

BIOMATERIALI CERAMICI

Prima parte

Generalità sui materiali ceramici

Sono generalmente composti inorganici refrattari che contengono elementi metallici e non metallici: composizione e proprietà variano entro un largo spettro

Circa le caratteristiche dei legami, si passa da composti tipicamente ionici come il cloruro di sodio (NaCl) e il cloruro di cesio (CsCl), a composti prevalentemente covalenti (87%) come il solfuro di zinco (ZnS) o del tutto covalenti come il carbonio nelle sue diverse forme allotropiche

Tipici esempi di materiali ceramici

- ❑ ossidi dei metalli quali allumina (Al_2O_3), biossido di titanio (TiO_2), l'ossido di magnesio (MgO) e la silice (SiO_2)
- ❑ sali ionici come il cloruro di sodio (NaCl), il cloruro di cesio (CsCl) e il solfuro di zinco (ZnS)
- ❑ idruri
- ❑ carburi come il carburo di titanio (TiC), di silicio (SiC) e di boro (B_4C)
- ❑ seleniuri come il seleniuro di rame (Cu_2Se)
- ❑ solfuri come il solfuro di zinco (ZnS)

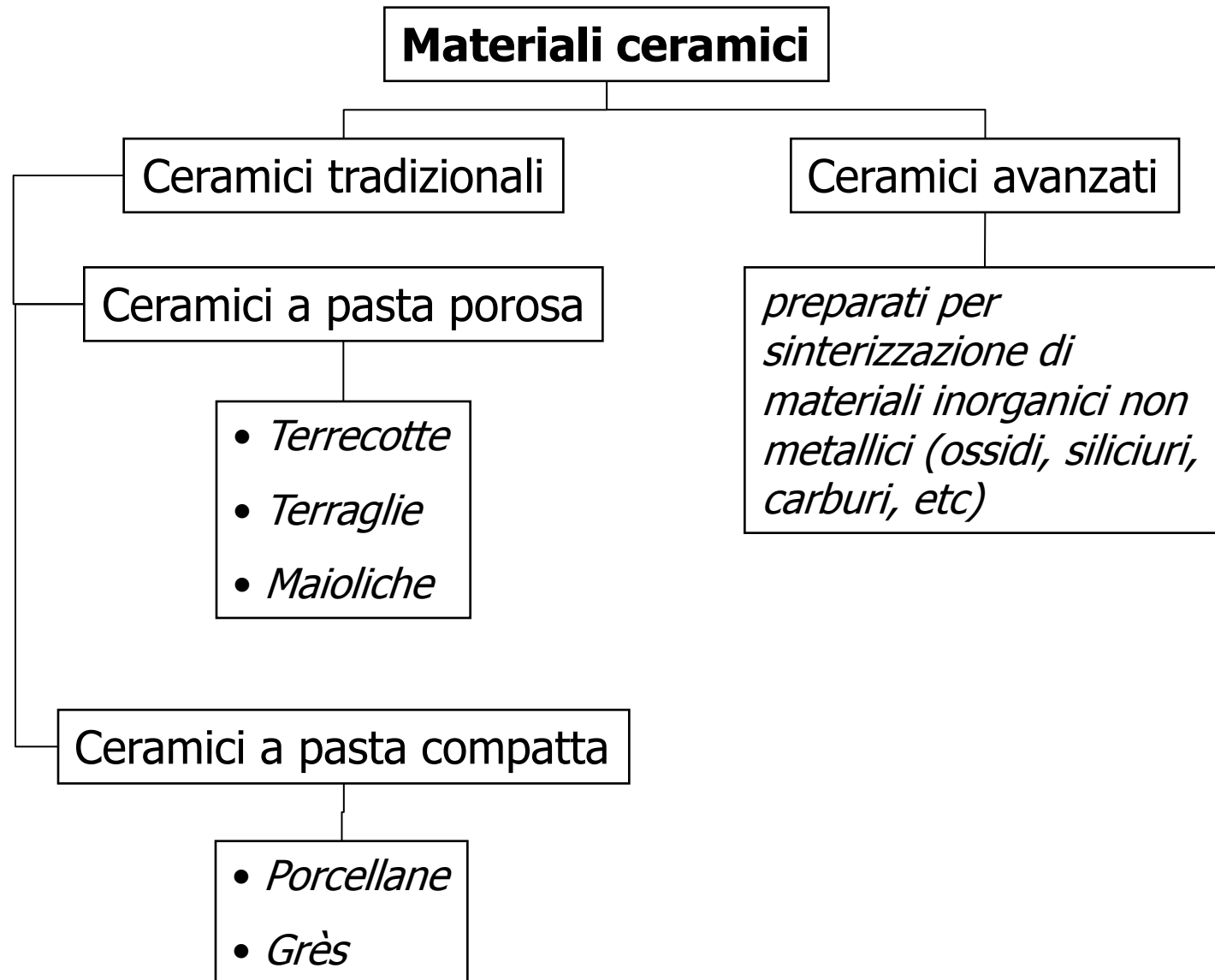
Forme allotropiche del carbonio

Sono materiali ceramici anche il diamante e le altre forme allotropiche del carbonio, come la grafite e il carbonio pirolitico, che presentano legami covalenti anziché ionici

Difficoltà nel definire i ceramici

Non è facile fornire una definizione univoca dei materiali ceramici, tanto che da alcuni autori **sono definiti per esclusione** come quei materiali che non sono classificabili né come metallici né come polimerici

Classificazione dei materiali ceramici



Struttura dei materiali ceramici

Sono normalmente dei **solidi policristallini**, tuttavia possono presentarsi anche come **solidi amorfi** o come **monocristalli**

Nella maggior parte dei casi il legame primario presente è di tipo misto ionico-covalente: **la percentuale di carattere ionico del legame è importante in quanto influisce sulla struttura cristallina del materiale**

In generale, sono composti del tipo A_mX_n , dove A è l'elemento metallico, X l'elemento non metallico, e m ed n sono numeri interi

Caratteristiche dei materiali ceramici

Tra le caratteristiche tipiche più importanti dei materiali ceramici ci sono:

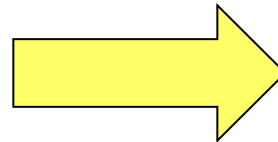
- ✓ **durezza**
- ✓ **elevata temperatura di fusione**
- ✓ **bassissima conducibilità termica**

Scala di Mohs

Minerali	Tipo di durezza	Gradi di scala Mohs
Talco	Teneri	1
Gesso	scalfibili dall'unghia	2
Calcite	semiduri	3
Fluorite	scalfibili da una	4
Apatite	punta d'acciaio	5
Ortoclasio		6
Quarzo	duri	7
Topazio	(non scalfibili da una	8
Corindone	punta d'acciaio)	9
Diamante		10

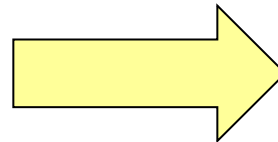
Proprietà dei materiali ceramici

**Proprietà che
determinano vantaggi**



Buona resistenza meccanica
Elevata durezza
Buone proprietà tribologiche
Bassa densità
Bassa espansione termica
Elevata refrattarietà termica
Elevata refrattarietà chimica

**Proprietà che
determinano svantaggi**



Alte temperature di sinterizzazione
Fragilità intrinseca
Difficile riproducibilità
Elevati costi di lavorazione meccanica

Limiti di utilizzo dei ceramici

A causa della durezza e della fragilità, i materiali ceramici **non sono generalmente adatti alla costruzione di componenti meccanici**

Essi possono tuttavia essere impiegati con successo come **materiali di rivestimento**, quando sia necessario conferire particolari proprietà superficiali a manufatti realizzati con altri materiali

La deposizione superficiale di materiali ceramici viene solitamente ottenuta mediante tecniche di **deposizione fisica in fase vapore (PVD)** e di **spruzzatura termica**

Fattori che influenzano le proprietà dei ceramici

Le proprietà dei materiali ceramici sono influenzate da una serie di fattori che dipendono dal modo in cui sono stati preparati

Sotto questo aspetto risultano importanti:

- la **composizione chimica** delle polveri di partenza, in relazione alle impurezze presenti
- la **composizione** e la **distribuzione delle fasi**;
- le **fasi presenti ai bordi di grano**
- la **popolazione granulometrica**, cioè dimensione, forma e distribuzione dei granuli

Applicazioni biomediche dei materiali ceramici

Le principali applicazione biomediche dei materiali ceramici cadono nei settori:

- **ortopedico**
- **maxillofacciale**
- **odontoiatrico e otorinolaringoiiatrico**: dove sono impiegati per la loro proprietà di essere buoni sostituti funzionali dei tessuti duri come il tessuto osseo
- **cardiovascolare**

Impiego in ortopedia

I materiali ceramici vengono usati in ortopedia nella fabbricazione di:

- ✓ **protesi articolari**, anche in virtù delle caratteristiche antifrizione;
- ✓ **mezzi di osteosintesi**

Odontoiatria

In odontoiatria essi sono usati come materiali per la realizzazione di **denti artificiali**

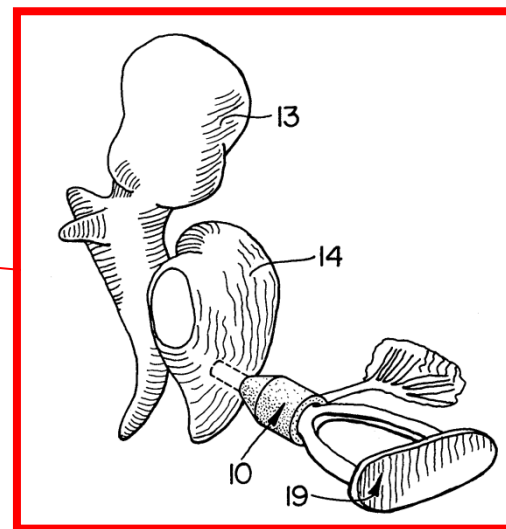
Otorinolaringoiatria

I materiali ceramici sono talvolta impiegati in otorinolaringoiatria, ad esempio nella realizzazione degli **ossicini dell'orecchio interno**

Settore cardiovascolare

Le applicazioni nel settore cardiovascolare, seppure molto importanti, sono limitate all'utilizzo di **carbonio pirolitico**







bioceramici

I materiali bioceramici più importanti sono:

- **allumina (corindone)**
- **idrossiapatite (HA)**
- **β -fosfato tricalcico (TCP)**
- **biovetri (BG) e vetroceramiche bioattive**

Classificazione

I materiali bioceramici possono essere suddivisi in tre diverse categorie:

- ceramiche **bioinerti**, caratterizzate da elevata resistenza chimico-fisica all'ambiente biologico (allumina)
- ceramiche **riassorbibili**, attivamente coinvolte in vari processi metabolici (idrossiapatiti naturale e sintetiche, fosfati di calcio)
- ceramiche **bioattive, capaci di formare legami chimici diretti con il tessuto osseo**, ma anche con tessuti molli di organismi viventi (idrossiapatiti naturale e sintetiche, fosfati di calcio, biovetri, biovetroceramiche)

ceramici bioinerti

Principali ceramici bioinerti

Il più diffuso è l'**allumina** (Al_2O_3)

Vengono anche impiegati:

- il **biossido di titanio** (TiO_2);
- il **biossido di zirconio** (ZrO_2) comunemente chiamato zirconia;
- le **porcellane dure**

In realtà, ZrO_2 viene sempre più utilizzato in sostituzione dell'allumina come biomateriale

Caratteristiche dei ceramici bioinerti

Le caratteristiche che si richiedono a questi materiali sono:

- **elevata resistenza meccanica alla compressione**, in modo particolare nel caso di carichi ciclici
- **elevate proprietà tribologiche**, in modo da permetterne l'utilizzo nella costruzione di:
 - ✓ protesi di giuntura, come quelle dell'anca, del ginocchio, ecc.,
 - ✓ parti che sono sottoposte a movimenti reciproci, cioè che devono scorrere per scivolamento

Requisiti tribologici

Per rispondere ai requisiti tribologici richiesti, la ceramica deve possedere una **grana particolarmente fine e omogenea**, in modo da rendere minimi i rischi conseguenti ad eventuali sgranamenti

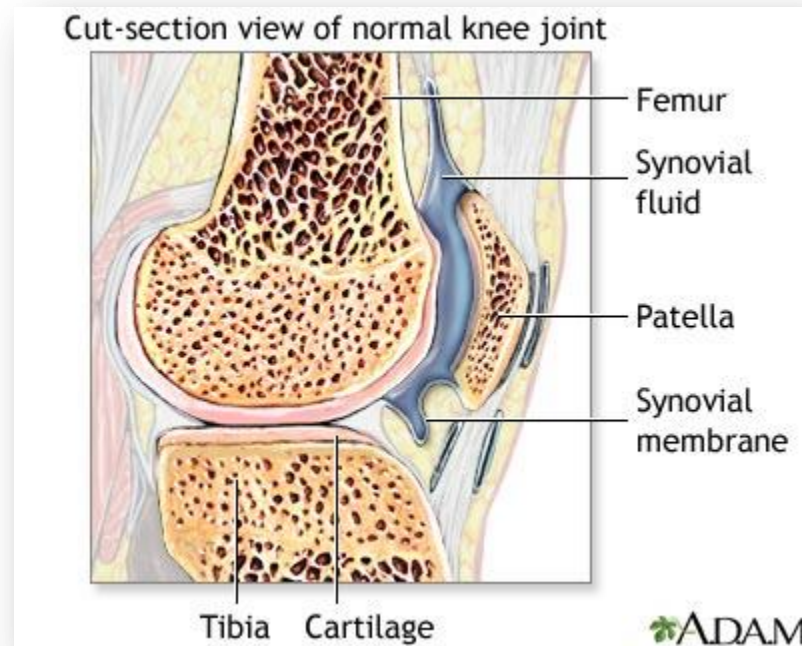
I grani di questi materiali, che sono molto duri, hanno infatti un'azione abrasiva decisamente forte sugli altri materiali più teneri, come metalli e polimeri

Gli sgranamenti, nel caso di accoppiamenti tra ceramica e altri materiali, possono provocare **rigature e irruvidimenti** sulle superfici sottoposte a scivolamento

L'infiammazione dei tessuti circostanti può insorgere nelle protesi soggette a scorrimento

Il lubrificante fisiologico presente nelle articolazioni è un liquido viscoso, che si insinua tra di esse, chiamato **liquido sinoviale**; in caso d'infiammazione, nel liquido sinoviale vengono a trovarsi delle proteine di catabolismo, il cui deposito rende più ruvide le superfici a contatto con il liquido

Con l'infiammazione, il movimento reciproco delle superfici irruvidite diviene così più difficoltoso, sino a provocare il blocco del giunto; in caso di blocco il deposito proteico della sinovia contiene dei microcristalli di pirofosfato di calcio idrato



Il liquido sinoviale che riempie le articolazioni svolge importanti funzioni meccaniche di lubrificazione e protezione dei tessuti articolari; è composto in larga parte da acqua (98%), proteine e da glicosamminoglicani costituiti per il 98% da acido ialuronico

allumina

Caratteristiche ed utilizzi dell'allumina

- **bioinerzia**
- **elevata durezza** (9 nella scala di Mohs)
- **resistenza alla frizione e all'abrasione**
- molto adatta per **protesi sostitutive di giunture**
- **fragilità**
- non indicata per protesi sottoposte ad elevati carichi (es. ossa lunghe)

Dispositivi ortopedici realizzati in allumina



Requisiti

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 (Na_2O) inferiore allo 0.1%

La resistenza dell'allumina policristallina dipende dalla porosità e dalle dimensioni dei granuli

Generalmente minori sono la porosità e la dimensione dei grani, maggiore è la resistenza

Composizione chimica dell'allumina calcinata

Composto	Contenuto (%)
Al_2O_3	99.600
SiO_2	0.12
Fe_2O_3	0.03
Na_2O	0.04

Caratteristiche e utilizzi dell'allumina

È **resistente alla frizione e all'abrasione**, caratteristica che la rende particolarmente adatta, a dispetto della fragilità, nella fabbricazione di componenti di protesi sostitutive per giunture specie per le articolazioni scheletriche (anca e ginocchio)

È **fragile**: non è pertanto indicata per realizzare protesi sottoposte ad elevati carichi, specialmente di flessione come nel caso delle ossa lunghe

Esempio di utilizzo

L'allumina è un materiale d'estremo interesse per realizzare una o entrambe le superfici articolari di protesi: è il caso della protesi dell'anca dove è possibile costruire sia la testa dello stelo femorale, che la coppa acetabolare

ceramici bioattivi

Il principale materiale ceramico bioattivo è il **fosfato di calcio**: è stato usato per fabbricare ossa artificiali e per ricoprire protesi fatte con altri materiali data la sua presenza nelle ossa e nei denti

A seconda del rapporto Ca/P, della presenza di acqua e di impurezze e in funzione della temperatura, esso cristallizza principalmente in due forme:

- l'idrossifosfato di calcio o **idrossiapatite (HA)**
- il **β -trifosfato di calcio (β -TCP)**

HA e β -TCP

La HA si forma in ambiente umido e temperatura inferiore a 900°C

La β -TCP in ambiente secco e temperatura superiore a 900° C

Spesso le due forme coesistono: sono **altamente biocompatibili** e vengono usate **in forma granulare** o **di blocchi solidi**

Idrossiapatite naturale (HA)

- formula chimica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$
- rapporto Ca/P 10:6
- **elevato grado di cristallinità**

L'osso corticale è un materiale composito costituito per il 70% da cristalli di HA e per il restante 30% da fibre di collagene

Lo smalto dentale è al 97% un materiale inorganico formato da HA e fluoro

Idrossiapatiti sintetiche

Le idrossiapatiti sintetiche hanno:

- lo stesso nome
- la medesima composizione chimica
- **struttura leggermente diversa**

Data la particolare complessità del reticolo cristallino dell'HA, questo può contenere ioni vicarianti, difetti reticolari e lacune che danno origine alle cosiddette **apatiti difettive** che, a livello commerciale, sono impropriamente denominate idrossiapatiti pur deviando dalla precisa formula stechiometrica dell'HA

Caratteristiche delle HA sintetiche

- **forme diverse** (polveri o granuli di diversa porosità e struttura)
- **facilmente metabolizzate** dagli organismi viventi
- utilizzate come **materiali osteoinduttivi**
- velocità di riassorbimento dipendente dalla **composizione chimica, dalla struttura e dalla superficie di interfaccia**

Caratteristiche di bioattività delle HA sintetiche

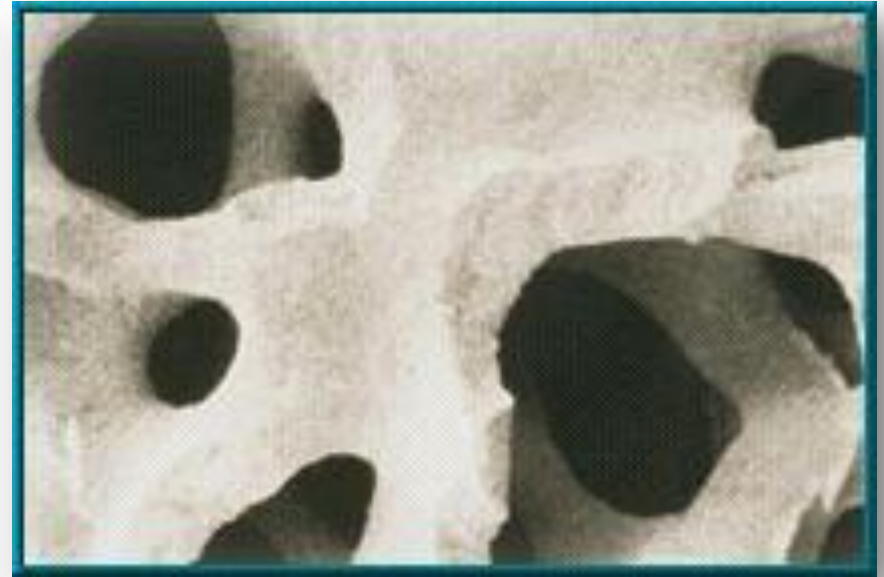
Le HA sintetiche rappresentano dei **buoni analoghi dell'osso naturale**; infatti pur non possedendo la struttura altamente cristallina del materiale naturale, esse **sono metabolizzate dagli organismi viventi** con velocità che dipende dalla struttura, dalla composizione chimica e dall'area della superficie di interfaccia

La superficie dei materiali bioattivi a contatto con l'ambiente biologico, si ricopre di uno strato biologicamente attivo formato da **microcristalli di HA e piccole quantità di gruppi carbonato**

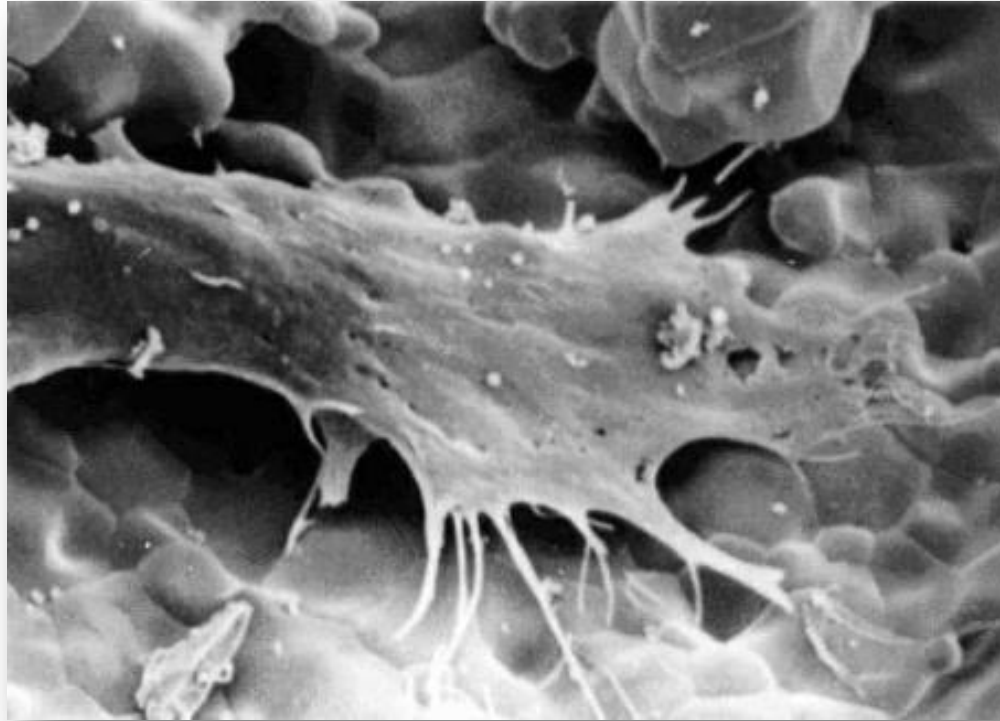
Questi cristalli risultano chimicamente e strutturalmente identici alla parte minerale dell'osso naturale e pertanto generano forti legami con il tessuto osseo circostante



HA



Osso umano



A human bone cell growing on the surface of a hydroxyapatite ceramic foam; the presence of microporosity allows the cell processes to attach more readily

Proprietà meccaniche dei fosfati di calcio sintetici

Dipendono dalla struttura policristallina del materiale che, a sua volta, è legata al processo di formazione del composto

Proprietà meccaniche del fosfato di calcio (da D.E. Grenoble et al., *The Elastic Properties of Hard Tissues and Apatites*, *JBiomed. Mater Res*, 6, 201-233, 1972).

Proprietà	Valore
Modulo di Young (GPa)	40-117
Resistenza alla compressione (MPa)	294
Resistenza alla flessione (MPa)	147
Durezza (Vickers, GPa)	3.43
Rapporto di Poisson	0.27
Densità teorica (g/cm ³)	3.16

Metodi di preparazione delle HA

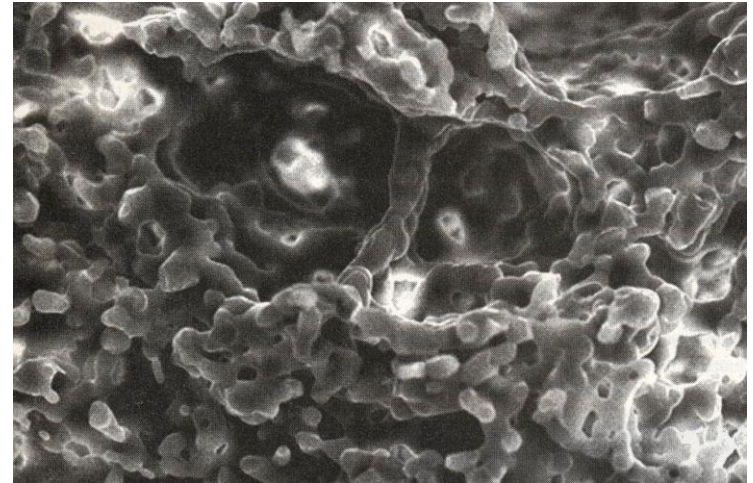
Molti metodi sono stati sviluppati per ottenere precipitati di HA da utilizzare per la fabbricazione di manufatti

In uno dei più diffusi, viene utilizzato un precipitato ottenuto da soluzioni acquose di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e NaH_2PO_4 che, dopo filtrazione ed essiccazione, risulta sotto forma di polvere

Il precipitato viene quindi calcinato per 3 ore a 900°C per provocare la cristallizzazione; la polvere viene poi pressata e sinterizzata a $\approx 1050\text{-}1200^\circ\text{C}$ per 3 ore

β -fosfato tricalcico (TCP)

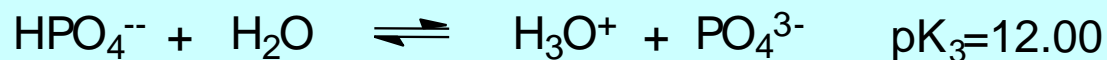
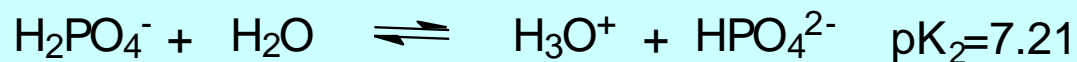
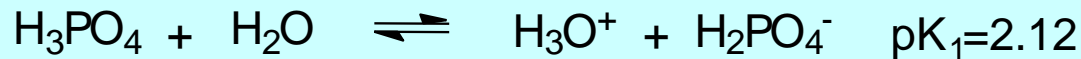
- formula chimica $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- rapporto Ca/P 3:2
- **biocompatibile**
- **riassorbibile**
- **lentamente convertito in HA all'interno dell'organismo**



Stabilità chimico-fisica relativa dei fosfati di calcio

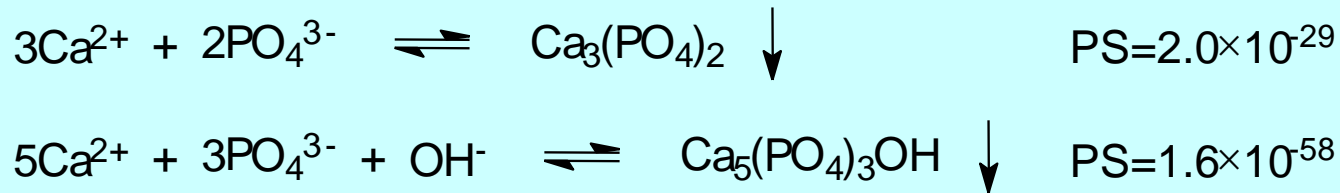
Dipende da vari fattori, tra i quali sono particolarmente importanti:

- pH
- temperatura



Equilibri di dissociazione dell'acido fosforico

In ambiente fortemente acido prevale lo ione H_2PO_4^- , mentre in ambiente debolmente acido prevale lo ione HPO_4^{2-} ; in ambiente basico, infine, prevale lo ione PO_4^{3-} .



Formazione di fosfati insolubili

I valori del prodotto di solubilità indicano chiaramente la **particolare insolubilità dei due fosfati di calcio HA e TCP**: in ambiente basico è favorita la precipitazione di HA, mentre in ambiente acido risulta favorita la formazione di fosfato bicalcico CaHPO_4 (DCP) e di fosfato monocalcico $\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$ (MCP)

Pertanto l'HA, che è stabile anche in ambiente fisiologico (pH=7.2), a pH compresi tra 4.5 e 5 si scioglie lentamente, mentre a pH più acidi, subisce una rapida conversione in $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD)

Il TCP, in soluzione alcalina, subisce una lenta trasformazione nella meno solubile HA; questa trasformazione è accompagnata da un assorbimento di acqua (fino al 7-8%) che provoca la distruzione della microstruttura del materiale con aumento di volume

D'altra parte, il TCP non è stabile neppure in ambiente acido in quanto si trasforma in DCP e MCP

Da tutto questo consegue che i materiali ceramici contenenti TCP, posti a contatto con l'acqua, diventano instabili e subiscono un deterioramento delle loro prestazioni meccaniche

Fortunatamente, l'azione dell'acqua su un oggetto ceramico monolitico in TCP provoca generalmente solo la formazione di uno strato superficiale insolubile di HA che ne impedisce la completa dissoluzione

È stato infatti osservato che un impianto costruito con parti monolitiche di questo materiale, potenzialmente riassorbibile, può resistere all'interno dell'organismo per moltissimo tempo

Stabilità termica relativa dei fosfati di calcio

Un altro importante fattore che influisce sulla stabilità dei fosfati di calcio è la **temperatura**; la stabilità termica dei vari fosfati gioca un ruolo fondamentale durante il processo di sinterizzazione del materiale

Le trasformazioni che i fosfati subiscono ad alta temperatura possono condurre alla formazione di fasi che rendono il materiale meno stabile in ambiente biologico compromettendone le caratteristiche meccaniche

L'HA stechiometrica è un composto molto stabile a temperature inferiori a 1400°C

Nelle HA non stechiometriche la temperatura limite di stabilità termica si abbassa; a temperature intorno a 1200°C , l'ossido di calcio risulta essere il prodotto di decomposizione delle HA

Il DCP (monetite) ed il DCPD (brushite), che rappresentano i maggiori inquinanti delle polveri di HA, a temperature comprese tra 400 e 600° C, si trasformano in **pirofosfato di calcio**, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, la cui presenza nei materiali ceramici costituisce un fattore negativo in quanto la sua **solubilità in acqua** provoca l'indebolimento meccanico del materiale ed interferisce nei processi biochimici dell'ATP

L'eliminazione, anche se non completa, di DCP e DCPD può essere ottenuta agitando le polveri di HA in acqua a 95° C

Anche il TCP è spesso presente nella HA; esso può esistere in tre forme differenti: β , α e α_s

La forma β si origina a temperature maggiori di 680-720° C e, dopo raffreddamento, è stabile anche a temperatura ambiente

Il β -TCP si trasforma nella forma α a 1290° C e questa, a sua volta, si trasforma in quella α_s a 1540° C

Tuttavia, in fase di sinterizzazione, la trasformazione tra le fasi β e α può avvenire, in piccole percentuali, già intorno a 650° C: **tale trasformazione di fase provoca una diminuzione del volume (circa 7%) della cella elementare e, come conseguenza, si generano tensioni interne che possono produrre cricche durante il raffreddamento del materiale**

Di conseguenza, **la presenza di TCP nelle polveri di HA risulta dannosa**, come del resto dannosa è in genere la presenza di ioni estranei o vicarianti, che possono creare difetti nel reticolo modificando la struttura cristallina dell'HA

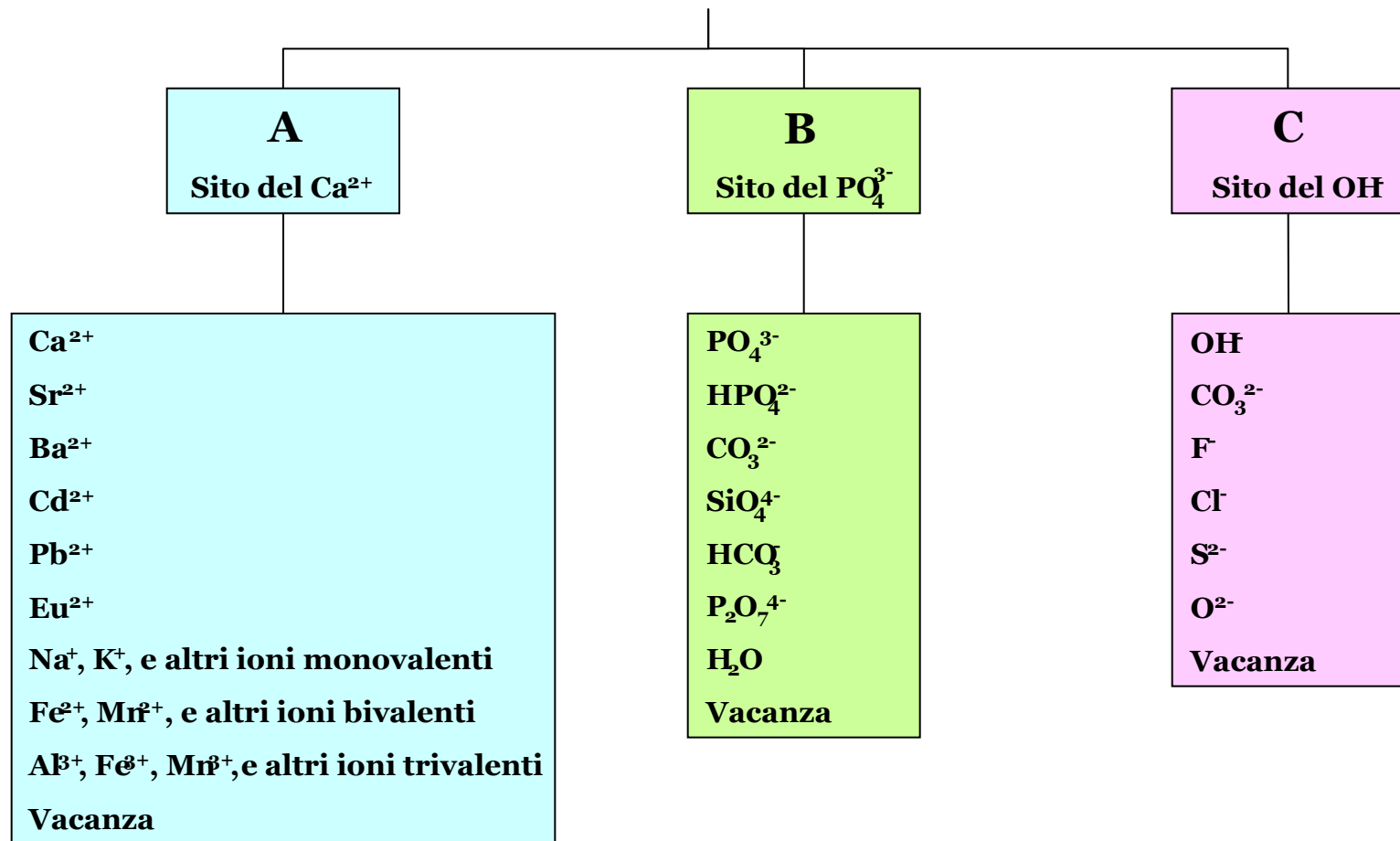
Effetto degli ioni vicarianti

La presenza in soluzione di altri ioni, diversi da calcio e fosfato, può modificare la stabilità del reticolo cristallino dei composti precipitati; lo stesso effetto è provocato dalle sostanze chelanti, capaci cioè di formare dei complessi stabili con gli ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-}

- Ioni che stabilizzano il β -TCP: Mg^{2+} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Sn^{2+} e Al^{3+}
- Ioni che stabilizzano la fase apatitica: F^- .

Lo ione carbonato (CO_3^{2-}) può essere contenuto nelle HA in sostituzione di PO_4^{3-} , senza che si abbia destabilizzazione della struttura apatitica, a condizione però che sia assente Mg^{2+} : si forma così la **serie delle carbonatoapatiti**, che costituiscono la parte minerale dell'osso

Principali ioni vicarianti



Applicazione	Tipo di protesi	Materiale
Ortopedia motoria	Giunto d'anca (testa femorale e coppa acetabolare)	Al_2O_3
	Giunto di ginocchio	Al_2O_3
	Rivestimento steli in lega metallica	HA
Giunti delle estremità articolari	I metatarso- falangea	Al_2O_3
	II metatarso-falangea	HA
	Capitello radiale	Al_2O_3
	Metacarpo- falangea ed interfalangea	Ti ricoperto con HA

Applicazione

Tipo di protesi

Materiale

Prodotti per osteosintesi

Chiodi, viti

 Al_2O_3 , HA

Riempitivi

Granulati compatti

HA, vetro biologico

Granulati porosi

HA

Otorino

Cup piston
PORPOssiculare
TORP Ossiculare

Applicazioni cosmetiche

Membrane riassorbibili

HA +biopolimero

Pezzi con forma a richiesta

HA

Riparazione di parti di ossa

Mandibola, tibia, radici
dentarie, spaziatura spinale Al_2O_3 , HA, ZrO_2 ,
Vetro biologico - ceramica

Applicazione	Tipo di protesi	Materiale
Dispensatori di farmaci	Capsule	Al_2O_3 , HA
Drenaggio di liquidi	Tubicini Valvole di entrata/uscita	Al_2O_3
Chirurgia del cuore	Valvole cardiache	Al_2O_3 , ZrO_2
Dispositivi taglienti per chirurgia e micro-chirurgia	Lame per scalpelli Forbici	Zr O_2