UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA BIOMEDICA

STORIA DELLA PROTESI D'ANCA: DAI PRIMI SVILUPPI AI MATERIALI INNOVATIVI

Relatore: Prof. / Dott. Chiara Giulia Fontanella

Laureando/a: Nicole Praturlon

ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022

Data di laurea 16 novembre 2022

Indice

1 Introduzione 2

2 Storia della protesi d'anca 3

3 Cenni anatomici 9

4 Generalità sulla protesi d'anca 11

4.1 Tipologie di protesi **13**

4.1.1 Protesi totale 13

4.1.2 Protesi parziale 13

4.1.3 Protesi di rivestimento 14

4.2 Protesi non cementate **15**

4.3 Protesi cementate **17**

5 Materiali ceramici più utilizzati 19

5.1 Allumina **21**

5.2 Zirconia **23**

6 Materiali polimerici maggiormente utilizzati 26

6.1 Polietilene **30**

6.2 Polimetilmetacrilati **31**

6.3 Teflon **31**

7 Materiali metallici maggiormente utilizzati 32

7.1 Acciaio inossidabile **34**

7.2 Leghe a base di cobalto **36**

7.3 Titanio e leghe al titanio **38**

8 Requisiti funzionali di una protesi d'anca e materiali innovativi 40

9 Esempi di protesi d'anca oggi in commercio 43

10 Conclusioni 46

11 Bibliografia 47

1 Introduzione

L'articolazione dell'anca è la seconda articolazione del corpo umano per dimensioni, essa svolge un ruolo primario nella locomozione ed è esposta ad un elevato numero di rischi, traumatici e non.

La cartilagine, che si trova tra la testa del femore e l'acetabolo, non è innervata permettendo ai tessuti sani di sopportare elevati carichi ripetitivi senza causare alcun dolore. Tuttavia, se la cartilagine è danneggiata da malattie, le ossa dell'articolazione entrano in contatto diretto durante il movimento, causando dolore. Gli esempi più comuni di malattie che coinvolgono l'articolazione dell'anca sono l'artrite reumatoide e l'osteoartrite. L'artrite reumatoide è una malattia sistemica in cui la capsula sinoviale si infiamma, produce troppo liquido sinoviale danneggiando l'articolazione. L'osteoartrite è una malattia degenerativa che facilita la degradazione e l'usura della cartilagine e alla fine provoca un doloroso contatto osseo. Indipendentemente dalla patologia iniziale, il risultato è quasi sempre lo stesso: una condizione caratterizzata da dolore e limitazione funzionale.

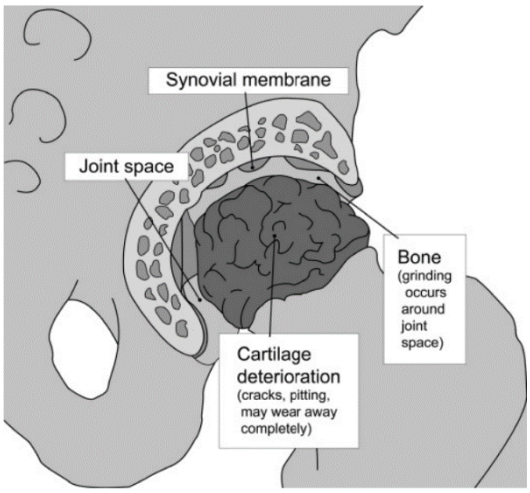


Figura 1: articolazione dell'anca malata

Il presente lavoro di tesi si propone di studiare l'evoluzione che hanno subito negli anni le protesi d'anca, a partire dalla prima, realizzata nel 1890 da Themistocles Glück, fino ad arrivare ad un esempio di protesi in commercio al giorno d'oggi. In particolare sono state descritte le caratteristiche meccaniche dei materiali maggiormente utilizzati suddividendoli in tre categorie principali: materiali ceramici, polimerici e metallici.

2 Storia della protesi d'anca

Prima della seconda guerra mondiale, le operazioni sulle articolazioni affette da artrosi erano l'ultima risorsa. La maggior parte di esse riguardava il taglio di parte dell'articolazione e il suo fissaggio, in modo da ridurre il movimento e il dolore, oppure, l'altra scelta principale, era l'escissione, che consisteva nella rimozione della testa del femore e il successivo spostamento del moncone verso l'alto per creare una falsa articolazione mobile. I tentativi di sostituire parti dell'articolazione con materiali artificiali fallivano quasi sempre e, nelle operazioni in cui venivano tagliate le ossa, c'era un alto rischio di infezione. Fu in questo contesto che alcuni chirurghi ortopedici iniziarono a sviluppare parti sostitutive, specialmente a seguito dell'invenzione di nuovi antibiotici.

La prima protesi articolare dell'anca (Figura 2) fu ideata da Themistocles Glück, il quale, il 23 aprile 1890, al congresso internazionale di Chirugia di Berlino, parlò dei suoi prototipi di protesi articolari dell'anca, del ginocchio e della spalla, ideati tra il 1888 e il 1890. Essi erano realizzati in avorio, un materiale ceramico costituito principalmente da fosfato di calcio ($Ca_3(PO_4)_2$) che presenta una densità di 1,70-1,95 g/cm^3 e una durezza nella scala di Mohs di 2,5-3 e veniva ricavato dalle zanne dell'elefante.

Figura 2: protesi d'anca in avorio

Una trentina di anni dopo, nel 1923, Marius Nygaard Smith-Petersen effettuò il primo tentativo di utilizzo di una protesi di rivestimento: si trattava di una coppa che rivestiva la cavità acetabolare così che la testa del femore non si muoveva più contro l'orbita malata ma si muoveva contro la coppa inserita. I materiali utilizzati per le protesi Smith-Petersen sono cambiati negli anni a partire dal vetro, che però era troppo fragile rispetto alle sollecitazioni a cui era sottoposta l'articolazione dell'anca, dalla bachelite fino all' utilizzo del Vitallium, nel 1939 (Figura 3). Il Vitallium è una lega di cromo-cobalto-molibdeno che combinava la resistenza meccanica con una buona biocompatibilità; i primi interventi presentavano un tasso di successo solo del 45% che in seguito migliorò, fino ad arrivare al 62,5%.

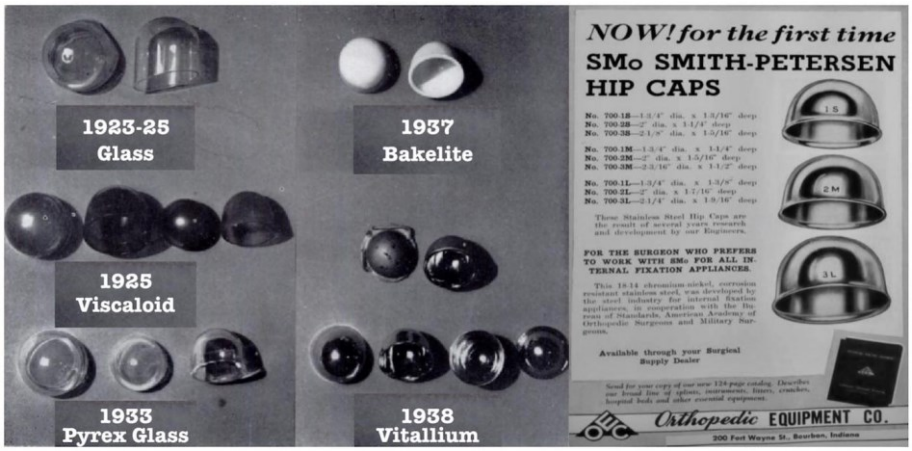


Figura 3: coppe acetabolari di Smith-Petersen

I fratelli Jean e Robert Judet nel 1946 iniziarono ad impiantare delle protesi in plexiglass a testa corta (Figura 4). Negli anni successivi le protesi vennero modificate e, per conferire un maggiore sostegno, venne utilizzato uno stelo metallico annegato nel plexiglass e venne anche cambiata la geometria con l'obiettivo di avere una migliore distribuzione dei carichi.

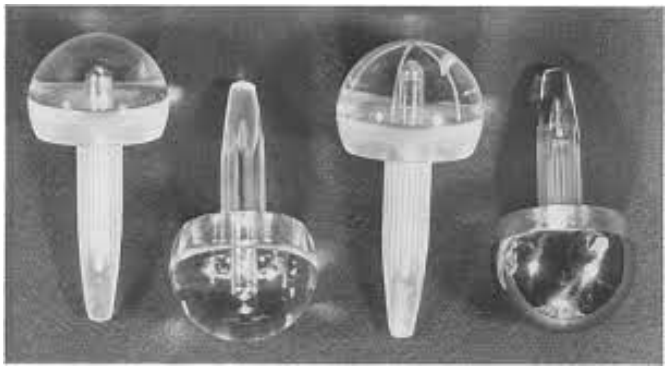


Figura 4: protesi a testa corta in plexiglass

In tutti i casi i risultati immediati erano buoni ma a medio termine vi era un fallimento del dispositivo dovuto all'intolleranza dell'organismo ai frammenti derivanti dall'usura del materiale acrilico della protesi e che portarono nel 1949 all'abbandono del plexiglass come biomateriale.

Negli anni successivi, tra il 1950 e il 1952, la protesi venne realizzata interamente in metallo, per poi proporne una, nel 1971, con una lega a base di cromo, cobalto, nichel e molibdeno.

Nel 1950 il dottor Moore, in collaborazione con il professore d'ingegneria dell'università della Carolaina del Sud, sviluppò una protesi endomidollare in Vitallium. Le prime protesi realizzate erano dritte, con un gambo massiccio, non fenestrato, e con la testa di diametro relativamente grande, allo scopo di mantenere bassa la pressione acetabolare. Successivamente la protesi venne modificata: venne aumentato l'angolo cervico-diafisario e venne realizzata una finestra nello stelo, per bloccarlo in posizione e migliorare la vascolarizzazione della metafisi del femore prossimale, e un foro, lateralmente al collo, destinato all'utilizzo di un apposito estrattore per il cambio di protesi (Figura 5).

Figura 5: protesi finestrata in Vitallium

Il concetto dei fratelli Judet fu ripreso e perfezionato, da Frederick R. Thompson che sviluppò una protesi cementata in Vitallium con un collare d'appoggio svasato sotto la testa e uno stelo intramidollare curvo (Figura 6). Questa geometria divenne un modello per molte componenti femorali progettate successivamente ed in uso ancora oggi.

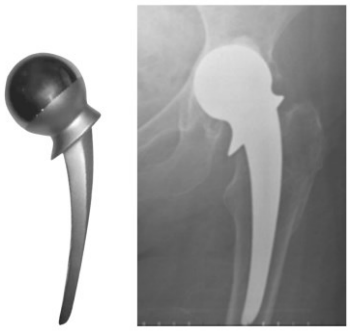


Figura 6: protesi con collare di Thompson

Agli inizi del 1950 Charnley utilizzò per la prima volta il politetrafluoroetilene, noto come teflon, accoppiandolo con un metallo. Questa tipologia di protesi diede dei risultati soddisfacenti a breve termine ma non a lungo poiché, con il tempo, si verificavano fenomeni di osteolisi causati dai frammenti del materiale polimerico formatasi dall'attrito delle teste protesiche di grandi dimensioni.

Nel 1958 egli effettuò i primi impianti utilizzando uno stelo di tipo Thompson con una testa dal diametro di 41,3 mm ed un cotile in Teflon (Figura 7) che però si usurarono già dopo 3 anni dall'intervento. Successivamente provò ad utilizzare steli con teste sempre più piccole, giungendo progressivamente ad un diametro ideale di 22,2 mm che permetteva di ridurre l'area della superficie di contatto e conseguentemente anche l'usura. Egli infatti aveva capito che la causa del fallimento degli impianti era dovuta all'errata trasmissione dei carichi che venivano concentrati in zone circoscritte. Quando nel maggio del 1962 un venditore della Ruhrchemie AG (oggi Ticonia GmbH) presentò un nuovo polietilene ad alto peso molecolare a Charnley egli non lo prese in considerazione ma, H. Craven, un suo tecnico, approfittando dell'assenza di Charnley testò il nuovo prodotto con buoni risultati e, nel novembre del 1962, venne effettuato il primo impianto con un cotile fabbricato in polietilene.

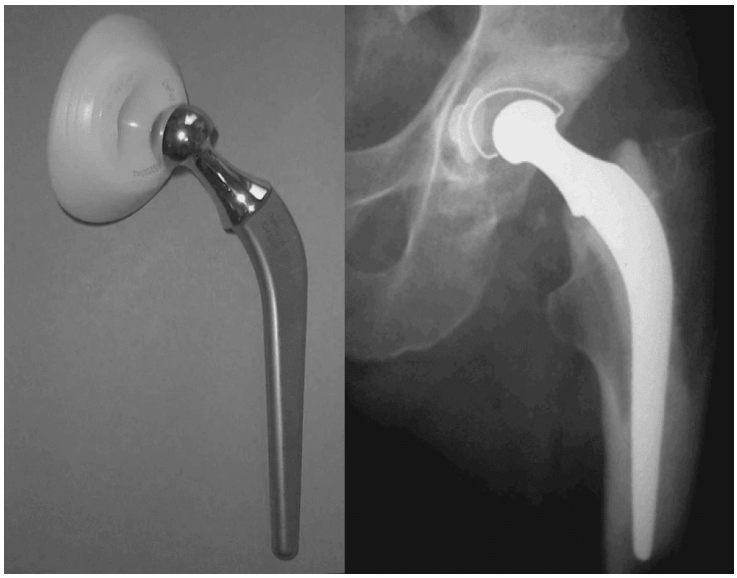


Figura 7: accoppiamento di uno stelo Thompson con un cotile in Teflon

In seguito vennero proposte altre varianti della protesi di Charnley, di particolare rilevanza quella proposta da Maurice Edmond Müller che presentava una testa di 32 mm ed un colletto. Müller, dal 1965 al 1968, aveva sperimentato un'articolazione bicomponente metallo su metallo realizzata in cromo-cobalto che poi abbandonò in favore dell'accoppiamento metallo-polietilene, come la maggior parte dei chirurghi stava facendo in quel momento.

Le ragioni del rifiuto del metallo su metallo includevano preoccupazioni per: potenziali effetti collaterali cancerogeni, una possibile sensibilità al metallo del paziente, l'elevato attrito tra le superfici, alti tassi di infezione e tensione sulle ossa. Verso la metà degli anni 1970 l'uso del metallo su metallo era quasi abbandonato anche se, un decennio dopo, in particolare in Europa, questo

accoppiamento riprese piede e Müller tornò a sperimentare e progettare articolazioni dell'anca con questi materiali, dopo aver visto che, in sei delle sue prime operazioni, le protesi mostravano pochissima usura o graffi.

Anche McKee ha adottato un'articolazione metallo su metallo per le sue prime protesi d'anca; egli usò una protesi femorale Thompson modificata con una coppa metallica, entrambe realizzate in cromo-cobalto. Inizialmente, un certo numero di chirurghi ben noti in tutto il mondo ha usato la protesi McKee riscontrando però problemi con la geometria. Al fine di avere una maggiore stabilità nel dispositivo il metallo doveva essere sferico, il che richiedeva tecniche di produzione speciali che potevano essere molto costose se la protesi era fatta in cromo-cobalto.

Mentre Charnley e Craven sviluppavano macchine per la lappatura e la lucidatura, che potevano migliorare la sfericità delle loro teste in acciaio inossidabile, il cromo-cobalto era un prodotto colato più difficile da lavorare e richiedeva un apparato di finitura più specializzato.

Negli stessi anni anche Peter Ring si cimentò nella realizzazione di una protesi totale d'anca metallo su metallo. Il suo primo modello era simile a quello di McKee, nel quale entrambe le componenti acetabolare e femorale erano fatte di metallo e non erano fissate con il cemento. La maggiore innovazione era nella coppa acetabolare metallica che era fissata nel paziente con una lunga vite a filetto. Verso la fine del 1960 Ring provò una testa in polietilene con lo scopo di ridurre la frizione tra le superfici ma, l'uso di un materiale polimerico in una superficie convessa, portò al fallimento dell'impianto ed egli ritornò all'originale componente femorale tutta in metallo.

Egli introdusse, nel 1964, una protesi totale d'anca completamente non cementata dove la parte femorale è costituita da uno stelo fenestrato con colletto (tipo Moore). Per Ring il principale problema era rappresentato dalla fissazione del cotile che risolse sviluppando una componente acetabolare a fissazione meccanica. Il cotile era interamente annegato nell'acetabolo osseo e tenuto in posizione da una barra filettata (lunga 76mm) (Figura 8) avvitata nel bacino lungo la linea di trasmissione delle forze con l'utilizzo di uno speciale strumento per stabilirne con precisione la direzione.

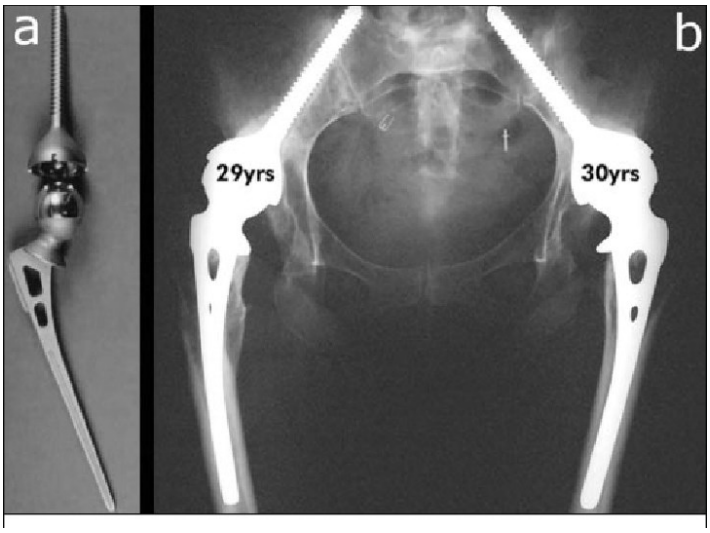


Figura 8: prtesi di Ring con il cotile fissato tramite una barra filettata

La ceramica fu utilizzata per la prima volta in una protesi d'anca in Europa continentale poiché la produzione di ceramiche, per altre applicazioni cliniche, era più sviluppata in Francia, Germania e Italia.

I brevetti per l'uso della ceramica nel corpo apparvero già nel 1933 in Germania, ma è solo dopo 1970 che la ceramica, in particolare l'allumina, fu utilizzata da Boutin per la sostituzione totale dell'anca.

Studi effettuati negli Stati Uniti nel 1972 hanno dimostrato che nell'allumina porosa era possibile la ricrescita ossea favorendo così l'osteointegrazione tra il dispositivo protesico e il tessuto osseo circostante.

Il dottor Boutin si era preoccupato delle proprietà di usura del polietilene e nel 1970 utilizzò per la prima volta un materiale ceramico realizzando una protesi totale dell'anca costituita da una coppa acetabolare di diametro di 48 mm in allumina e da una componente femorale composta da due parti: una testa in allumina, di diametro di 31 mm, e uno stelo in acciaio inossidabile (Figura 9).

Si è visto poi che oltre all'ottima biocompatibilità, l'accoppiamento ceramica su ceramica presenta un basso coefficiente di attrito evitando il fallimento per usura del dispositivo.

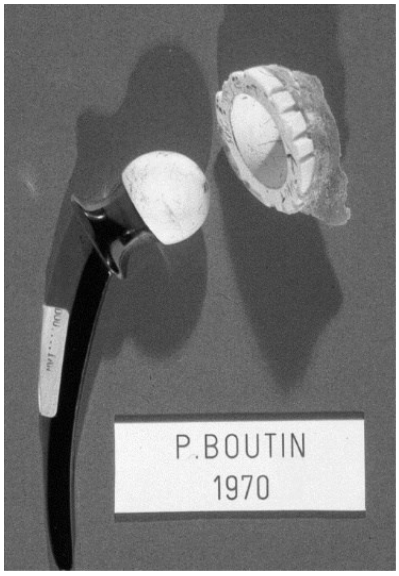


Figura 9: prtesi con con accoppiamento ceramica-ceramica

Anche quando la maggior parte dei chirurghi è passata, nel 1970, dal metallo sul metallo al metallo sul polietilene, la ceramica ha continuato ad essere utilizzata in Francia, in particolare, il Mittelmier, era uno dei fianchi in ceramica di allumina più comuni in Europa nel 1980, ma se le teste si rompevano e la ceramica si frammentava, potevano essere necessarie molte procedure chirurgiche per garantire la loro completa rimozione.

Nel 1976 la FDA valutò la ceramica nel suo impiego in un'articolazione come un dispositivo di classe III (ad alto rischio) e l'unico tipo di giunto ceramico approvato come dispositivo di classe II era un'articolazione in ceramica e polietilene.

Successivamente venne scoperta una nuova ceramica, la zirconia, che era caratterizzata da proprietà meccaniche migliori rispetto all'allumina, ma si biodegradava in vivo ed era anche altamente radioattiva; solo quando sono stati aggirati questi problemi la zirconia è stata approvata per l'uso come biomateriale nei primi anni del 1990. Molte aziende ora la usano nelle loro protesi d'anca, principalmente perché sembra usurarsi meno dei materiali polimerici o del metallo, produce meno detriti e fornisce una superficie di appoggio più liscia, che è particolarmente attraente per i pazienti più giovani e più attivi.

Un progetto di William Harris, per Howmedica nel 1970, consisteva nella prima realizzazione di quello che oggi viene chiamato Metal-back che consisteva nella combinazione di una fodera in polietilene con un guscio esterno in metallo dove il rivestimento poteva essere sostituito senza rimuovere il guscio metallico esterno.

Il polietilene ad alto peso molecolare introdotto nei primi anni 1960 ha continuato ad essere ampiamente utilizzato nella chirurgia sostitutiva dell'anca poiché non era emerso un materiale polimerico con caratteristiche migliori, ma dal 1990 la ricerca sull'usura in varie combinazioni di materiali sembrava dimostrare che i detriti di polietilene causavano osteolisi. In seguito si osservò che il problema era in parte dovuto al processo di sterilizzazione: quando il polietilene veniva irradiato con raggi gamma si è deteriorava per ossidazione. Quando questo divenne chiaro, la maggior parte delle aziende iniziò a produrre, sterilizzare e conservare il proprio polietilene sotto vuoto, e alcune approfittarono di un diverso processo di irradiazione che aveva dimostrato di rafforzare il polimero reticolando le molecole. In un modo o nell'altro, il polietilene è stato ripristinato come materiale di scelta anche perché era economico e facilmente lavorabile.

Il Prof. Robert F. Cathcart III di Stanford, nel 1971, effettuò degli studi anatomici sull'articolazione dell'anca che hanno evidenziato una distribuzione asimmetrica della cartilagine articolare, essa era più spessa nella zona laterale dell'acetabolo, nella zona mediale e superiore della testa, inoltre, la testa risultò essere di forma ellittica con il diametro maggiore in corrispondenza dell'asse del collo. Sulla base di questi studi, l'anno successivo, realizzò il primo modello di protesi parziale con testa ellittica: si trattava di un'endoprotesi monoblocco con stelo femorale tipo Moore e testa ellittica. Per via della forma ellissoidale essa assicurava la lubrificazione e la nutrizione della cartilagine articolare e realizzava il maggior contatto con l'acetabolo osseo ottimizzando la distribuzione delle sollecitazioni.

Sul finire degli anni '70 ma soprattutto lungo il corso degli anni '80 si intensificano le ricerche in campo protesico e moltissimi furono i modelli realizzati in questo periodo.

Nel 1983 Lorenzo Spotorno presentava la sua protesi non cementata caratterizzata da una fissazione prossimale. Il cotile emisferico presentava delle alette di espansione provviste di piccoli perni che garantivano una sicura stabilità primaria.

Zweimuller a partire dal 1979 fino al 1993 ha presentato una serie di 12 steli a forma conica con sezione rettangolare che permetteva un maggior contatto corticale e garantiva la stabilità rotatoria.

Nel campo dei biomateriali la ricerca ha sperimentato le diverse possibilità di accoppiamento per ridurre la quantità di detriti prodotti durante lo sfregamento tra le superfici, che costituisce una delle principali cause di fallimento degli impianti.

Negli ultimi 10 anni la ricerca si è spostata dagli accoppiamenti in metallo-polietilene, alla ceramica-polietilene, ceramica-ceramica e nuovamente metallo-metallo.

Le attuali tecnologie sembrano aver ridotto gli inconvenienti dati dalla liberazione di detriti metallici e recentemente è stata rivalutata la combinazione ceramica-ceramica, che sembra in grado di ridurre l'usura ad un livello clinicamente trascurabile.

3 Cenni anatomici

Un'articolazione ha il ruolo di mettere in relazione tra loro due o più ossa, consentendo fra di esse movimenti più o meno ampi. Si distinguono due tipologie di articolazioni: le sinartrosi e le diartrosi. Le prime presentano un tessuto interposto fra i due capi articolari coinvolti, mentre nelle seconde i capi articolari sono separati da uno spazio, chiamato cavità articolare, dove è contenuto il liquido sinoviale. Quest'ultimo ha una consistenza viscosa e si presenta come un sottile film liquido che riveste le superfici articolari; il suo ruolo principale è quello di diminuire l'attrito fra le superfici ossee favorendo così la mobilità dell'articolazione, oltre a contenere alcune cellule di difesa come monociti, linfociti, macrofagi e granulociti.

L'anca è una diartrosi tra l'acetabolo dell'osso dell'anca e la testa del femore (Figura 10). Essa consente il movimento relativo fra la coscia ed il bacino ed il suo funzionamento si basa sull'accoppiamento sferico tra la testa del femore e la cavità acetabolare che la ospita. La forma sferica delle superfici articolari rende possibili i movimenti di rotazione rispetto ad una terna ortogonale di assi, passanti per il centro della superficie sferica articolare. I movimenti rotatori hanno angoli limitati a causa della presenza di strutture legamentose e muscolari, e dall'acetabolo, che presenta una struttura a labbro che garantisce la stabilità dell'accoppiamento articolare.

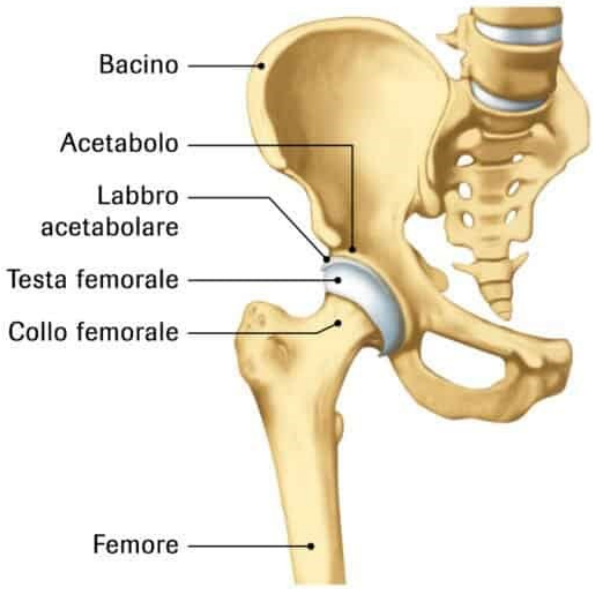


Figura 10: anatomia dell'anca

L'articolazione dell'anca è sottoposta a carichi estremamente elevati sia per quanto riguarda le sollecitazioni di presso-flessione, che si generano nelle ossa, sia per quanto riguarda la pressione e le conseguenti deformazioni e forze di attrito trasmesse fra le superfici articolari. Tali carichi inoltre

sono ciclici e pertanto producono nelle protesi fenomeni di fatica, a differenza delle strutture ossee nelle quali possono indurre risposte favorevoli da parte del rimodellamento osseo.

Nella Tabella 1 sono riportati i valori delle forze massime che si trasmettono attraverso l'anca per diversi tipi di attività fisica:

Attività	Forza articolare anca [multiplo del peso corporeo]
Camminare in piano lentamente	4.9
Camminare in piano normalmente	4.9
Camminare in piano velocemente	7.6
Salire le scale	7.2
Scendere le scale	7.1
Salire una rampa	5.9
Scendere una rampa	5.1

Tabella 1: forze massime che vengono trasmesse attraverso l'articolazione dell'anca

4 Generalità sulla protesi d'anca

Per protesi si intende la sostituzione di un organo o di un segmento corporeo con una struttura artificiale che ne recuperi le funzionalità e sia, il più possibile, simile geometricamente.

Esistono due principali tipologie di protesi: le protesi d'arto e le endoprotesi o protesi articolari.

Le prime sono dei dispostivi che sostituiscono interamente l'arto e che si interfacciano con l'organismo attraverso la cute (Figura 11).

Le seconde, invece, sono dei dispostivi medici impiantabili permanentemente all'interno dell'organismo, dove sono direttamente in contatto con i tessuti e con i liquidi dell'organismo ospite (Figura 12).

Protesi d'arto

Figura 11: protesi d'arto inferiore

Endoprotesi

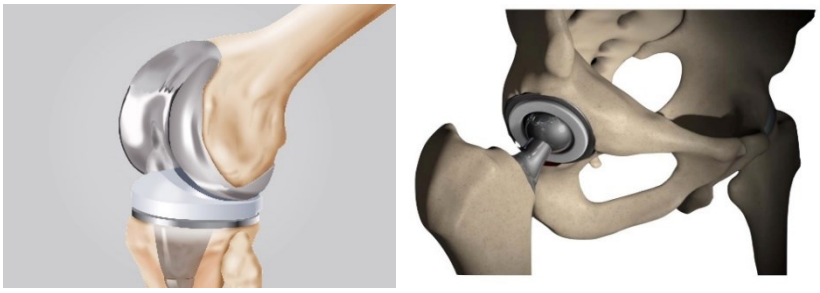


Figura 12: protesi articolare del ginocchio e dell'anca

Nello sviluppo di una protesi permanente si cerca di ricostruire un sistema meccanicamente analogo a quello fisiologico; ovvero si cerca di ricreare la geometria e la cinematica originali.

Per fare ciò, alla conoscenza della biomeccanica del sistema su cui si vuole intervenire e alle modificazioni su di esso indotte dall'intervento, va unita la previsione del comportamento del materiale che viene impiegato. I problemi da analizzare sul pezzo finito riguardano principalmente: la deformabilità e resistenza alle sollecitazioni, sia statiche che cicliche, nonché resistenza alla corrosione nelle condizioni effettive di lavoro.

La deformabilità di una protesi, e al suo contrario la rigidità, indicano l'entità della deformazione che il pezzo può subire sotto carico senza perdere la sua funzione. Occorre individuare pertanto, attraverso un'adeguata modellistica o sulla base dell'esperienza clinica, i limiti entro cui la deformazione è accettabile in funzione dei carichi a cui sarà sottoposta una volta impiantata. Il pezzo sollecitato subisce inizialmente una deformazione di tipo elastico (una volta tolta la sollecitazione esterna il dispositivo ristorna alla sua configurazione indeformata) finché le tensioni si trovano al di sotto di una tensione limite, denominata limite di snervamento, che è caratterista di ogni materiale. Superata questa condizione interviene la deformazione plastica, la quale modifica la forma del materiale in modo permanente. Essa è pericolosa perché non altera solamente la geometria del sistema ma anche le sue caratteristiche meccaniche e di corrosione. La presenza di una deformazione plastica può

comportare, quindi, un cattivo funzionamento della protesi e causare dolore nel paziente. Se il materiale non ha un comportamento duttile, inoltre, il superamento del limite di snervamento avviene in condizioni prossime a quello di rottura, con il rischio ancora più grande per il paziente di un cedimento traumatico del dispositivo.

La presenza di sollecitazioni cicliche comporta una valutazione del pezzo in base al suo comportamento a fatica, poiché le sollecitazioni massime sopportate dal materiale diventano molto inferiori rispetto a quelle misurate in condizioni statiche. Questo perché la sollecitazione ciclica induce un progressivo danneggiamento, a livello microstrutturale, del materiale fino a portare al cedimento.

Le severe condizioni ambientali comportano, soprattutto per i materiali metallici, la possibilità di un attacco corrosivo che è esaltato dalla presenza dello stato tensionale, dalla ciclicità delle sollecitazioni e dall'usura. Come misure preventive, in sede di progetto, si cerca di ridurre lo stato tensionale in corrispondenza della superficie, dove si innesca la corrosione, e di eliminare zone morte o interstizi.

I casi di insuccesso, per rottura o per eccessiva sollecitazione, sono amputabili a varie cause: al pazienta, al chirurgo o al dispositivo stesso.

L'eccessivo peso del paziente può generare delle sovrasollecitazioni fatali per il materiale.

Le scelte del chirurgo nella geometria e nelle dimensioni, nonché nel posizionamento e nel fissaggio, se errate, portano al danneggiamento del pezzo e dell'osso.

Per quanto riguarda il materiale, se non ci sono errori di progettazione, le cause principali del fallimento sono imputabili alla corrosione e alla fatica. La situazione, però, può essere innescata o peggiorata dalla presenza nella lega di elementi indesiderati (H, N, P), di inclusioni non metalliche in numero e forma non accettabili e di difetti di lavorazione o di fusione.

4.1 Tipologie di protesi

Esistono principalmente tre tipologie di protesi all'anca: protesi totale, endoprotesi e protesi di rivestimento.

4.1.1 Protesi totale

La protesi totale all'anca prevede la sostituzione sia della componente cotiloidea sia della componente femorale. Esse sono costituite principalmente da quattro elementi: uno stelo femorale infisso nel canale midollare del femore, una testina sferica, solitamente metallica, un elemento articolare acetabolare (in genere polimerico) e un supporto metallico (metal back) dell'elemento acetabolare che lo vincola alle ossa del bacino (Figura 13).

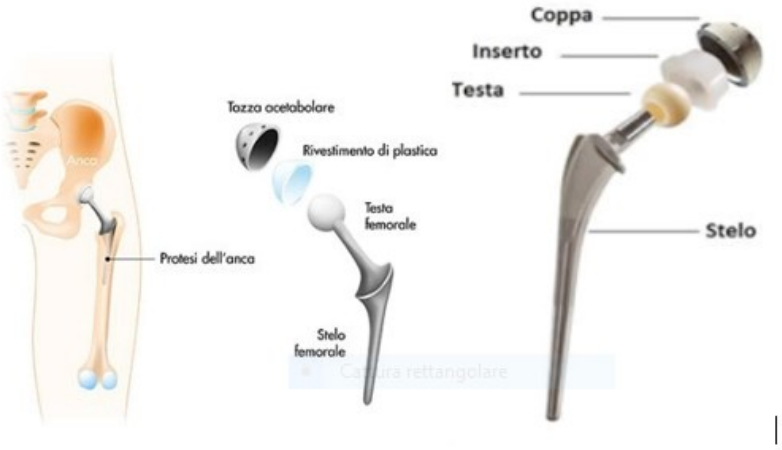


Figura 13: protesi totale

4.1.2 Protesi parziale

La protesi parziale d'anca può essere monopolare o bipolare: in quella monopolare viene sostituita solo la testa del femore, e la testa dell'endoprotesi si articola direttamente con il bacino a livello del cotile (Figura 14). Questa tipologia di protesi viene poco utilizzata a causa dell'elevata usura della cartilagine e dell'osso acetabolare.

L'endoprotesi bipolare, invece, presenta una cupola che si articola sia con l'acetabolo che con la testa ottenendo così una riduzione dell'attrito.

Figura 14: protesi parziale

4.1.3 Protesi di rivestimento

Nelle protesi di rivestimento si sostituisce solamente la superficie articolare con un'emisfera, così da evitare la rimozione della testa e del collo del femore.

Le protesi di rivestimento sfruttano un accoppiamento metallo-metallo riducendo al minimo gli attriti e la produzione di particelle per usura (Figura 15). Un altro vantaggio è il risparmio di tessuto osseo, poiché permette di conservare l'intera porzione prossimale del femore, mantenendo i diametri e le dimensioni originali dell'anca del paziente.

Essa è indicata per i pazienti più giovani e/o attivi che presentano una buona qualità del tessuto osseo.

Figura 15: protesi di rivestimento

Un'altra sostanziale differenza che si può osservare nelle protesi d'anca è quella tra le protesi non cementate e quelle cementate.

Le protesi totali d'anca non cementate sono state le prime ad essere state utilizzate ed il loro ancoraggio all'osso era dovuto all' incastro meccanico fra lo stelo femorale ed il canale creato, dal chirurgo, nel femore. Solo in seguito sono state sviluppate le protesi cementate, le quali vengono ancorate all'osso con l'utilizzo di una resina acrilica, che polimerizzando e indurendo, determina la stabilità dell'interfaccia. Attualmente sono in uso entrambe le tipologie che presentano diversi vantaggi e svantaggi.

4.2 Protesi non cementate

Il principale obiettivo delle protesi non cementate è l'osteointegrazione (Figura 16). Con osteointegrazione si intende il processo di integrazione di osso corticale neoformato nelle microfenestrature presenti sulla superficie del dispositivo protesico. Il contatto diretto tra osso e dispositivo deve essere meccanicamente stabile ossia che non si devono generare movimenti relativi fra le due componenti. Per favorire l'osteointegrazione sono di vitale importanza: la forma e le dimensioni della protesi, le modalità e i materiali utilizzati, le caratteristiche della sua superficie e le modalità chirurgiche di impianto.

Figura 16: protesi non cementata

La prima considerazione che si deve fare riguarda la quantità di superficie dello stelo femorale a contatto con l'osso. Infatti il canale femorale che viene preparato dal chirurgo deve garantire, il più possibile, il contatto tra lo stelo e l'osso corticale, poiché è la parte corticale dell'osso che è in grado di sopportare gli sforzi trasmessi dalla protesi. È però estremamente difficile ottenere una geometria del canale tale che, per tutta la superficie laterale dello stelo, si abbia un perfetto contatto con l'osso. Minore è la superficie di contatto e maggiori sono gli sforzi locali che possono danneggiare l'osso in alcune zone. Inoltre nelle zone dove non avviene il contatto tra le due superfici non vengono trasmesse sollecitazioni e, di conseguenza, non può esserci riassorbimento osseo.

Un altro importante aspetto riguarda il rischio associato allo stress shielding. Avviene frequentemente che una protesi non cementata scarichi le forze provenienti dal bacino nella sua zona distale, sollecitando poco il segmento prossimale del femore che andrà così incontro al riassorbimento. Questo fenomeno, oltre a demineralizzare l'osso, induce la perdita della stabilità meccanica dell'interfaccia nella zona prossimale con una conseguente esaltazione dello stress shielding.

Di conseguenza diventa di fondamentale importanza la precompressione che si riesce ad ottenere durante la fase di impianto che dipende, oltre dall'abilità del chirurgo, dalla forma dello stelo e del

canale ricavato nel femore per garantire la massima stabilità primaria ed evitare il più possibile l'insorgere di questo fenomeno.

La finitura superficiale (ovvero eventuali macroporosità, o addirittura fori passanti attraverso lo stelo) svolge un ruolo importante per l'osteointegrazione nelle protesi non cementate. Uno stelo molto liscio difficilmente si ancora all'osso e tende trasmettere solo lievi sforzi tangenziali generando movimenti di scorrimento relativo tra le due interfacce che indicendo lo stress shielding. Pertanto sono state sviluppate protesi con la superficie dello stelo lavorate in vario modo per favorirne l'adesione con l'osso. La dimensione dei pori superficiale è molto importante e in particolare negli impianti ortopedici la crescita di tessuto osseo si osserva solo quando i pori sono più larghi di 150 µm, dimensione dello stesso ordine di grandezza dell'osteone. È stato verificato sperimentalmente che pori inferiori ai 75 µm non permettono la crescita, al loro interno, di tessuto osseo, mentre dimensioni tra i 75 µm e i 150 µm rendono molto difficile mentenere vitali gli osteoni.

Una soluzione tecnologicamente e funzionalmente più all'avanguardia riguarda il rivestimento dello stelo con idrossiapatite. L'idrossiapatite (HA) è un materiale ceramico bioattivo che ha la caratteristica di essere riassorbibile e che quindi viene, in un secondo momento, sostituito dal tessuto osseo di nuova formazione. Essa è una forma cristallizzata di fosfato di calcio formatasi in ambiente umido e a temperature inferiori ai 900°C.

L'osso ha la tendenza a riconoscere l'idrossiapatite, che chimicamente rappresenta lo stesso materiale costituente la componente minerale dell'osso corticale, e riesce a formare con essa legami diretti già dopo quattro settimane dall'impianto del dispositivo. Ciò permette la trasmissione delle sollecitazioni tangenziali all'interfaccia tra osso e protesi inibendo pertanto i micromovimenti relativi.

Un'altra caratteristica che può portare al fenomeno dello stress shielding è la differente rigidità dello stelo femorale rispetto all'osso che la ospita. Una maggiore rigidezza del dispositivo protesico fa sì che sia la protesi a sopportare i carichi mentre l'osso risulta scarico e tende ad atrofizzarsi conducendo alla mobilizzazione della protesi.

Aspetto cruciale per la buona riuscita dell'intervento di sostituzione è la biocompatibilità e, per quanto riguarda le protesi non cementate, il problema principale è la corrosione. Infatti la necessità di sopportare carichi elevati impone l'uso di materiali metallici che sono soggetti a corrosione,la quale può causare il fallimento del dispositivo e danni a livello sistematico.

Un ultimo aspetto che occorre ricordare riguarda i problemi chirurgici delle protesi non cementate. Come è stato detto in precedenza, il buon esito dell'impianto di uno stelo femorale, dipende molto dall'osteointegrazione, quindi dalla stabilità primaria e dall' estensione della superficie di contatto osso-protesi. Lo stelo femorale deve essere bloccato, esercitando delle pressioni, all'interno di un canale preparato dal chirurgo e di sezione leggermente inferiore a quella dello stelo. È evidente che la preparazione del canale è tanto più difficile quanto più complessa è la forma dello stelo e spesso la superficie di contatto con la corticale di uno stelo inserito nel canale è sensibilmente inferiore a quella ideale. A parità di dimensioni dello stelo, le protesi non cementate necessitano di un canale di dimensioni inferiori rispetto a quelle cementate e quindi rendono più agevole l'impianto di una seconda protesi.

4.3 Protesi cementate

L'uso del cemento, nelle protesi cementate (Figura 17), consente uno stabile ancoraggio della protesi riempiendo del tutto lo spazio fra lo stelo ed il canale femorale. I cementi per ossa derivano dalla classe di materiali a base di polimetilmetacrilato (PMMA), da lungo tempo già utilizzati per applicazioni odontoiatriche. Il cemento per ossa viene usato come materiale riempitivo degli spazi vuoti fra la protesi e l'osso con lo scopo di migliorare la distribuzione degli sforzi trasmessi dalla protesi all'osso durante il carico. Una migliore distribuzione riduce la concentrazione di sforzi e la necrosi ossea che si osserva in una protesi non cementata impiantata male. Inoltre, l'utilizzo del cemento, riduce il dolore dovuto ai micromovimenti fra le due interfacce.

Figura 17: protesi cementata

Il cemento per ossa che si trova in commercio viene in genere fornito in una confezione sterile che comprende un contenitore con 40g di un componente solido e una fiala con 20 ml di un componente liquido (Figura18). Il componente solido è costituito da una polvere di microsfere di PMMA, che contiene circa il 10% in peso di solfato di bario ($BaSO_4$), ed una piccola quantità di sostanza che, quando attivata dal componente liquido, produce radicali liberi. Il componente liquido è costituito per oltre il 97% in peso da: monomero metilmetacrilato (MMA), da un iniziatore e da sostanze stabilizzanti. Quando i due componenti vengono mescolati inizia un processo di polimerizzazione che lega insieme le microsfere di polveri, producendo

Figura 18: cemento osseo

un’unica massa di sostanza. Il chirurgo, dopo aver preparato il canale femorale, inserisce il cemento, ancora fluido, e successivamente la protesi prima che quest’ultimo indurisca.

Con l’utilizzo del cemento per ossa si possono ottenere dei significativi benefici, in confronto all’uso di protesi non cementate, come la massimizzazione della superficie di contatto e la riduzione del dolore. Tuttavia, nel tempo, possono comunque verificarsi dei fenomeni indesiderati come: la degradazione del PMMA ad opera dei tessuti circostanti, la riduzione delle proprietà meccaniche e il danneggiamento dell’integrità dell’osso all’interfaccia dovuto a traumi termici derivanti dalla polimerizzazione del PMMA, portando, di conseguenza, alla mobilizzazione della protesi. Un problema non trascurabile delle protesi cementate è la loro complicata rimozione derivante dalla necessità e difficoltà di rimuovere il cemento, ed i suoi frammenti, dall’osso; inoltre l’impianto di una nuova protesi è più rischioso poiché avviene in un osso fortemente traumatizzato e di spessore ridotto.

5 Materiali ceramici più utilizzati

I materiali ceramici sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non, legati fra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti. In essi il legame atomico presenta una certa percentuale di carattere ionico e una certa percentuale di carattere covalente.
La percentuale di carattere ionico si può determinare con l'equazione di Pauling:

$$\%\ di\ carattere\ ionico = 1 - e^{-(\frac{x_a - x_b}{2})^2}$$

dove x_a e x_b sono rispettivamente l'elettronegatività dell'elemento A e dell'elemento B.

I legami covalenti si ottengono quando gli atomi condividono uno o più elettroni di valenza e, questa condivisione, è maggiormente probabile quando gli atomi hanno un'elettronegatività simile.
I legami ionici, invece, si creano dalla donazione e dall'accettazione di uno o più elettroni di valenza: i cationi donano elettroni e assumono carica positiva, mentre gli anioni accettano elettroni e assumono carica negativa. Nei ceramici ionici la disposizione degli atomi è determinata da due fattori: dalla dimensione relativa degli ioni e dalla necessità di bilanciare le cariche elettriche per mantenere la neutralità.

Solo negli ultimi 50 anni sono stati utilizzati materiali ceramici in protesi soggette a sollecitazioni, in quanto il loro utilizzo è limitato dall'elevata fragilità e dalla sensibilità ai difetti; infatti la deformazione plastica si verifica raramente, poiché l'energia richiesta per spostare una dislocazione è molto elevata, a causa della natura del legame e alla necessità di mantenere la neutralità di carica nel reticolo.
Per determinare il comportamento meccanico del materiale si può misurare la forza coesiva teorica (σ_{th}), ossia la misura dello stress necessario per superare la forza di legame del reticolo cristallino e, quindi, portare alla rottura del materiale. Analiticamente la forza coesiva teorica dovrebbe essere elevata, ma si è visto che, la resistenza alla trazione(σ_f), è piuttosto bassa e molto raramente supera qualche centinaio di MPa; mentre la resistenza alla compressione (σ_c) può avere valori che raggiungono diverse migliaia di MPa. La ragione dell'enorme discrepanza tra la forza teorica e la vera resistenza alla trazione è la presenza di imperfezioni, che facilitano la formazione e l'avanzamento della frattura, anche se sottoposte a sollecitazioni di trazione molto più basse di quelle teoriche.
Il principale metodo di produzione è la sinterizzazione che è un processo che consiste nel compattare polveri ceramiche in forme, che vengono poi scaldate a temperature sufficientemente elevate da legare insieme le particelle. Esistono tre tipologie di sinterizzazione: allo stato solido, viscosa e reattiva. La prima prevede dei fenomeni di diffusione atomica allo stato solido; la seconda consiste nella formazione di una fase liquida e la successiva compattazione del particolato solido sospeso, ottenendo così l'eliminazione della fase gassosa e dei pori; nella sinterizzazione reattiva, infine, le polveri ceramiche reagiscono chimicamente con fasi liquide e gassose portando alla formazione del materiale ceramico.

I metodi di produzione moderni, in particolare la sinterizzazione, hanno permesso di produrre questi materiali con meno difetti e migliori proprietà meccaniche.

La Tabella 2 mostra un confronto tra resistenza teorica, resistenza alla trazione, resistenza alla compressione ed il modulo di Young per allumina e zirconia:

Ceramica	$\sigma_{th}=E/\pi$ (GPa)	E (GPa)	$\sigma_{f,tensione}$ (MPa)	$\sigma_{c,compressione}$ (MPa)	K_{IC} (MPa√m)
Allumina	127	380-400	260	4500	3-5
Zirconia	66	190-207	248	2500	8-10

Tabella 2: confronto tra resistenza teorica, alla trazione e alla compressione e del modulo di Young per allumina e zirconia

Per le loro caratteristiche di antifrizione e di osteosintesi i materiali ceramici vengono utilizzati nella fabbricazione di protesi articolari, in particolare per rivestire la testa del femore e per realizzare la coppa acetabolare.
Rispetto al gran numero di materiali ceramici disponibili, solo pochi possiedono le combinazioni di proprietà necessarie per essere applicati nella realizzazione di dispositivi biomedici da impianto, in particolare, per la protesi all'anca tra i più utilizzati vi è l'allumina e la zirconia.

5.1 Allumina

La forma cristallina stabile a temperatura ambiente è l'α-allumina, denominata corindone nella forma minerale.

Quest'ultimo viene comunemente impiegato nella fabbricazione di giunture artificiali per protesi d'anca, poiché l'accoppiamento di elementi in materiale bioceramico presenta il notevole vantaggio di ridurre il coefficiente di attrito e di produrre, come sottoprodotti dello sfregamento, residui facilmente eliminabili dall'organismo.

Analizzando la struttura cristallina dell'α-allumina si vede che gli ioni ossigeno occupano le posizioni reticolari di una cella esagonale compatta (EC) e che ci sono tante posizioni interstiziali quanti sono gli atomi nella cella elementare ma, dato che l'allumina ha valenza +3, e l'ossigeno ha valenza -2, ci possono essere solo due ioni Al^{3+} ogni tre ioni O^{2-} per mantenere la neutralità di carica (Figura 19).

Struttura cristallina del corindone (Al_2O_3)

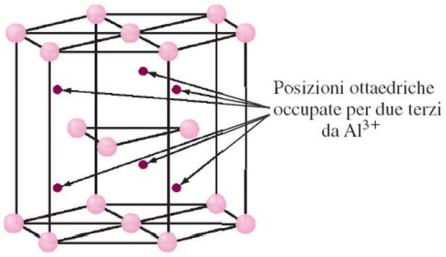


Figura 19: struttura cristallina dell'α-allumina

Il corindone fa parte dei materiali ceramici bioinerti: non induce il tessuto ad interagire con sé stesso ma non da nemmeno luogo a effetti di intolleranza da parte dell'organismo.

Una caratteristica specifica dei materiali bioceramici a base di allumina è la bassa concentrazione di silicio e di ossidi di metalli alcalini: un eccesso di queste impurezze causano una diminuzione delle proprietà di inerzia, principalmente a seguito dell'aggressione chimica ai bordi di grano, che si verifica in casi di prolungata esposizione all'ambiente biologico.

Perché sia utilizzabile come biomateriale l'allumina, secondo la ASTM, deve possedere un livello di purezza del 99,5% e un contenuto in SiO_2 e ossidi dei metalli alcalini inferiore allo 0,1%.

Materiale	Al_2O_3
Componente principale	>99,9%
Densità	3,96-3,98 g/cm^3
Durezza Vickers HV 500g	19,3 GPa
Resistenza a compressione	>2600 MPa
Resistenza a flessione a T_{amb}	550-600 MPa
Tenacità a frattura, K_{IC}	3,8-4,5 MPa m$^{1/2}$
Modulo di Young	400-410 GPa
Coefficiente di espansione termica nell'inervallo 200-1200°C	6,5-8,9 x 10^{-6} °C^{-1}
Conduttività termica a 20°C	38,9 W/mK

Tabella 3: caratteristiche meccaniche dell'allumina (Al_2O_3)

La lavorazione dell'allumina prevede uno stadio di formatura mediante pressatura isostatica di un impasto costituito da polvere di granulometria controllata e da una miscela di additivi. Eseguita la pressatura, si procede ad una precottura a circa 1200°C (pre-sinterizzazione), al termine della quale possono ancora essere eseguite delle lavorazioni meccaniche per conferire al manufatto la forma definitiva. Segue quindi la sinterizzazione completa del pezzo che viene effettuata a 1700°C in atmosfera molto secca di H_2.

A causa del suo comportamento fragile l'allumina non è indicata per la realizzazione di protesi sottoposte ad elevati carichi, specialmente di flessione, come nel caso delle ossa lunghe. Tuttavia, la sua resistenza alla frizione e all'abrasione, la rendono particolarmente adatta per la fabbricazione di protesi articolari. Nel caso della protesi all'anca è possibile realizzare sia la testa dello stelo femorale, che la coppa acetabolare. Per avere una buona resistenza alla compressione e ai continui movimenti reciproci di scorrimento le ceramiche devono possedere una grana particolarmente fine ed omogenea, in modo da rendere minimi i rischi conseguenti ad eventuali sgranamenti. I grani di questi materiali sono molto duri ed esercitano un'azione abrasiva sui materiali più teneri, come metalli e polimeri, ai quali sono spesso accoppiati, provocando rigature ed irruvidimenti superficiali che possono causare infiammazione nei tessuti circostanti. Nel caso di infiammazione della sinovia, il liquido viscoso presente nelle articolazioni che agisce da lubrificante, alcune proteine, dovute al catabolismo, si accumulano sulle superfici di contatto rendendole più ruvide e impedendo il movimento di scorrimento reciproco, sino a provocare il blocco del giunto.

L'attuale tendenza è quella di sostituire i ceramici a base di corindone con ceramici contenenti biossido di zirconio (ZrO_2), stabilizzato con ossidi di ittrio (Y_2O_3) e cerio (CeO_2), che risultano affini in termini di biocompatibilità, possiedono un minore coefficiente di attrito ed una maggiore resistenza allo sfregamento; nonostante la loro minore resistenza meccanica in ambiente biologico e le maggiori difficoltà e costi di lavorazione.

5.2 Zirconia

La zirconia (ZrO_2) presenta differenti forme cristalline: monoclina, tetragonale e cubica (Figura 20).

A temperatura e pressione ambiente la zirconia pura è stabile in fase monoclina. Quando si raggiunge una temperatura di 1170°C questa subisce una trasformazione da monoclina a tetragonale, con una contrazione in volume del 5% circa e a 2370°C si trasforma ulteriormente in cubica, con una contrazione in volume del 2,3% circa. Le variazioni di volume associate a queste trasformazioni sono sufficienti a provocare la formazione di cricche che compromettono la stabilità del materiale ceramico rendendo, pertanto, inadatto l'utilizzo della zirconia pura per applicazioni strutturali.

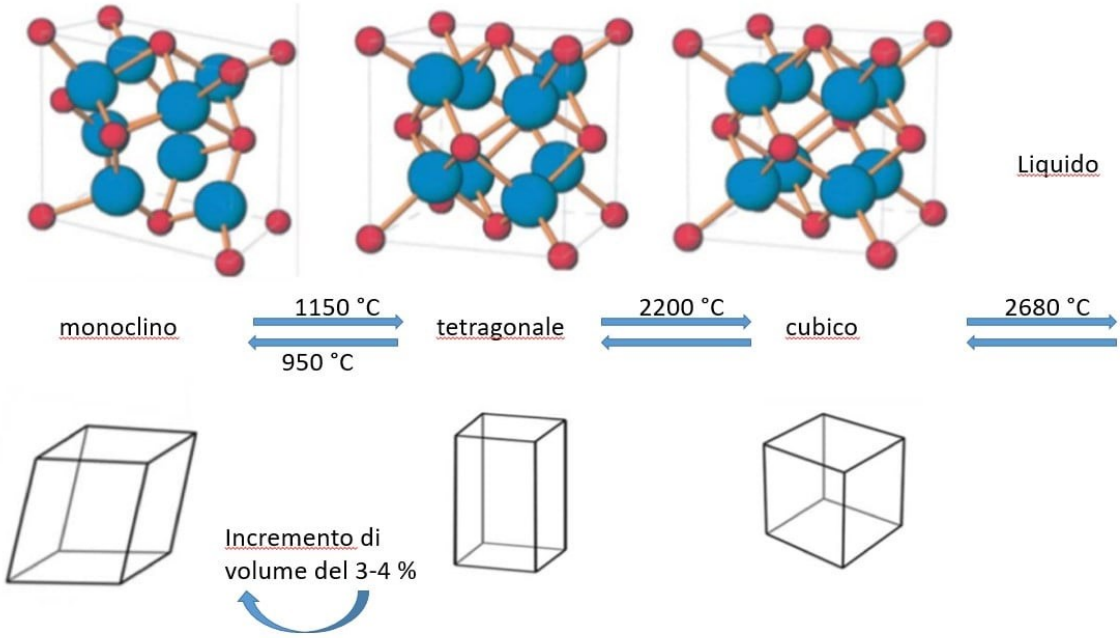


Figura 20: forme cristalline della zirconia

Alla base del meccanismo di tenacizzazione della zirconia vi è il controllo delle trasformazioni (in particolare da quella tetragonale a monoclina) che può portare ad un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche.

I grani di zirconia tetragonale, se vengono inglobati all'interno di una struttura densa, durante il processo di raffreddamento non possono espandersi liberamente, trasformandosi in zirconia monoclina, pertanto rimangono nella fase tetragonale metastabile anche a temperatura ambiente.

La trasformazione tetragonale monoclina può essere indotta dall'applicazione di tensioni esterne che tendano a dilatare la matrice. Non appena una cricca comincia a formarsi, i grani di zirconia tetragonale vicini alla cricca sono in grado di espandersi e di trasformarsi, ritornando alla fase monoclina stabile (Figura 21). L'espansione adiacente alla cricca induce delle sollecitazioni di compressione che arrestano il propagarsi di quest'ultima poiché parte dell'energia viene dissipata per indurre la trasformazione di fase; in questo modo viene migliorata notevolmente la tenacità a frattura del materiale.

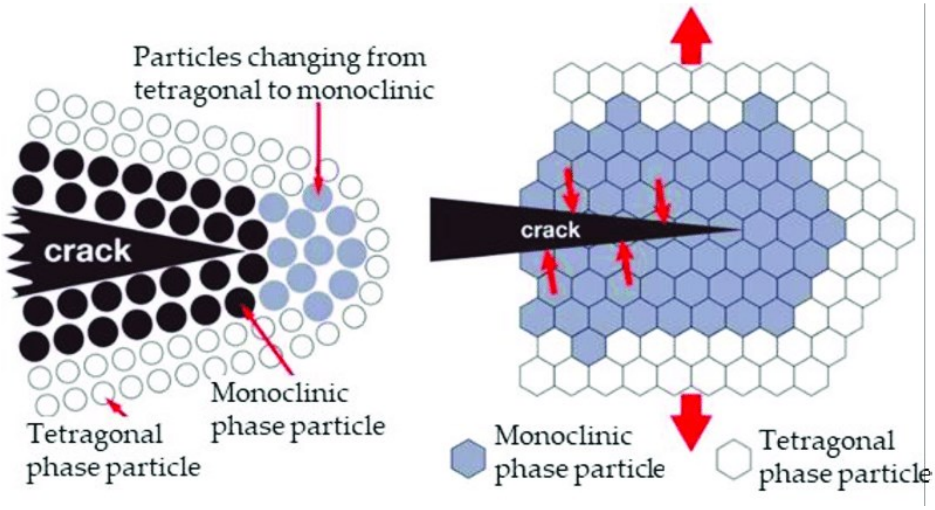


Figura 21: propagazione di una cricca nella zirconia tetragonale

La zirconia tenacizzata è stata sviluppata in diverse forme in base al meccanismo utilizzato per stabilizzare la fase tetragonale e le più utlizzate sono:

- zirconia parzialmente o totalmente stabilizzata;
- zirconia tetragonale policristallina;

È possibile stabilizzare completamente o parzialmente la zirconia nella sua forma tetragonale o cubica a temperatura ambiente legandola con altri ossidi cubici chiamati stabilizzatori, in particolare i più utilizzati sono: calce (CaO), magnesia (MgO), allumina (Al_2O_3), ossido di ittrio (Y_2O_3) e ceria (CeO_2).

La zirconia è definita come parzialmente stabilizzata quando coesistono all'interno del materiale due fasi: una fase principale cubica e una fase secondaria costituita da precipitati di zirconia tetragonale o monoclina. La zirconia parzialmente stabilizzata è ottenuta mediante l'aggiunta di ossidi in bassissime concentrazioni (3-8 mol % di ossido di ittrio), inferiori a quelle richieste per la stabilizzazione completa. Per ottenerla la zirconia pura viene riscaldata, ottenendo la fase cubica, e poi raffreddata in maniera controllata per ottenere una dispersione di precipitati di zirconia tetragonale nella matrice cubica. La fase tetragonale, durante il raffreddamento, espandendosi dovrebbe trasformarsi in monoclina ma il reticolo cubico circostante lo impedisce facendo così permanere la fase metastabile a temperatura ambiente.

La zirconia totalmente stabilizzata è ottenuta con Y_2O_3> 8 mol% e, in essa, viene mantenuta stabile la fase cubica dal punto di fusione fino a temperatura ambiente.

La zirconia tetragonale policristallina è stabilizzata con Y_2O_3< 3 mol %. Tutto il materiale è costituito da grani molto fini di zirconia tetragonale metastabile e si ottiene per raffreddamento rapido della fase tetragonale; se i cristalli sono molto fini (<3µm) la trasformazione nella fase monoclina viene inibita e la fase tetragonale viene congelata come fase metastabile.

Nella Tabella 4 sono descritte le proprietà meccaniche della zirconia parzialmente stabilizzata

Proprietà	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ
% in peso di ossido stabilizzante	2,5-3,6	3,0-4,5	5-10
Durezza di Vickers (GPa)	10-14	14-17	8-12
Modulo di Young (GPa)	170-210	200-220	180-220
Resistenza a flessione (MPa)	440-720	400-650	650-1000
Tenacità a frattura (MPa $m^{1/2}$)	6-20	6-12	6-8

Tabella 4: proprietà meccaniche della zirconia parzialmente stabilizzata con Mg, Ca, Y.

Nella Tabella 5 sono descritte le proprietà meccaniche della zirconia totalmente stabilizzata

Proprietà	Y-TZP	Ce-TZP
% in moli di ossido stabilizzante	2-3	12-15
Durezza di Vickers (GPa)	10-12	7-10
Modulo di Young (GPa)	120-200	140-200
Resistenza a flessione (MPa)	800-1300	500-800
Tenacità a frattura (MPa $m^{1/2}$)	6-15	6-30

Tabella 5: proprietà meccaniche della zirconia totalmente stabilizzata con Y, Ce.

Se si confrontano la zirconia parzialmente stabilizzata e quella totalmente stabilizzata con ossido di ittrio si nota che la zirconia totalmente stabilizzata presenta una maggiore tenacità a frattura e resistenza alla flessione rispetto a quella parzialmente stabilizzata.

6 Materiali polimerici maggiormente utilizzati

I materiali polimerici sono stati utilizzati negli impianti medici per quasi 80 anni e, sebbene i dispositivi medici fossero regolamentati dalla Food and Drug Administration (FDA), nel 1938 non era richiesta l'approvazione pre-commercializzazione per i dispositivi medici e, l'assenza di norme rigorose spesso causava il fallimento di molti dispositivi una volta impiantati nel corpo. A partire dal 1976, i dispositivi medici sono stati soggetti all'approvazione pre-commercializzazione da parte della FDA e nel corso dei decenni successivi sono stati rimossi dal mercato alcuni biomateriali, mentre altri polimeri, come il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) sono diventati il pilastro dell'industria ortopedica.

I polimeri sono materiali costituiti dal concatenamento di un gran numero di piccole unità, dette monomeri, legate tra di loro attraverso legami covalenti tra gli atomi di carbonio. A seconda di come sono disposti i monomeri nella catena si possono avere omopolimeri o copolimeri. I primi sono costituiti dalla ripetizione della stessa unità monomerica, mentre i secondi sono composti da uno o più monomeri che possono essere disposti: in maniera alternata, a blocchi, ad innesto o in modo casuale.

Le proprietà fisiche dei polimeri dipendono sostanzialmente, oltre che dalla composizione chimica, da: la struttura delle catene molecolari, la temperatura, il peso molecolare e la sua distribuzione.

I polimeri, in base alla struttura delle catene molecolari, si possono distinguere in: lineari, ramificati e reticolati (Figura 22). Mentre i primi sono composti da una catena lineare di monomeri, i secondi presentano dei segmenti di catena che si dipartono dalla catena principale; quelli ramificati presentano anch'essi dei segmenti di catena che si dipartono dalla catena principale, ma, questi, formano tra di loro dei legami covalenti che uniscono le diverse catene formando una rete.

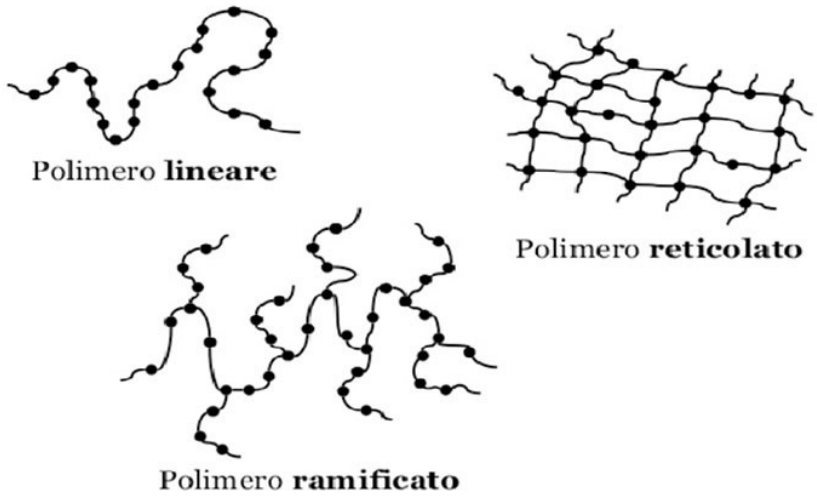


Figura 22: struttura delle catene molecolari di un materiale polimerico

I polimeri con catena lineare o ramificata presentano proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelli reticolati poiché le catene sono legate tra di loro da legami deboli che consentono, quando il polimero è sottoposto ad una sollecitazione, lo scorrimento delle catene l'una rispetto all'altra. Tale

scorrimento, di tipo viscoso, è responsabile del comportamento viscoelastico dei polimeri lineari e ramificati. Nei polimeri reticolati, invece, le catene sono unite da legami covalenti che impediscono lo scorrimento viscoso tra di esse, conferendo al materiale proprietà meccaniche superiori.

In un materiale polimerico le catene non presentano tutte la stessa lunghezza e si possono calcolare la distribuzione delle masse molecolari e la massa molecolare media.

La massa molecolare media numerale è definita come:

$$M_N = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} X_i}$$

dove X_i è il numero di molecole di peso molecolare M_i e la massa molecolare medio ponderale è data da:

$$M_W = \frac{\sum_{i=1}^{n} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i}$$

dove W_i è il peso delle molecole di peso molecolare M_i.

La distribuzione delle masse molecolari è discontinua, e presenta un massimo in corrispondenza del valore medio del peso molecolare (Figura 23).

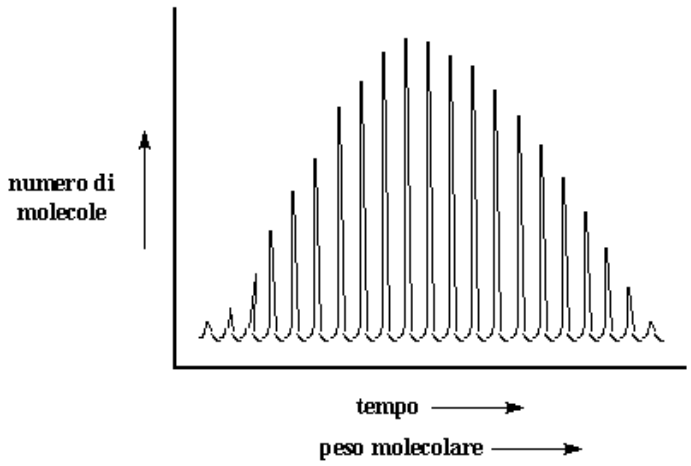


Figura 23: numero di molecole in funzione del peso molecolare

Di solito nelle applicazioni biomediche sono richiesti sia un alto peso molecolare sia una relativa stretta distribuzione per garantire buone proprietà meccaniche e una bassa distribuzione dei pesi molecolari.

I materiali polimerici sono classificabili in base alle loro proprietà termomeccaniche in polimeri termoplastici e termoindurenti.

I primi presentano una catena lineare o ramificata e sono lavorabili quando sono nello stato gommoso. Nel caso di materiale lineare amorfo all'aumentare della temperatura si osservano due transizioni di fase: prima si ha il passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso, in corrispondenza della

temperatura di transizione viscosa (T_g), successivamente avviene il passaggio allo stato fuso, alla temperatura di rammollimento (T_r), per poi arrivare alla temperatura limite di stabilità chimica (T_L) oltre la quale il polimero si degrada (Figura 24). Nel caso di un polimero parzialmente cristallino la transizione vetrosa modifica di poco le sue proprietà meccaniche che invece diminuiscono moltissimo alla temperatura di fusione.

Dei polimeri termoindurenti fanno parte i polimeri reticolati che, all'aumentare della temperatura, si induriscono perché il calore fornito viene utilizzato per creare nuove reticolazioni irrigidendo, così, il materiale. In un polimero reticolato non ci sono significative variazioni di proprietà meccaniche fino al limite di stabilità chimica.

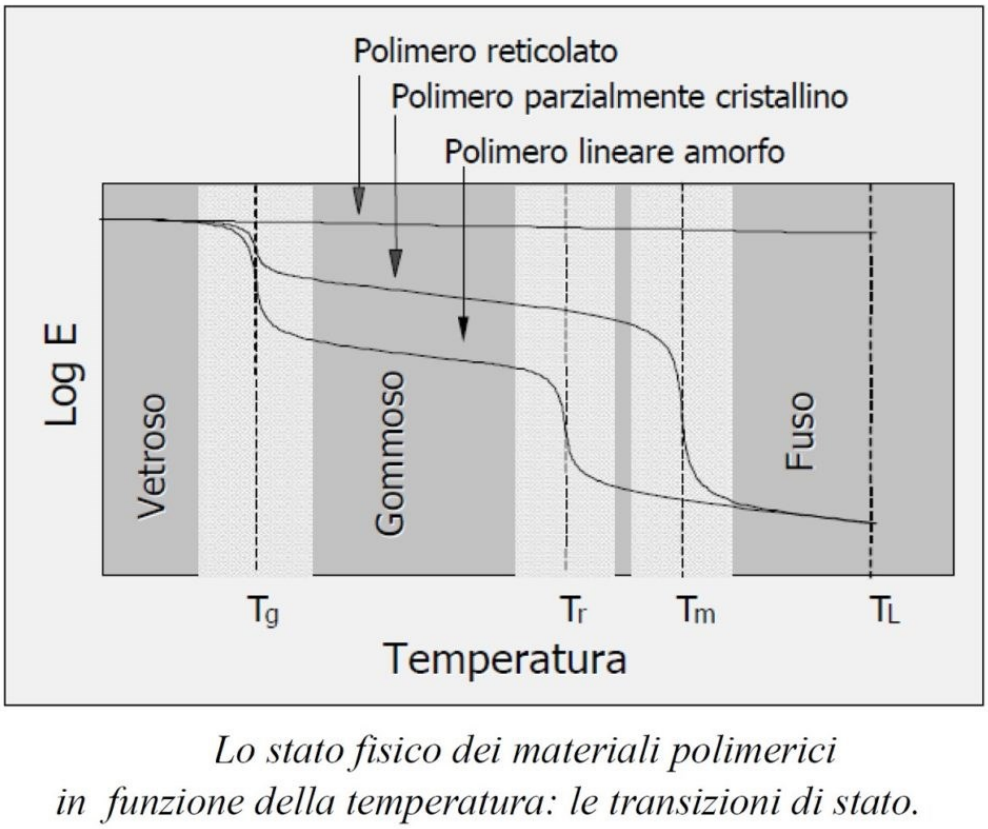


Figura 24: transizioni di stato dei materiali polimerici

Quando si progetta un dispositivo realizzato con materiali polimerici bisogna prestare attenzione alla temperatura dell'ambiente in cui sarà impiegato poiché, polimeri con la temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente si troveranno nello stato vetroso, e saranno molto rigidi e scarsamente deformabili. Mentre polimeri con la temperatura più bassa di quella ambiente si comporteranno da gomme presentando una modesta rigidità e un'elevata tenacità e resistenza alle deformazioni.

Uno dei principali vantaggi dei materiali polimerici è che il modulo elastico e la resistenza possono essere adattati attraverso la chimica e la lavorazione per fornire valori il più simili possibili a quelli dei materiali biologici consentendo un adeguato trasferimento del carico tra l'impianto e il tessuto adiacente.

Sono i candidati ideali per molte applicazioni in cui sono necessarie corrispondenza, lubrificazione e resilienza, ma dove la deformazione, dipendente dal tempo, a lungo termine può essere tollerata. Come per gli altri biomateriali sintetici, il successo del polimero come materiale medico dipende dalla sua biocompatibilità e i polimeri, come la ceramica, variano in bioreattività e possono essere completamente inerti, bioattivi o bioriassorbibili. I polimeri inerti vengono utilizzati dove sono necessarie stabilità strutturale e biocompatibilità a lungo termine in particolare in applicazioni come le superfici dei cuscinetti in protesi di anca, ginocchio, spalla o colonna vertebrale.

6.1 Polietilene

Il polietilene fa parte delle poliolefine che sono polimeri di addizione dotati di elevati cristallinità con ottime proprietà fisiche e meccaniche e, per questo, sono comunemente impiegate come biomateriali. Il polimero di polietilene si ottiene da una reazione di polimerizzazione per addizione che utilizza un monomero di etilene (-C2H4-) ripetuto lungo la catena ed è generalmente un polimero semicristallino con una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di -80°C e una temperatura di rammollimento (T_m) di 125- 135°C. Esso cristallizza molto facilmente dal momento che i gruppi in catena laterale, essendo semplici idrogeni, permettono l'impaccamento delle catene nel reticolo. Esistono vari tipi di polietilene commerciale: low Density (LDPE), High Density (HDPE) e Ultra High Molecular Weight (UHMWPE).

La forma ramificata e a basso peso molecolare del polietilene è nota come polietilene a bassa densità (LDPE), e le catene di questo polimero possono essere rese lineari con l'uso di catalizzatori, durante il processo di polimerizzazione, ottenendo un polietilene lineare a bassa densità (LLDPE). Il polietilene ad alta densità (HDPE) è un polietilene lineare con catene che hanno poca o nessuna ramificazione lungo lunghezze estese di catena.

Come si può vedere nella Tabella 6, il peso molecolare del polietilene può variare da 30.000 a 6.000.000 g/mol, la densità può variare da 0,91 a 0,98 g/cm^3 e la cristallinità può estendersi dal 30 al 90%.

Polietilene	Peso molecolare (g/mol)	Cristallinità (%)	Densità (g/cm^3)	Applicazioni
LDPE (struttura ramificata)	30,000-50,000	25-35	0.910-0.925	Imballaggio medico
LLDPE (lamellare, poco ramificata)	30,000-50,000	35-45	0.925-0.935	Cateteri per angioplastica
MDPE (struttura sferulitica)	60,000-100,000	50-60	0.926-0.940	Impianti facciali
HDPE (struttura sferulitica)	200,000-500,000	70-90	0.941-0.980	Tendini, cateteri
UHMPWE (struttura lamellare)	4-6 milioni	45-60	0.925-0.935	Cuscinetti ortopedici

Tabella 6: caratteristiche meccaniche del polietilene

Il polietilene più utilizzato e studiato è il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) che ha tipicamente un peso molecolare di circa 4-6 milioni di g/mol, un modulo elastico dell'ordine di 1 GPa e cristallinità di circa il 50-60%. Nell'UHMWPE, le catene polimeriche si ripiegano in lamelle

cristalline (strutture simili a piastre) disperse all'interno di fasi amorfe. All'interno delle lamelle cristalline, le catene di polietilene tendono ad orientarsi con simmetria esagonale lungo l'asse della catena. Questo polimero ha un'eccezionale tenacità energetica (capacità di assorbire energia) grazie al suo peso molecolare molto elevato, alla cristallinità e alla densità di reticolazioni della catena. Inoltre, la sua bassa energia superficiale e il coefficiente di attrito consentono al polimero di funzionare bene come materiale per cuscinetti contro componenti realizzate con leghe di cromo-cobalto. Decenni di ricerca sui polimeri sono stati dedicati alla caratterizzazione della microstruttura, della lavorazione, della sterilizzazione, dell'ossidazione e del comportamento meccanico dell'UHMWPE utilizzato nelle sostituzioni articolari totali. Una tipica sostituzione totale dell'anca che utilizza una coppa acetabolare UHMWPE che si articola contro una testa femorale formata con una lega di cromo-cobalto può avere un tasso di sopravvivenza fino al 90% dopo due decenni di servizio in vivo.

6.2 Polimetilmetacrilati

I polimetilmetacrilati (PMMA) sono comunemente impiegati in ortopedia e odontoiatria come cementi ossei. Il polimero di polimetilmetacrilato è realizzato attraverso una reazione di polimerizzazione di addizione che utilizza un monomero della forma (-C5O2H8-) ripetuto lungo la catena. Il polimero è generalmente amorfo con una temperatura di transizione vetriosa dell'ordine di 100°C. In generale, questo polimero è resiliente ma ha una quantità limitata di duttilità. Il PMMA ha un modulo elastico dell'ordine di 3-4 GPa e il suo peso molecolare può variare tra 200.000-700.000 g/mol a seconda delle condizioni di lavorazione. Esso può essere copolimerizzato con altri monomeri per adattare in qualche modo le proprietà, ma in generale è noto come polimero vetroso e, senza additivi questo materiale, presenta un'eccellente trasparenza.

6.3 Teflon

Tra i polimeri a base di fluoro e carbonio il più usato ed importante è il politetrafluoroetilene (PTFE), comunemente conosciuto come Teflon. Il suo monomero è costituito da un’unità etilenica in cui tutti e quattro gli idrogeni sono sostituiti con atomi di fluoro. Il polimero si ottiene per polimerizzazione radicalica sotto pressione del tetrafluoroetilene, in presenza di un eccesso di acqua che serve a rimuovere il calore sviluppato durante la reazione. Il polimero è altamente cristallino e possiede eccellenti caratteristiche fisiche e meccaniche.

Esso era stato utilizzato nel 1950 da Charnley per realizzare il cotile di una protesi totale d’anca ma, già dopo 3 anni, presentava una notevole usura e venne successivamente venne abbandonato a favore del polietilene ad altissimo peso molecolare che presentava migliori caratteristiche.

7 Materiali metallici maggiormente utilizzati

I metalli metallici sono stati utilizzati negli impianti medici per diverse centinaia di anni e la necessità di avere un'elevata resistenza alle sollecitazioni e alla corrosione nei dispositivi portanti ha motivato lo studio e lo sviluppo di questa tipologia di materiali.

I materiali metallici sono caratterizzati dal legame metallico, che consiste nella condivisione degli elettroni di valenza di ciascun atomo a formare una "nuvola di elettroni" mobile. È proprio questo tipo di legame a causare il comportamento duttile del materiale e a conferire al corpo un'elevata conduttività, che lo rende suscettibile alla corrosione. I legami metallici, a differenza dei legami covalenti, possono essere facilmente riformati quando si rompono e gli atomi, se sottoposti ad una sollecitazione di taglio, possono muoversi l'uno accanto all'altro con facilità attraverso un movimento noto come scivolamento, che rappresenta la modalità di deformazione plastica primaria. I metalli e le leghe sono generalmente classificati come materiali cristallini.

I solidi cristallini sono formati da un'unità base, chiamata cella unitaria, che si ripete uguale nelle tre dimensioni dando luogo al reticolo cristallino.

Esistono sette forme diverse di celle unitarie e quattro modi in cui gli atomi possono posizionarsi all'internodi esse. La loro combinazione dà origine a 28 strutture cristalline differenti ma, è stato però dimostrato che, solo 14 sono le strutture fondamentali e prendono il nome di reticoli di Bravais.

Le strutture cristalline che si trovano più comunemente nei metalli sono tre: la struttura cubica a corpo centrato (CCC), la struttura cubica a facce centrate (CFC) e la struttura esagonale compatta (EC) (Figura 25).

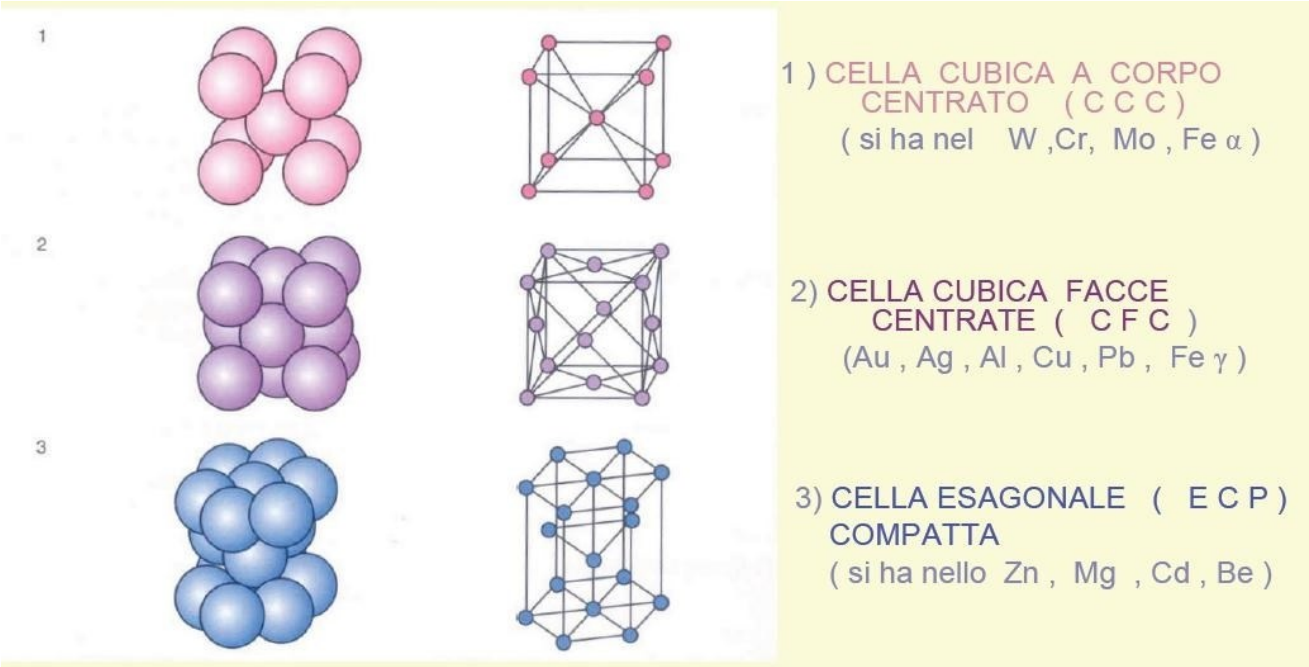


Figura 25: strutture cristalline più comuni nei metalli

La struttura cristallina, la dimensione e l'orientamento dei grani influenzano le proprietà meccaniche del polimero come: il limite di snervamento, che è lo stress a cui si verifica l'inizio della deformazione permanente, la deformazione al cedimento, che è la quantità di deformazione che può essere sostenuta prima che il materiale si fratturi, e la forza finale.

La resistenza al taglio teorica di un metallo, indicata anche come limite di snervamento, si basa sulla deformazione di un cristallo perfetto e rappresenta la misura dello stress a cui inizia la deformazione plastica del materiale. Se si considerano due piani cristallini sottoposti ad uno sforzo di taglio τ e indicando la distanza interplanare con a e la distanza tra gli atomi nel piano con b, si ha che lo sforzo di taglio necessario a produrre lo scorrimento può essere rappresentato con un andamento sinusoidale di periodo pari a b. Lo sforzo di taglio può essere scritto come:

$$\tau = \tau_{max} \sin \frac{2\pi x}{b}$$

dove τ_{max} è lo sforzo critico di taglio; per piccoli spostamenti questa espressione è approssimabile a:

$$\tau = \tau_{max} \frac{2\pi x}{b}$$

inoltre, per piccoli spostamenti, vale anche la legge di Hooke:

$$\tau = G\gamma$$

con G modulo di taglio, γ deformazione di taglio; in questo caso, $\gamma = x/a$ e si ottiene:

$$\tau_{max} = \frac{Gb}{2\pi a}$$

Le proprietà strutturali dei metalli e delle leghe li rendono candidati adatti per molte applicazioni portanti, tuttavia la necessità di biocompatibilità rende adatti, per i dispositivi medici, solo pochi materiali che non causano reazioni avverse da parte dell'organismo. Inoltre la resistenza alla corrosione dei metalli è fondamentale quando si effettuano considerazioni sulla selezione dei materiali per la progettazione di un impianto.

In generale, tutti i metalli sono in qualche modo suscettibili alla corrosione, tuttavia, un accoppiamento involontario di materiali diversi, una geometria che crea concentrazioni di stress o sfregamenti meccanici possono portare a guasti prematuri di un componente metallico. Tra i più utilizzati vi sono: gli acciai inossidabili, le leghe di cobalto-cromo, il titanio e le sue leghe. In generale, la composizione di queste leghe facilita la biocompatibilità, la resistenza alla corrosione e le proprietà meccaniche appropriate per l'uso in dispositivi strutturali o portanti. Va notato che non tutte queste leghe sono autorizzate per tutte le applicazioni del dispositivo. Ad esempio, le leghe di cobalto-cromo fuso sono tipicamente utilizzate nell'anca, mentre la forma lavorata è comunemente impiegata nel ginocchio.

7.1 Acciaio inossidabile

L'acciaio è una lega di ferro, contenente fino al 2% di carbonio, che si ottiene attraverso processi di raffinazione liquida o solida della ghisa, la quale è sempre una lega di ferro e carbonio, ma con un contenuto più alto di carbonio (2-4%). Quest'ultima è di facile colabilità ma è molto fragile, mentre l'acciaio è malleabile e tenace. Negli acciai sono contenuti anche altri elementi come il carbonio e silicio che sono sempre presenti in piccole quantità (fino al 5%).

Gli acciai inossidabili sono acciai di particolare resistenza agli agenti chimici e atmosferici e che contengono cromo, in percentuali superiori al 10%, ed il nickel. Da notare che il cromo è di per sé un elemento reattivo ma, sia il metallo puro, che le sue leghe, possono essere passivati con ottimi risultati di resistenza alla corrosione.

In base alla microstruttura gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in tre categorie: acciai martensitici, ferritici e austenitici. I primi hanno una struttura tetragonale a corpo centrato con un tenore di carbonio di circa 0,4% e di cromo tra il 12 e il 16%. Essi abbinano alla resistenza alla corrosione buone proprietà meccaniche. Gli acciai ferritici sono costituiti da ferrite-α a cella cubica a corpo centrato e sono caratterizzati da un tenore di carbonio inferiore allo 0.3% e di cromo tra il 16 e il 30% che li rende particolarmente stabili agli acidi. Gli ultimi sono costituiti da austenite, che ha una struttura cubica a facce centrate, e hanno un tenore di carbonio inferiore allo 0,1%, contengono cromo dallo 12 al 25% e nickel dall'8 al 20%, con aggiunta di molibdeno. La lega tipo contiene il 18% di cromo e l'8% di nickel.

Tipo(AISI)	C [%]	Cr [%]	Ni [%]	Altri elementi [%]
Acciai martensitici				
410	0.15 max	11.5-13.5	-	-
420	0.35-0.45	12-14	-	-
431	0.20 max	15-17	1.25-2.25	-
440A	0.60-0.75	16-18	-	-
Acciai ferritici				
430	0.12 max	14-18	0.5 max	-
446	0.20 max	23-27	0.5 max	N: 0.25 max
Acciai austenitici				
301	0.15 max	16-18	6-8	Mn: 2 max
304	0.08 max	18-20	8-12	Si: 1 max
304L	0.03 max	18-20	8-12	Si: 1 max
310	0.25 max	24-26	19-22	Si: 1.5 max
310X	0.08 max	24-26	19-22	Si: 1.5 max
314	0.25 max	23-26	19-22	Si: 1.5-3 max
316	0.10 max	16-18	10-14	Mo: 2-3

316L	0.03 max	16-18	10-14	Mo: 2-3
317	0.08 max	18-20	11-14	Mo: 3-4
321	0.08 max	17-19	8-11	Ti: 4xC min

Tabella 7: presenza di carbonio, cromo, nickel ed altri elementi nelle varie tipologie di acciai

Tra gli acciai inossidabili per uso biomedico il primo impiegato è stato il 18-8 o, secondo una più moderna classificazione, il 302. Successivamente è stato introdotto il 316 che presenta una migliore resistenza all'acqua salata e alla corrosione per vaiolatura grazie alla presenza nella lega di molibdeno. Infine, negli anni '50 del 1900 è stato introdotto il 316L, dove la L sta ad indicare un basso contenuto di carbonio ed è maggiormente resistente in ambiente salino.

Gli acciai inossidabili sono utilizzati negli impianti medici principalmente per la loro resistenza alla corrosione, alla facilità di produzione e al basso costo.

La lega di acciaio inossidabile più comune utilizzata nei dispositivi medici è designata 316L e l'ASTM International (ex American Society for Testing and Materials) specifica la composizione di questa lega come segue: 0,03% (max) carbonio, 2% (max) manganese, 0,03% (max) fosforo, 0,75% (max) silicio, 17-20% cromo, 12-14% nichel, 2-4% molibdeno e il resto è ferro. La quantità di carbonio in questa lega è limitata allo 0,03% per ridurre al minimo la corrosione. Allo stesso modo, il cromo viene aggiunto per facilitare la passivazione e migliorare la resistenza alla corrosione. A causa della sua composizione, questa lega non viene rinforzata con il trattamento termico ma mediante lavorazione a freddo. Il modulo elastico per l'acciaio inossidabile è di 190 GPa ma è possibile ottenere un'ampia gamma di proprietà di resa e trazione variando il grado di lavorazione a freddo.

Nonostante il 316 e il 316L siano gli acciai più resistenti alla corrosione, essi sono suscettibili alla corrosione interstiziale in particolari situazioni di grande tensione e pertanto il suo utilizzo non è adatto per realizzare una protesi all'anca.

7.2 Leghe a base di cobalto

Le leghe di cobalto-cromo presentano un'eccezionale resistenza alla corrosione e possono essere utilizzate in impianti che sono sottoposti ad elevati carichi, come le protesi totali dell'anca o del ginocchio.

Esistono due tipi principali di leghe a base di cobalto: la lega cobalto/cromo/molibdeno, che viene generalmente lavorata con metodi di fusione-colata, e la lega cobalto/nickel/cromo/molibdeno, che viene generalmente lavorata per forgiatura. Queste leghe sono state utilizzate per decenni per protesi dentali e, più recentemente, per protesi ortopediche come quella dell'anca.

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) indica quattro tipi di leghe che possono essere utilizzate per impianti chirurgici ma, tra queste, solo due vengono attualmente utilizzate: la lega cobalto/cromo/molibdeno e la lega cobalto/nickel/cromo/molibdeno. Entrambe mostrano un'eccellente resistenza alla corrosione e velocità di rilascio di ioni nickel praticamente uguale a quella degli acciai 316L, nonostante quest'ultimi contengano una quantità di nickel tre volte maggiore. Tra le leghe cobalto/nickel/cromo/molibdeno, quella che contiene circa il 35% sia di cobalto che di nickel è una delle più promettenti, in particolare a motivo della sua resistenza alla corrosione salina, anche sotto sforzo. La lavorazione a freddo ne aumenta poi la resistenza in modo considerevole; tuttavia ci sono difficoltà nel produrre con tecniche a freddo impianti di dimensioni notevoli, come gli steli delle protesi articolari. Di conseguenza, per questo tipo di protesi si deve ricorrere alla forgiatura a caldo.

La forma fusa della lega cobalto-cromo è specificata dall'ASTM con la seguente composizione: 60-65% di cobalto, 27-30% di cromo, 5-7% di molibdeno, 2,5% (max) nichel, 0,75% (max) ferro, 0,35% (max) carbonio, 1,0% (max) silicio e 1,0% (max) manganese.

Come si può vedere nella tabella sottostante, i limiti di snervamento possono arrivare fino a 1500 MPa per una condizione lavorata a freddo che è sostanzialmente superiore alla resa massima (1200 MPa) e alla resistenza alla trazione (1500 MPa) per gli acciai inossidabili forgiati a freddo. Il vantaggio principale rispetto all'acciaio inossidabile, tuttavia, è la migliore resistenza alla corrosione ottenuta con il cromo aggiuntivo.

La forma fusa della lega cobalto-cromo ha alcune limitazioni: un raffreddamento non uniforme può causare zone impoverite di cromo ai bordi dei grani che possono facilitare la corrosione intergranulare e il processo di solidificazione può anche causare grani di grandi dimensioni, che possono ridurre la resistenza, e difetti di fusione che possono facilitare l'insorgere di una cricca. La presenza di difetti può rendere la forma fusa di questa lega più soggetta a fratture o guasti da fatica e per questo motivo, sono stati sviluppati metodi di metallurgia delle polveri per migliorare le proprietà di questa lega. La pressatura isostatica a caldo (HIP), che utilizza alte temperature e pressioni, viene utilizzata per compattare e sinterizzare una forma in polvere di questa lega. Questo processo si traduce in una maggiore resistenza, grazie ad una granulometria ridotta, ed in un leggero aumento del modulo elastico a causa della compattazione.

Queste leghe offrono eccellenti resistenza alla corrosione e proprietà meccaniche che le rendono adatte per impianti a lungo termine e sottoposti ad elevate sollecitazioni, come i sistemi di sostituzione totale dell'articolazione.

Come tutti i materiali, ci sono alcune limitazioni nell'utilizzo di queste leghe che devono essere considerate in fase di progettazione. Nonostante teoricamente queste leghe sono generalmente abbastanza resistenti alla corrosione, la lavorazione può renderle suscettibili alla corrosione intergranulare e, l'uso di composizioni variabili o di diverse leghe insieme in dispositivi modulari, può renderle suscettibili anche alla corrosione galvanica. Inoltre, l'elevato modulo elastico di questa lega, rispetto al titanio, può provocare la perdita di osso dovuta alla mancanza di trasferimento dello stress dalla protesi al tessuto osseo circostante con un conseguente allentamento dell'impianto e il potenziale fallimento prematuro del dispositivo.

proprietà	Co-Cr-Mo (F75)	Co-Cr-W-Ni(F90)	Co-Ni-Cr-Mo(F562)		
			solubilizzato	Lavorato a freddo	Completamente temprato
Carico a rottura [MPa]	655	860	795-1000	1790	600
Carico di snervamento [MPa]	450	310	240-655	1585	276
Allungamento a rottura [%]	8	10	50	8	50
Strizione a rottura [%]	8	-	65	35	65
Carico ad usura [MPa]	310	-	-	-	340

Tabella 8: proprietà meccaniche delle varie leghe di cromo

7.3 Titanio e leghe al titanio

Il titanio esiste in due forme allotropiche: l'α-Ti stabile fino a 882°C, con reticolo esagonale compatto, e il β-Ti, stabile a temperature maggiori con reticolo cubico a corpo centrato. Il titanio pesa il 40% in meno dell'acciaio e può essere rinforzato attraverso la formazione di leghe, soprattutto con alluminio e vanadio. La presenza di alluminio rende più stabile la forma α, dato che aumenta la temperatura di transizione tra le due forme, mentre la presenza del vanadio stabilizza la forma β, poiché abbassa la temperatura di transizione tra le due forme.

Il titanio per la sua leggerezza e per le sue buone caratteristiche meccaniche e chimiche, risulta un materiale molto interessante per la fabbricazione di protesi articolari, tanto che i primi tentativi di utilizzarlo risalgono al 1930. Questo metallo possiede inoltre una buona biocompatibilità: si è infatti notato che risulta tollerato nelle cavie in maniera simile all'acciaio inox e al Vitallium.

Nella fabbricazione di protesi possono essere usate quattro diverse qualità di titanio metallico che differiscono tra loro per i contenuti di ossigeno, ferro e azoto. Soprattutto il contenuto di ossigeno ha una grande influenza sulla duttilità e sulla resistenza del metallo.

È però solo una la lega, a base di titanio, che viene maggiormente utilizzata nelle applicazioni di protesi d'anca ed è denominata Ti6Al4V per il suo contenuto di alluminio e vanadio (essa contiene circa il 6% di alluminio e circa il 4% di vanadio).

In generale le caratteristiche meccaniche di queste leghe dipendono molto dalla presenza di impurezze, infatti la resistenza meccanica può variare da valori inferiori a quelli dell'acciaio inox 316, a valori quasi uguali a quelli dell'accio inox temperato ricotto e delle leghe cobalto-cromo-molibdeno. Tuttavia, se si considera la resistenza specifica (resistenza su densità), risulta che la lega di titanio presenta valori migliori rispetto a qualsiasi altro materiale usato per la fabbricazione di dispositivi protesi

Il titanio e le sue leghe sono altamente resistenti alla corrosione e facilitano la stabilità biologica a lungo termine in quanto ha una naturale propensione all'integrazione con l'osso, grazie allo strato di ossido che si forma spontaneamente sulla sua superficie. La superficie dei manufatti in titanio si presenta, infatti, sotto forma di ossido in quanto il metallo, esposto all'aria, si ricopre spontaneamente di uno strato composto prevalentemente da TiO_2, che passiva il materiale conferendogli una buona resistenza alla corrosione. Questo strato aderente e sottile ha uno spessore di 3-6 nm, non è cristallino, ha una composizione irregolare ed è spesso contaminato da elementi estranei catturati dall'ambiente circostante. L'ossidazione elettrochimica costituisce il metodo migliore per ossidare metalli in modo controllato e riproducibile. Questa procedura tuttavia non è molto utilizzata per il titanio perché risulta molto lenta, costosa e non esente da contaminazioni e, per questo, si ricorre spesso alla passivazione chimica con miscele di acidi inorganici. L'analisi al SEM delle superfici, prima e dopo il trattamento, mostra che la superficie di ossido ottenuta con queste tecniche è molto pulita ed omogenea.

Inoltre, il modulo elastico inferiore (110 GPa, quasi la metà di quello del cromo cobalto o dell'acciaio inossidabile) riduce la complicazione della schermatura da stress che può verificarsi con acciai inossidabili e leghe a base di cobalto-cromo.

Il titanio, tuttavia, ha una scarsa resistenza al taglio e tende a grippare quando è in contatto di scorrimento con sé stesso o con altri metalli. Esso è, inoltre, molto reattivo alle alte temperature, tanto che, in presenza d'ossigeno brucia con facilità, pertanto la fabbricazione delle protesi ad alta temperatura va realizzata in atmosfera inerte.

proprietà	Titanio				Leghe di titanio
	Qualità 1	Qualità 2	Qualità 3	Qualità 4	Ti6Al4V
Carico a rottura[MPa]	240	345	450	550	860
Carico di snervamento[MPa]	170	275	380	485	795
Allungamento a rottura[%]	24	20	18	15	10
Modulo elastico E[GPa]	103	103	103	105	114
Strizione a rottura[%]	30	30	30	25	25

Tabella 9: proprietà meccaniche del titanio e della sua lega Ti6Al4V.

8 Requisiti funzionali di una protesi d’anca e materiali innovativi

Mantenere i requisiti funzionali nell'anca è estremamente importante per le prestazioni a lungo termine del dispositivo. Una moderna sostituzione totale dell'anca è considerata una procedura di grande successo quando ripristina la funzione dell’articolazione, senza dolore, a un paziente per dieci anni o più.

Le componenti di una moderna sostituzione totale dell'anca includono gli elementi femorali che comprendono: la testa, il cono Morse (giunzione testa-collo), il collo e lo stelo che si fissano nel femore e le componenti acetabolari che comprendono: il guscio acetabolare e il rivestimento, che sono posizionati nel bacino per ripristinare l'articolazione.

La testa del femore fornisce la porzione sferica dell'articolazione e si muove all'interno della coppa acetabolare; essa è generalmente costituita da una lega di cobalto-cromo o da ceramica e deve resistere alla deformazione, all'usura e alla corrosione.

La giunzione collo-testa, detta cono Morse, generalmente costituita da una lega di cobalto-cromo, deve essere lavorata in modo da ridurre al minimo i rischi di corrosione interstiziale.

Il collo del femore deve essere progettato per sostenere elevate sollecitazioni di flessione e carichi di fatica, mentre lo stelo femorale deve resistere alla fatica, alla corrosione e dovrebbe avere caratteristiche meccaniche il più simili possibili a quelle dell’osso con cui entra in contatto per ridurre al minimo la schermatura dallo stress e, per questo motivo, è comunemente prodotto da una lega di titanio.

La coppetta acetabolare, spesso realizzata in UHMWPE o leghe di cobalto-cromo, deve essere altamente resistente all'usura al fine di prevenire complicazioni con osteolisi e risposta infiammatoria;

I requisiti funzionali dei componenti e dei gruppi di materiali utilizzati nella moderna artroplastica totale dell'anca sono riassunti nella Tabella 10.

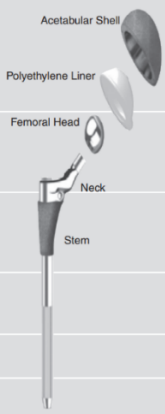
Component	Functional requirement	Materials utilized	Modern THR
Femoral head	Hardness Wear resistance Corrosion resistance	CoCr alloys Zirconia or alumina	
Morse taper (Neck-head junction)	Corrosion resistance Flexural strength	CoCr alloys	
Neck	Flexural strength Corrosion resistance Fatigue resistance	CoCr alloys	
Femoral stem	Fatigue resistance Corrosion resistance Compliance match to bone	Titanium alloys CoCr alloys	
Porous coating	Integration with bone Interface strength	CoCr or Titanium beads Hydroxyapatite Bioactive glass	
Cement	Interdigitation with bone Interface strength Fatigue strength	PMMA	
Acetabular cup (liner)	Wear resistance	UHMWPE CoCr alloys	
Acetabular shell (backing)	Compressive strength Integration with bone	Titanium alloys CoCr alloys	

Tabella 10: requisiti funzionali e materiali utilizzati nelle moderne protesi totali d’anca

La principale preoccupazione clinica nell'artroplastica dell'anca è l'allentamento associato all'osteolisi indotto dall'usura. Sebbene tutti i materiali utilizzati siano biocompatibili, sorgono problemi quando minuscole particelle di metallo, UHMWPE o cemento vengono generate attraverso lo sfregamento ciclico tra le interfacce e la concomitante usura, guasti dell'interfaccia o processi di corrosione. I particolati che hanno una dimensione inferiore ad un micron sono i più dannosi, poiché i macrofagi li riconoscono come corpi estranei e ingeriscono le particelle. Attraverso un meccanismo complesso, i macrofagi che hanno ingerito detriti di particolato segnalano agli osteoclasti, tramite citochine, di iniziare a consumare il tessuto osseo circostante. Questa perdita ossea è nota come osteolisi e porta ad un parziale allentamento dell'impianto, seguito da un movimento relativo che aumenta il numero di particelle causando un circolo vizioso che continua fino a provocare dolore o la perdita della funzione portando al fallimento del dispositivo. Una protesi ideale non dovrebbe causare alcuna perdita ossea significativa a causa della schermatura da stress o dell'osteolisi peri protesica indotta dal particolato.

Negli ultimi decenni c'è stata una tendenza verso la modularità utilizzando progetti che includono connessioni coniche metallo su metallo. La modularità ha una serie di vantaggi, tra cui l'adattamento personalizzato per un paziente senza costi esorbitanti e la possibilità di sostituire solo la testa del femore lasciando in posizione uno stelo femorale ben fissato. La maggior parte degli impianti modulari utilizza una fissazione conica press-fit nota come cono Morse per ottenere una giunzione tra la testa e il collo del femore (Figura 26).

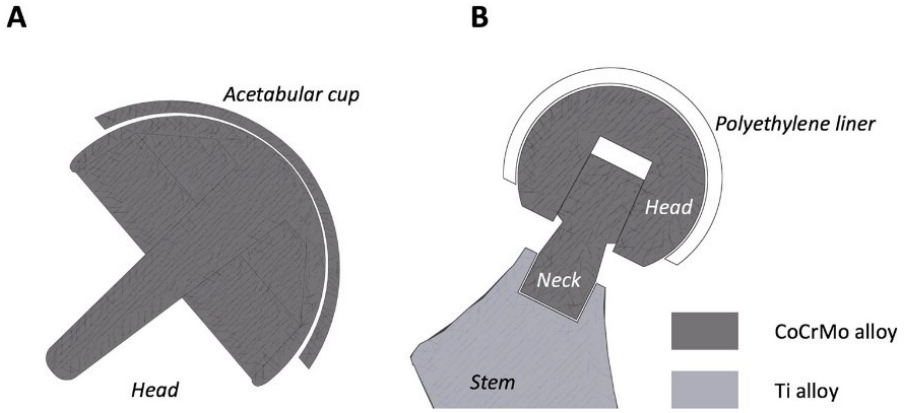


Figura 26: presenza del cono Morse per ottenere una giunzione tra la testa e il collo del femore.

Il cono Morse collega due materiali diversi e consente combinazioni uniche in impianti modulari, come l'accoppiamento di teste femorali in ceramica con steli in titanio. Le sollecitazioni sviluppate nella giunzione conica possono causare fratture catastrofiche della testa del femore ceramico se le sollecitazioni superano il livello di resistenza o la tenacità alla frattura della ceramica impiegata. Questa modalità di fallimento è probabile quando una testa in ceramica è accoppiata con uno stelo femorale prodotto da un produttore diverso (con diverso angolo di conicità) ed è più probabile che si verifichi in una procedura di revisione in cui i chirurghi possono accoppiare una nuova testa in ceramica sul gambo femorale più vecchio.

Un'ulteriore sfida nell'utilizzo della giunzione conica Morse è che la dissomiglianza dei materiali può anche portare a sfregamenti o corrosione nella giunzione meccanica, e il chirurgo deve assicurarsi che le superfici di giunzione siano pulite e asciutte prima di picchiettare il foro della testa del femore sul perno dello stelo.

Rivestimenti superficiali di successo per la fissazione includono l'uso di ceramiche bioattive, come l'idrossiapatite. La copertura di un materiale impiantato con uno strato di materiale ceramico costituisce una soluzione ottimale qualora sia necessario impedire il contatto con i liquidi fisiologici, potenzialmente corrosivi oppure quando si voglia ottenere un ancoraggio quanto più naturale possibile tra il dispositivo ed il tessuto circostante. In particolare, la presenza di una copertura ceramica bioattiva, come l'idrossiapatite (HA), porta gli stessi benefici che si potrebbero ottenere costruendo l'impianto direttamente in ceramica monolitica.

Il principale materiale ceramico bioattivo utilizzato è il fosfato di calcio che cristallizza in due forme: l'idrossifosfato di calcio o idrossiapatite (HA) e il β- trifosfato di calcio (β-TCP). La prima forma si ottiene in ambiente umido e temperatura inferiore a 900°C, mentre la seconda in ambiente secco e a temperature superiori ai 900°C. Questi cristalli risultano chimicamente e strutturalmente identici alla parte minerale dell'osso naturale e pertanto generano forti legami con esso già dopo quattro settimane dall'impianto.

Le coperture però, per poter operare in modo efficiente, devono rispondere a particolari requisiti, in particolare è necessario verificare attentamente il tipo di porosità dello strato ceramico e l'eventuale esistenza di cricche o di piccoli fori, che possono costituire vie di penetrazione per fluidi biologici. Inoltre, quando lo scopo è quello di costruire uno strato superficiale bioattivo sulla superficie esterna dell'impianto, questo deve possedere uno spessore minimo di circa 70 μm al fine di evitare la sua completa eliminazione ad opera dei macrofagi che, nella fase post-operatoria, sono generalmente in grado di rimuovere uno strato dello spessore di circa 40 μm. La stabilità dello strato ceramico dipende dalle sue caratteristiche chimico-fisiche; ad esempio, uno strato altamente cristallino è più stabile ma meno bioattivo rispetto ad uno parzialmente amorfo, mentre la presenza di pori favorisce l'adesione di cellule. La creazione di uno strato superficiale di HA su un substrato mediante metodi a caldo, come il plasma spray, richiede alcune precauzioni dal momento che può provocare modifiche della composizione del materiale ceramico come la formazione di ossido di calcio (CaO). Prima di essere utilizzate, le polveri HA vengono generalmente precalcinate per evitare fenomeni di flocculazione all'interno dei condotti di immissione dell'apparecchiatura di plasma spray. Inoltre, la polvere deve essere di granulometria controllata dato che grani troppo piccoli, fondendo eccessivamente, formano uno strato amorfo, mentre grani troppo grandi, impaccandosi, favoriscono un'eccessiva formazione di cavità.

9 Esempi di protesi d'anca oggi in commercio

Oggi in commercio si trovano un gran numero di componenti per la protesi totale d'anca che variano per i materiali, per la geometria e per il rivestimento.

Di seguito sono stati riportati due esempi di steli, uno cementato ed uno no, realizzati dalla Mathys.

La geometria alla base del sistema stelo twinSys è fondato sul principio della protesi a stelo retto ideata da Müller. Il sistema twinSys è in commercio dal 2003 e offre al chirurgo un'opzione per protesi cementate e non cementate con unico strumentario

twinSys non cementato

Figura 27: stelo femorale rivestito con idrossiapatite

Lo stelo non cementato twinSys è una protesi monoblocco retta, disponibile in varie versioni e presenta una geometria a triplice cono per lo stelo, e una pronunciata struttura prossimale nervata, per contrastare le forze assiali che agiscono sullo stelo. Tramite il design dello stelo, si persegue lo scopo di un ancoraggio primario con tecnica press-fit nell'osso spongioso prossimale. I dati ricavati da uno studio condotto in proprio mostrano che il design dello stelo twinSys riduce il rischio di affondamento postoperatorio e che la stabilità secondaria è presente.

Grazie alla geometria della sezione trasversale, la stabilità dell'impianto nei confronti delle forze di rotazione è maggiore. Per contrastare un blocco distale precoce dello stelo e ridurre il rischio di dolore alla coscia, lo stelo dispone di una punta distale conica.

Con la tecnica plasma spray, viene applicato un rivestimento in idrossiapatite sulla superficie smerigliata al corindone, per favorire l'osteointegrazione dell'impianto.

twinSys cementato

Figura 28: stelo cementato

Lo stelo cementato twinSys è una protesi monoblocco retta, disponibile in solo due versioni: standard e laterale. Lo stelo ha dimensioni ridotte offrendo così sufficiente spazio per un mantello di cemento omogeneo.

La sezione trasversale rettangolare arrotondata conferisce stabilità all'impianto nei confronti delle forze rotazionali, mentre la geometria dello stelo a triplice cono trasforma le forze di taglio in forze di compressione e fissa lo stelo nel mantello di cemento, riducendo al minimo il rischio di affondamento postoperatorio. Inoltre, assorbendo i micromovimenti tra impianto e mantello di cemento, la superficie lucidata riduce il rischio di mobilizzazione della protesi.

Nei siti delle aziende produttrici si trovano anche delle tabelle di compatibilità poiché, come già detto in precedenza, non tutti gli accoppiamenti di materiali sono concessi. Nell'esempio sottostante (Figura 29) si prende in esame l'accoppiamento tra le teste d'anca prodotte dall'azienda Mathys e la componente femorale realizzata in titanio da un'altra azienda (Peter Brehem).

Testa d'anca CoCrMo

Mathys Testa d'anca CoCrMo **N° d'art.**	**Misura**	**PETER BREHM** MRP-TITAN
52.34.0125	22,2 S	X
52.34.0126	22,2 M	✓
52.34.0127	22,2 L	✓
2.30.010	28 S	✓
2.30.011	28 M	✓
2.30.012	28 L	✓
2.30.013	28 XL	X
2.30.014	28 XXL	X
2.30.020	32 S	✓
2.30.021	32 M	✓
2.30.022	32 L	✓
2.30.023	32 XL	X
2.30.024	32 XXL	X
52.34.0686	36 S	X
52.34.0687	36 M	X
52.34.0688	36 L	X
52.34.0689	36 XL	X
52.34.0690	36 XXL	X

Testa d'anca ceramys

Mathys Testa d'anca ceramys **N° d'art.**	**Misura**	**PETER BREHM** MRP-TITAN
–	22,2 S	–
–	22,2 M	–
–	22,2 L	–
54.47.0010	28 S	✓
54.47.0011	28 M	✓
54.47.0012	28 L	✓
–	28 XL	–
–	28 XXL	–
54.47.0110	32 S	✓
54.47.0111	32 M	✓
54.47.0112	32 L	✓
54.47.0113	32 XL	X
–	32 XXL	–
54.47.0210	36 S	✓
54.47.0211	36 M	✓
54.47.0212	36 L	✓
54.47.0213	36 XL	X
–	36 XXL	–

Testa d'anca symarec & testa di revisione ceramys

Mathys Testa d'anca symarec **N° d'art.**	**Mathys** Testa di revisione ceramys **N° d'art.**	**Misura**	**PETER BREHM** MRP-TITAN
54.48.0010	54.47.2010	28 S	✓
54.48.0011	54.47.2020	28 M	✓
54.48.0012	54.47.2030	28 L	✓
–	54.47.2040	28 XL	X
54.48.0110	54.47.2110	32 S	✓
54.48.0111	54.47.2120	32 M	✓
54.48.0112	54.47.2130	32 L	✓
54.48.0113	54.47.2140	32 XL	X
54.48.0210	54.47.2210	36 S	✓
54.48.0211	54.47.2220	36 M	✓
54.48.0212	54.47.2230	36 L	✓
54.48.0213	54.47.2240	36 XL	X

Simboli

✓	La combinazione di prodotti viene rilasciata da Mathys Ltd Bettlach e PETER BREHM GmbH.
X	La combinazione di prodotti non viene rilasciata da Mathys Ltd Bettlach e PETER BREHM GmbH.

Figura 29: tabelle di compatibilità

10 Conclusioni

Nella progettazione di una sostituzione totale dell'anca ci sono molti fattori da considerare, tra cui: la salute del paziente, la qualità dell'osso disponibile, la progettazione del dispositivo (la geometria dello stelo, la lunghezza del collo, le dimensioni della testa e il tipo di coppa acetabolare), la selezione dei materiali e il metodo di fissazione (uso di cemento osseo, rivestimento poroso o trattamento superficiale bioattivo).

Rispetto al secolo scorso, gli ingegneri e i chirurghi ora hanno conoscenze più approfondite della biomeccanica dell'anca e delle proprietà dei materiali e sono stati considerevolmente migliorati i problemi di biocompatibilità e di stabilità meccanica, portando alla creazione di dispositivi che offrono ai pazienti stili di vita indolori per 20 anni o più.

In commercio si trovano molte tipologie di dispositivi protesici e alcuni di essi si ispirano per la geometria o per i materiali impiegati a modelli realizzati nella metà del 1900; degli esempi sono lo stelo prodotto dall'azienda Mathys, che geometricamente imita quello realizzato da Müller, e altri dispositivi che condividono le componenti di base impiegate nell'innovativa anca di Charnley a basso attrito del 1962.

Sebbene i materiali utilizzati tutt'ora siano simili a quelli introdotti nell'anca di Charnley nel 1960, una serie di importanti miglioramenti e modifiche sono stati apportati negli ultimi 50 anni. Grazie alla loro elevata resistenza alla corrosione e durezza superficiale, le leghe cobalto-cromo vengono utilizzate per le teste femorali, mentre la lega di titanio Ti6Al4V viene utilizzata principalmente per il gambo femorale a causa delle sue scarse proprietà tribologiche. Il modulo elastico della lega di titanio, che è di circa 114 GPa, è quello che più si avvicina a quello del tessuto osseo trabecolare, circa 17 GPa, e rappresenta il miglior materiale per distribuire uniformemente i carichi tra la protesi ed il tessuto circostante, prevenendo così l'osteolisi.

Un importante cambiamento, rispetto ai primi progetti di protesi, è l'utilizzo di rivestimenti porosi sul supporto metallico della coppa acetabolare e sulla porzione prossimale dello stelo femorale. Questi rivestimenti forniscono un'eccezionale fissazione meccanica e integrazione con il tessuto osseo e riducono al minimo la necessità di cementi ossei acrilici, che possono essere soggetti a fatica o fratture dell'interfaccia.

Il futuro modello di protesi d'anca si basa sullo sviluppo di nuovi materiali con una buona biocompatibilità e migliori proprietà fisiche e meccaniche, che permetteranno di migliorare l'osteointegrazione e di ridurre il problema dell'usura.

Una delle direzioni in cui si sta muovendo la ricerca è lo sviluppo di una protesi isoelastica con proprietà fisiche simili all'osso. Si stanno studiando materiali compositi formati da polimeri e metalli, elementi che possono conferire, allo stesso tempo, flessibilità e resistenza.

Un altro campo di ricerca riguarda le protesi su misura, progettate per migliorare l'adattamento al singolo individuo, con l'obiettivo di abbassare l'incidenza del disagio postoperatorio, mantenere la maggior quantità possibile di tessuto osseo e garantire una perfetta adesione tra le due interfacce permettendo così una vita più lunga all'artroplastica stessa.

11 Bibliografia

- Carlo Di Bello, Andrea Bagno (2016). *Biomateriali, dalla scienza dei materiali alle applicazioni cliniche*. Pàtron Editore.
- G. Barbatelli, L. Bertoni, F. Boccafoschi e altri (2018). *Anatomia umana, fondamenti*. Ediermes.
- https://www.mathysmedical.com/it/prodotti/anca
- Julie Anderson, Francis Neary and John V. Pickstone (2007). *Surgeons, Manufacturers and Patients. A Transatlantic History of Total Hip Replacement*. Palgrave macmillan.
- Lisa A. Pruitt Ayyana and M. Chakravartula (2011). *Mechanics of biomaterials. Fundamental principles for implant design*. Cambridge university press.
- Riccardo Pietrabissa (1996). *Biomateriali per protesi e organi artificiali*. Pàtron Editore.