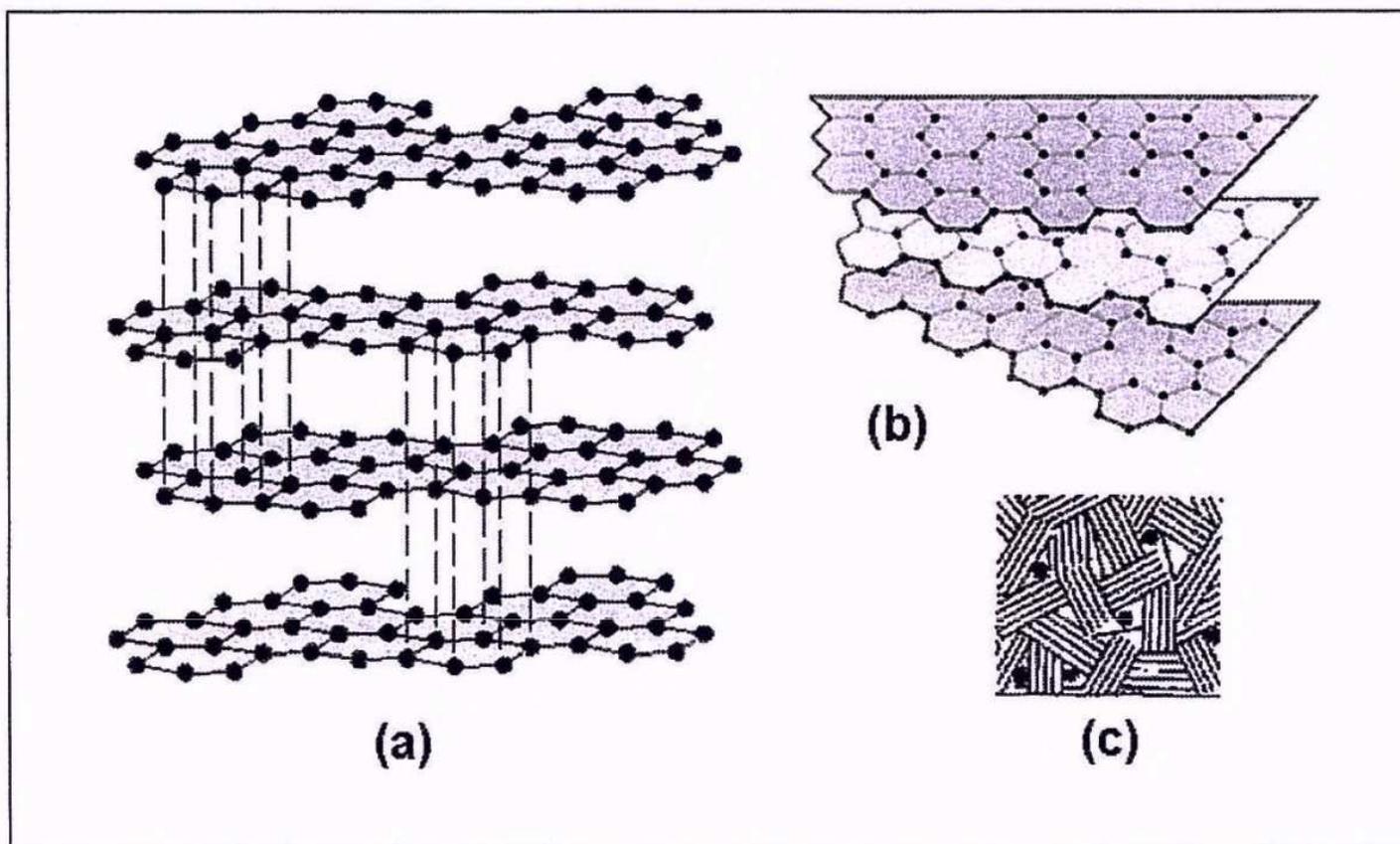


- a) Diamond
- b) Graphite
- c) Lonsdaleite
- d) C60 (Buckminsterfullerene)
- e) C540 (Fullerene)
- f) C70 (Fullerene)
- g) Amorphous carbon
- h) Single-walled carbon nanotube

CARBONIO TURBOSTRATO

Dicesi turbostrato il carbonio avente una struttura composta da microcristalli grafite disordinati e alla rinfusa intervallati da molecole libere di carbonio, così da dare nel complesso un materiale dalle caratteristiche isotropiche. Infatti la grafite è un materiale anisotropo nel senso che mostra caratteristiche molto differenti se si misurano parallelamente ai piani delle lamelle o perpendicolarmente rispetto ad esse.

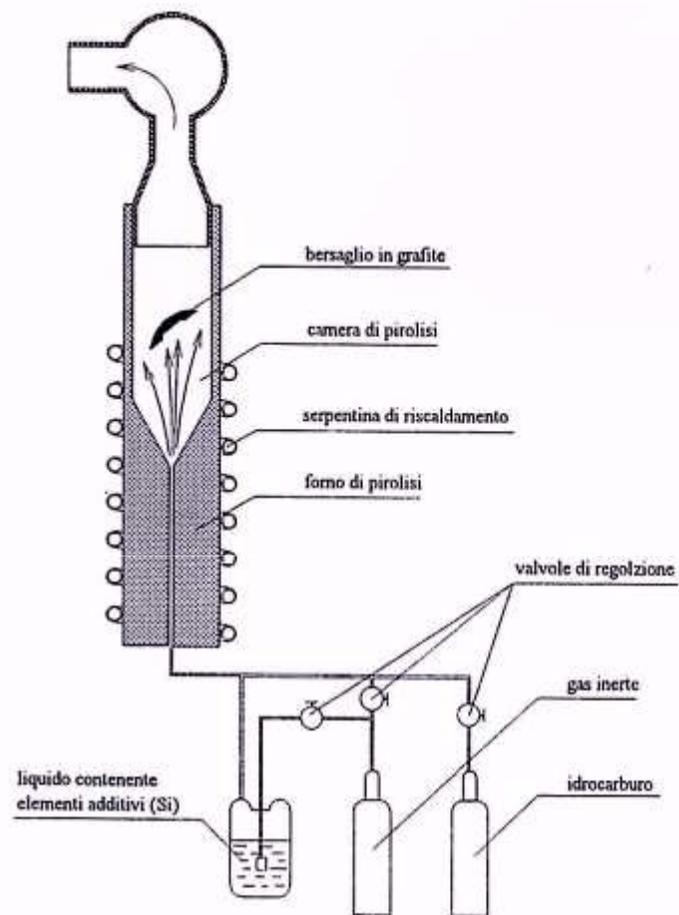




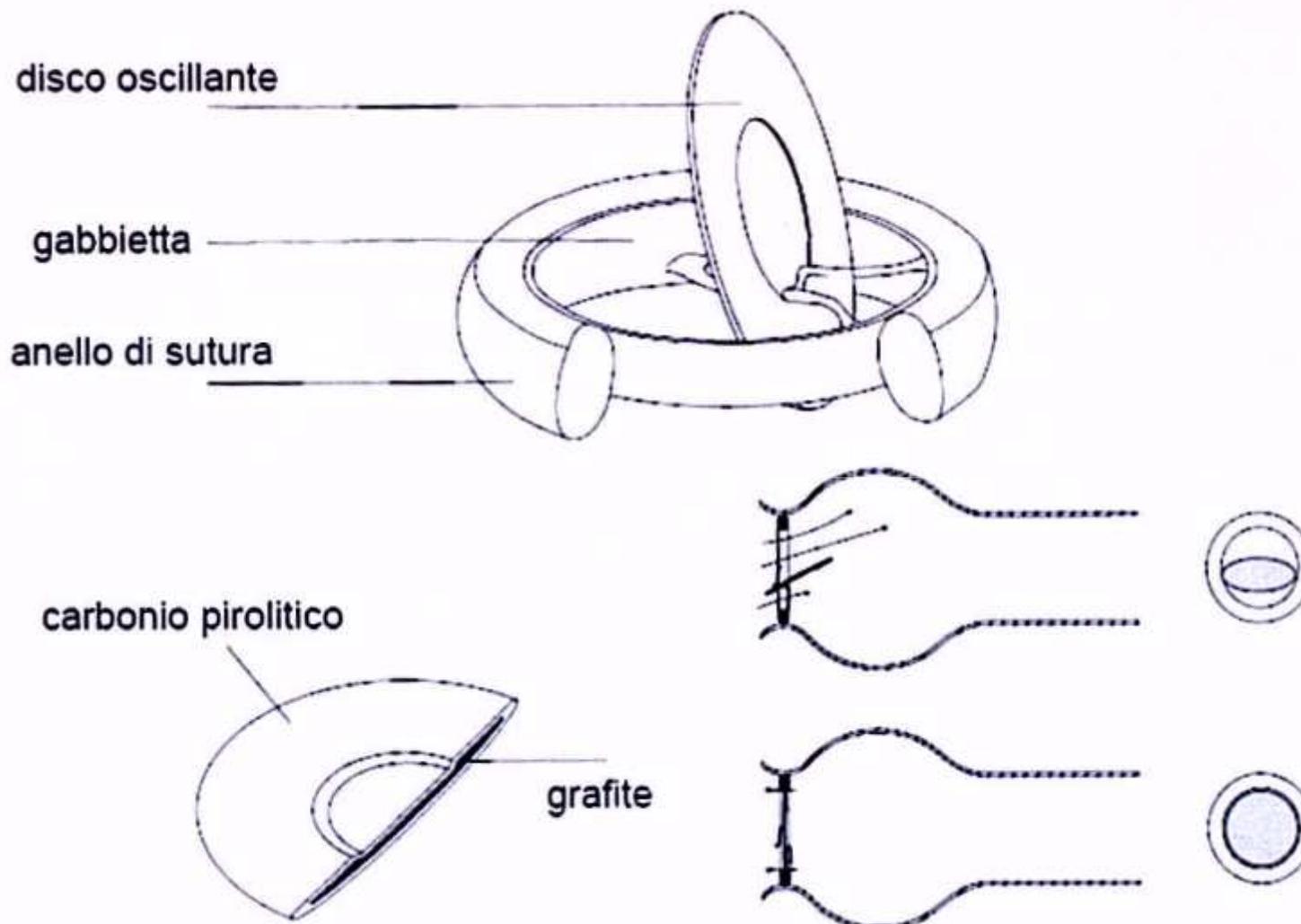
- a) **Struttura della grafite**
- b) **Turbostratica su piani disordinati**
- c) **Turbostratica con cristalliti disposti disordinatamente aggregati a atomi di carbonio non associato**

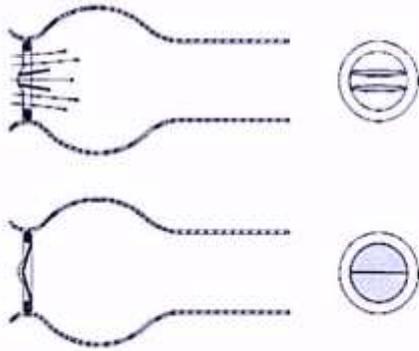
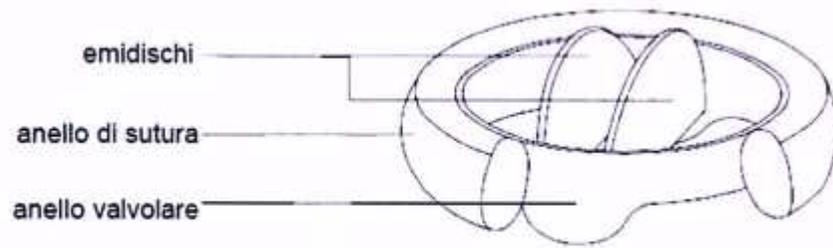
CARBONIO PIROLITICO LTI = Low Temperature Isotropic

Si ottiene per deposizione del carbonio da pirolisi a 1500°C di idrocarburi (metano, acetilene, ecc.) su un bersaglio di grafite galleggiante a letto fluido nella corrente gassosa. Il codeposito di SiO_2 (~10%) migliora le resistenze meccaniche. Lo spessore dello strato depositato è inferiore al millimetro. Per l'ottima emocompatibilità, migliorata dalla lucidatura, si utilizza principalmente per le valvole cardiache a monodisco (come rivestimento della grafite) o a due emidischi (monolitico, ossia senza anima di grafite). In quest'ultimo caso l'emidisco viene distaccato dalla grafite dopo la sua deposizione.



Schema dell'apparecchiatura per la produzione del carbonio pirolitico.

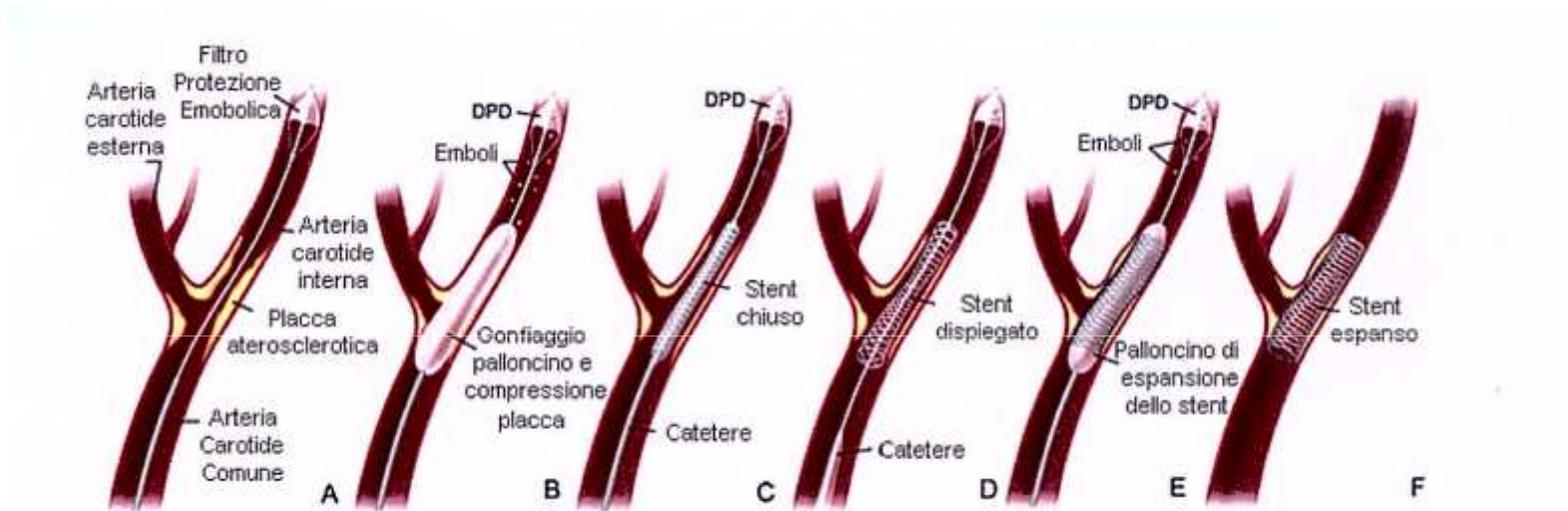




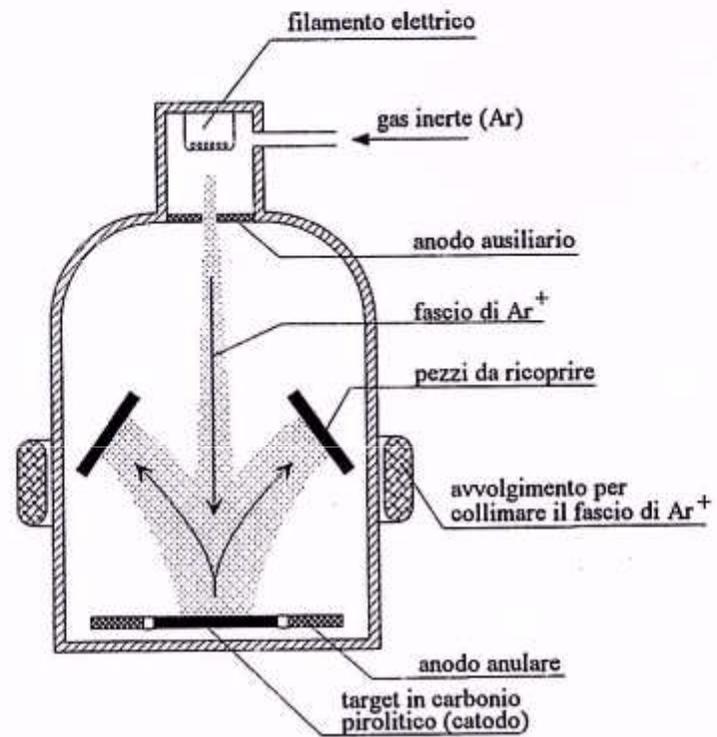
CARBONIO ULTI

Ultra Low Temperature Isotropic significa deposizione per sputtering catodico a temperatura ambiente (e a bassa pressione) di rivestimenti sottilissimi ($< 1 \mu\text{m}$) su supporti di qualsiasi natura, metallici (titanio) o polimerici.

Gli spessori submicronici spesso non coprenti, sono sufficienti per conferire al pezzo la emocompatibilità necessaria per protesi cardiovascolari come le gabbiette in titanio delle valvole cardiache o le protesi vascolari (stent) per aorte dilatate e coronarie bloccate.



DPD = Dispositivo di Protezione Distale



Apparecchiatura per la deposizione di ULTI carbon (sputtering catodico).

CARBONIO VETROSO (GLASSY CARBON)

Per carbonizzazione pirolitica di resina fenolica a 1000°C sotto vuoto si ottiene la perdita di H₂ e O₂ con carbonizzazione vetrosa (ossia amorfa) del residuo non volatile. Lo spessore del pezzo non deve essere superiore a 6 mm perché oltre non si avrebbe la completa liberazione dei prodotti gassosi dal centro del pezzo.

Il carbonio vetroso non si usa per rivestimenti ma per produrre particolari monolitici di forma anche complessa per impianti chirurgici vascolari sottoposti a sforzi meccanici molto modesti.

CARBONIO	LTI	LTI + Si (5-12%)	ULTI	GLASSY (VETROSO)
Densità g/cm ³	1,7 – 2,2	2,04 – 2,13	1,5 – 2,2	1,4 – 1,6
Rottura a flessione MPa	275 – 550	550 – 620	345 – 690	70 – 207
Modulo Young GPa	17 -28	28 – 41	14 -21	21 -34
Allung. a rottura %	1,6 – 2,1	2,0	2,0 – 5,0	0,8 – 1,3
Energia di deform. a rottura Mj/m ³	2,7 – 5,5	5,5	9,9	0,6 – 1,4
Spessore	< 1 mm	< 1 mm	< 1 µm	< 6 mm
Resistenza a usura	Eccellente	Eccellente	Modesta	Scarsa
Impieghi	Rivestimento della grafite dei dischi di valvole cardiache	Dischi monolitici di valvole cardiache	Rivestimenti di protesi cardiovascolari	Protesi monolitiche cardiovascolari di forma complessa
Durezza DPH	150 – 250	230 – 370	150 – 250	150 – 200
Dimensione cristalliti mm	3 -4	3 -4	0,8 – 1,5	1 - 4

DUREZZA DPH = Diamond Pyramid Hardness con metodo Vickers

IMPIANTO DELLE PROTESI OSSEE

La bioceramica e particolarmente l'allumina, trova principale impiego nelle endoprotesi articolari che devono essere impiantate permanentemente all'interno del corpo ove per l'elevata durezza assicurano scarsa usura e lungo servizio. Il necessario ancoraggio della protesi può avvenire per incastro osseo o per cementazione.

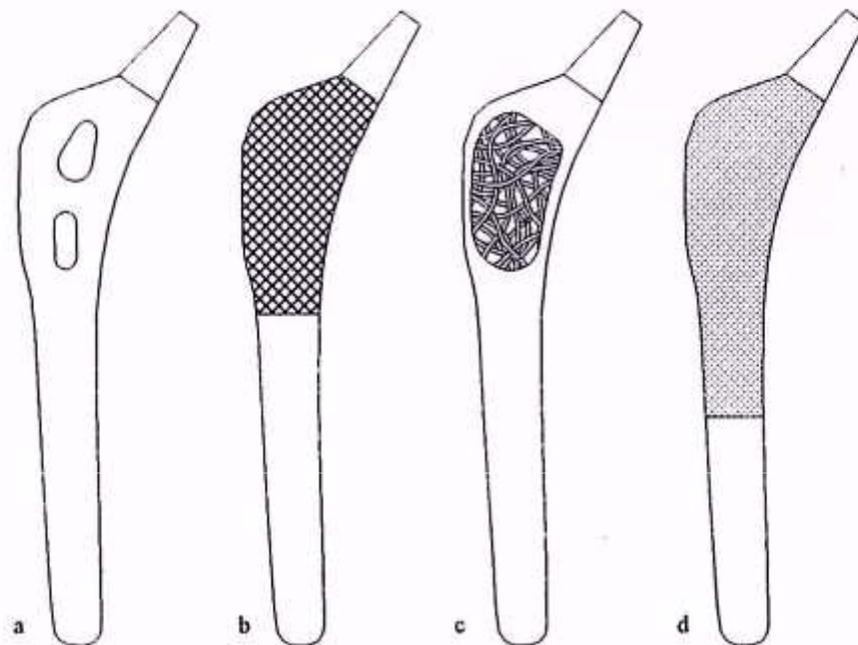
Nel primo caso si fa affidamento all'osteointegrazione che evidentemente richiede più tempo per la riabilitazione. Il processo viene favorito dalla porosità o dai trattamenti superficiali come rugosità e rivestimenti ceramici riassorbibili (HA).

Le protesi cementate richiedono minor tempo di riabilitazione e si usano di preferenza per i pazienti più anziani. Il cemento è costituito da resina acrilica insatura (PMMA) catalizzabile al momento dell'uso con benzoin-perossido e caricata con BaSO_4 che riduce ritiro e picco isotermico e conferisce la radiopacità ai raggi X.

L'adesione aumenta con un pretrattamento ai silani. Per le protesi cementate l'eventuale sostituzione è resa più difficile per la presenza del cemento e anche perché l'osso è stato maggiormente traumatizzato.

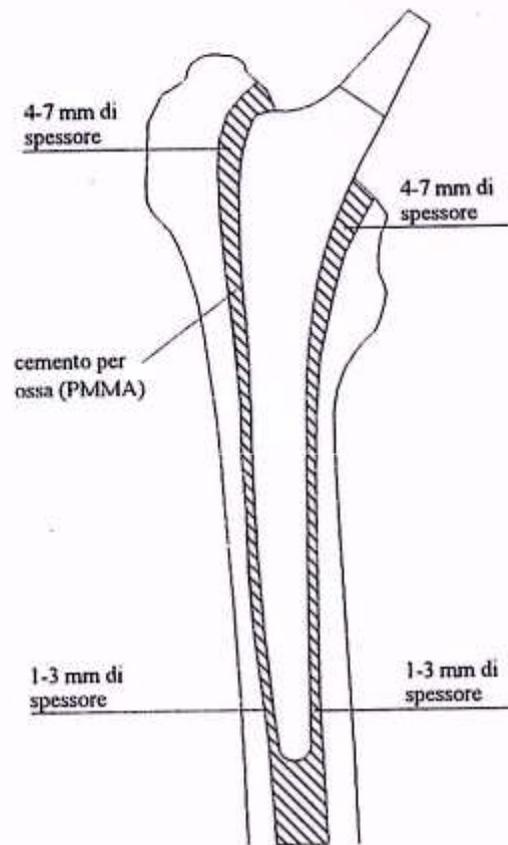
HA = IdrossiApatite

PMMA = PoliMetilMetaAcrilato

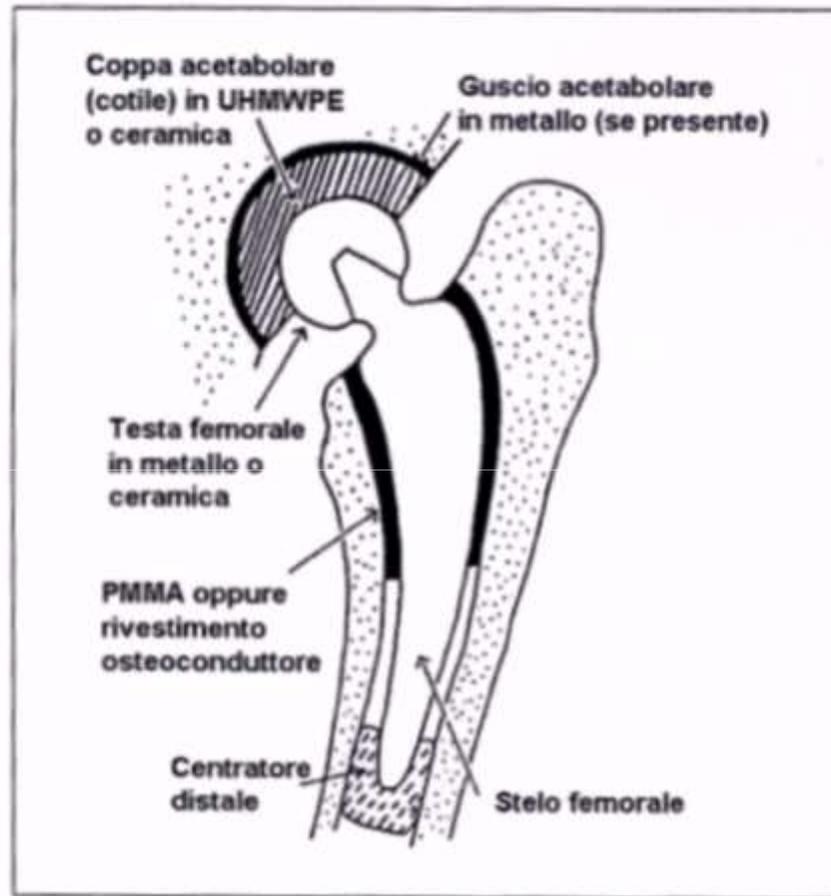


Diverse soluzioni per favorire l'adesione degli steli femorali.

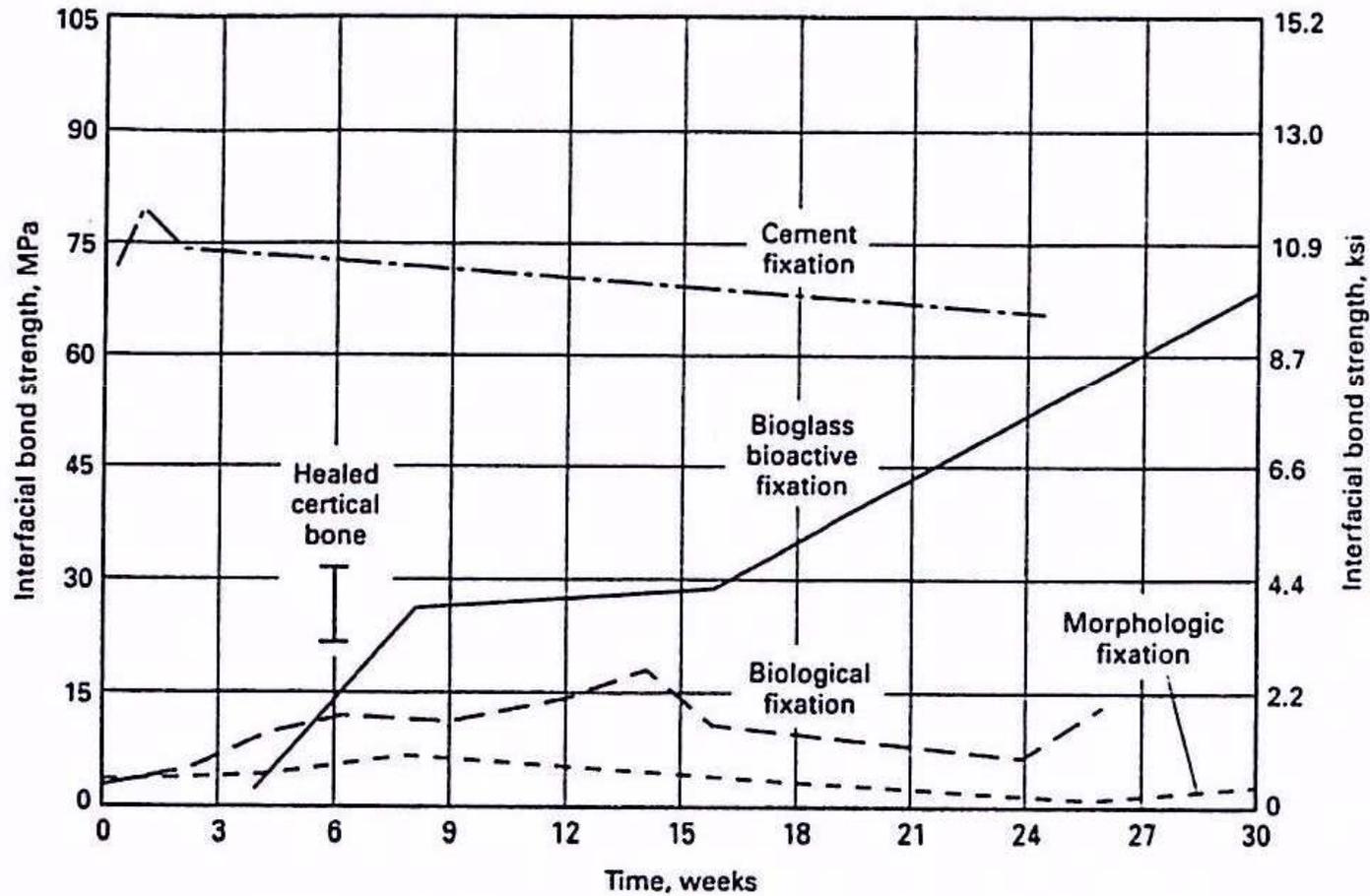
- a: con fori passanti nei quali può crescere l'osso*
- b: con superficie rugosa*
- c: con superficie macroporosa*
- d: con superficie rivestita con idrossiapatite*



Stelo di protesi d'anca applicato con cemento per ossa.



Resistenza del legame interfacciale nel tempo



Time dependence of interfacial bond strength of various fixation systems in bone.

USURA DELLE PROTESI CERAMICHE

I biomateriali ceramici hanno la massima durezza e la migliore resistenza all'abrasione e all'usura e ciò determina la loro scelta per le protesi articolari.

Ciò non toglie che nell'uso prolungato possono subire un degrado in parte anche dovuto alla elevata fragilità. L'usura genera detriti che accelerano il processo dannoso.

Un altro problema può nascere dalla degradazione della resina acrilica cementante che può condurre alla mobilitazione della protesi.

Ciò spiega perché nei pazienti più giovani l'impianto si preferisce ad incastro.

COMPOSITI A MATRICE O RINFORZO CERAMICO

La matrice ceramica viene rinforzata da fibre di carbonio per diminuire la fragilità e rendere il prodotto idoneo per la produzione di placche, chiodi e viti ortopediche intramidollari, necessari per la fissazione di arti fratturati, con proprietà meccaniche paragonabili a quelle dell'osso.

Anche compositi a rinforzo ceramico trovano impiego come biomateriali polimerici termoindurenti (PMMA) o termoplastici (UHMWPE) caricati con idrossiapatite che conferisce al composito una maggiore tollerabilità per placche.

UHMWPE = PoliEtilene a Peso Molecolare Ultra Alto

CONCLUSIONE

La bioceramica rappresenta un materiale che trova largo impiego nelle protesi ossee e dentali per la sua biocompatibilità, e l'elevata durezza. A causa della sua alta fragilità non viene più adoperata per l'intera protesi ortopedica ma solo per i particolari dell'articolazione soggetti ad usura. Per l'ottima emocompatibilità, un grande successo ha riscontrato il carbonio LTI per le protesi vascolari e cardiache. Ciò dimostra la necessità della ricerca per ottenere nuovi biomateriali che permettano di ottenere protesi sempre più efficienti e durature. Indirettamente la ceramica piezoelettrica partecipa alla laserterapia dei trattamenti vascolari ed oculistici e alla diagnostica (ecografia) e terapia generando ultrasuoni. La nanoceramica è inoltre impegnata per la veicolazione controllata dei farmaci. La ceramica è quindi diventata il materiale più utilizzato nella teranostica medica.

CONTESTI

MATERIALI

Metalli

Ceramici

Polimeri

Compositi

CHIRURGIA VASCOLARE

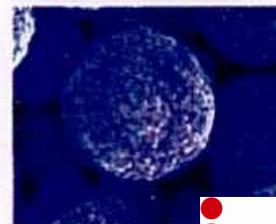
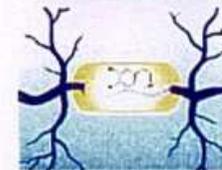
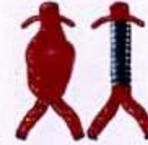
CHIRURGIA ORTOPEDICA

CHIRURGIA ODONTOIATRICA

TRATTAMENTI VASCOLARI

NEUROCHIRURGIA

RILASCIO CONTROLLATO
FARMACI



BIBLIOGRAFIA

R. PIETRABISSA – *Biomateriali per Protesi* – Patron 1996

M. C. TANZI – *Fondamenti di Bioingegneria chimica* – Pigagora 2010

E. PESCATORE – *Chimica, materiali e biotecnologie* – Simone 2015

B. RATNER – *Biomaterials Science* – Academic Press – 1996

C. B. CARTER – *Ceramic Materials* - Springer 2013

SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – *SINGOLE VOCI*

Wikipedia – *SINGOLE VOCI*