

**MĂDĂLINA SIMONA
BĂLȚATU**

**PETRICĂ
VIZUREANU**

MATERIALE BIOCOMPATIBILE

**IAȘI
2019**

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. ing. Mircea Horia Țierean

Universitatea "Transilvania" din Brașov, Facultatea de Știința și Ingineria
Materialelor

Prof. univ. dr. ing. Cătălin Popa

Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, Facultatea de Ingineria
Materialelor și a Mediului

PREFAȚĂ

La nivel global, se manifestă o preocupare continuă pentru cercetarea și dezvoltarea aliajelor destinate aplicațiilor medicale și biomedicale. Astfel, se dorește îmbunătățirea, atât a tehnologiilor clasice de execuție a implanturilor, cât și a tehnologiilor de sinteză a biomaterialor din care acestea se execută, având ca scop final promovarea unei noi generații de implanturi multifuncționale cu performanțe pe termen lung.

Biomaterialele trebuie să fie tolerate de organism un timp îndelungat (zeci de ani) și de aceea trebuie să satisfacă cerințele funcționale conform cu aplicațiile medicale în care urmează să fie utilizate.

Evoluția utilizării biomaterialelor a cunoscut o dezvoltare rapidă, o gamă largă de astfel de materiale fiind utilizate însă sintetizarea și aprecierea globală a proprietăților și aplicațiilor acestora este dificilă. În acest context, lucrarea "MATERIALE BIOCOMPATIBILE", dorește a fi o trecere în revistă a proprietăților și aplicațiilor principalelor categorii de biomateriale, fiind utilă tuturor specialiștilor din domeniile tehnice și medicale ce doresc să sintetizeze și să proiecteze noi materiale.

Autorii

CUPRINS

CAPITOLUL 1. Introducere	3
1.1. Scurt istoric privind evoluția utilizării biomaterialelor în medicină	3
1.2. Clasificarea biomaterialelor	14
1.3. Cerințele minime ale biomaterialelor în aplicațiile medicale	21
CAPITOLUL 2. Biomateriale metalice	28
2.1. Oțeluri inoxidabile	30
2.2. Aliaje pe bază de cobalt	40
2.3. Aliaje pe bază de titan	49
CAPITOLUL 3. Biomateriale ceramice	70
CAPITOLUL 4. Biomateriale polimerice	82
CAPITOLUL 5. Biomateriale compozite	97
CAPITOLUL 6. Biocompatibilitate	109
CAPITOLUL 7. Aplicații ale biomaterialelor	119
7.1. Dispozitive metalice de fixare internă	123
7.2. Clipuri anevrismale	125
7.3. Proteze de disc intervertebral	126
7.4. Proteze articulare ortopedice	127
7.5. Proteze cardiovasculare	134
7.6. Materiale metalice utilizate în implantologia stomatologică	136

1

Introducere

1.1. Scurt istoric privind evoluția utilizării biomaterialelor în medicină

În zorii secolului XXI, biomaterialele sunt pe scară largă utilizate în medicină, stomatologie și biotehnologii. Utilizarea dispozitivelor artificiale în medicina umană își găsește începuturile cu câteva mii de ani în urmă, însă succese importante din punct de vedere clinic au fost obținute doar în ultimul secol.

Secole la rând medicii au utilizat îndepărtarea țesuturilor afectate de diverse boli sau traumatisme ca ultimă soluție de menținere în viață a pacienților. Cu circa patru decenii în urmă s-a produs prima schimbare majoră în asistența medicală prin trecerea de la îndepărtarea țesuturilor afectate la înlocuirea acestora cu dispozitive artificiale.

Omul primitiv a fost, probabil, primul care a realizat amputarea degetelor și membrelor, sau înlocuirea dinților pierduți, deși nu se poate vorbi de o anumită “tehnică” [1-3].

În America Latină a fost descoperit un craniu, datând din perioada precolumbiană, care avea unul din dinți înlocuit cu o piatră prelucrată,

asemănătoare ca formă cu dintele pierdut și care era acoperită cu aceeași cantitate de tartru ca și ceilalți dinți.

După cum menționează un papirus găsit în 1862 de Edwin Smith și presupus a fi scris de Imhotep, o mare personalitate a acelor timpuri, vechii egipteni au studiat dislocarea mandibulei, tratamentul fracturilor claviculei și a fracturilor altor oase. De asemenea, pe mumii egiptene au fost descoperiți dinți din aur și fildeș, fixați de dinții vecini cu sârmă din aur sau porțiuni de os din lemn (Figura 1.1).

Primul care a recomandat transplantarea dinților, se presupune că a fost Spaniard Alabucasim, în jurul anilor 1100 î.e.n., sugerând că aceasta era o tehnică acceptabilă pentru înlocuirea dinților absenți.



Figura 1.1. Deget din lemn descoperit la o mumie egipteană [3]

Fracturile membrelor au fost studiate și de către arabi, Abu Massur Muwaffak menționând pentru prima dată operațiile de cerclaj al fracturilor. La rândul lor, aztecii fixau pseudoartrozele diafizare cu lemn rășinos introdus în canalul modular.

Vechii greci au avut și ei preocupări similare, Hippocrates (400 e.n.) descriind un dispozitiv de fixare extern utilizat pentru fixarea unei tibii rupte (Figura 1.2), făcută dintr-o manșetă de piele, legată cu patru bețe din lemn de corn, înfășurată în jurul gleznei și tibiei rupte [4-7].

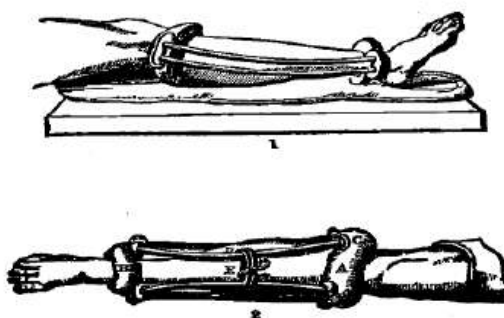


Figura 1.2. Dispozitiv de fixare externă (Hippocrates) [3]

În timpul perioadei greco-romane au fost realizate diferite proteze artificiale externe, cum ar fi picioare de lemn sau mâini de fier, așa cum au consemnat Seramus Ruphus din Efes sau Antyllus.

În secolul XVI, preocupările din domeniu au urmărit în special satisfacerea unor criterii estetice. Personalitatea marcantă a vremii a fost francezul Ambroise Paré (1510-1590), cunoscut ca părintele chirurgiei moderne. Acesta a utilizat implanturile dentare și a realizat ochi artificiali din aur și argint, precum și membre artificiale sau degete din fier.

Prima menționare referitoare la implantarea de metale pentru repararea unei fisuri a cavității bucale cu o placă de aur îi aparține lui Petronius, în 1565. După 100 de ani, Hieronimus Fabricius descrie utilizarea sârmelor din fier și bronz pentru cusături. În 1775, sunt menționate certurile apărute între doi chirurghi cunoscuți în acea perioadă, Pujol și Icart, cu privire la utilitatea fixării interne a fracturilor. Primul se împotriva acestei fixări, pe când Icart utiliza sârme de alamă pentru fixarea fracturilor osoase. În ciuda faptului că a avut unele probleme, datorate apariției infecțiilor, metoda propusă de Icart a fost utilizată ulterior cu bune rezultate de unii chirurghi din perioada modernă [8-13].

Primele implanturi dentare endoosoase, din aur, au fost descrise de Maggiolo, în 1809, în tratatul „Manual de artă dentară”.

Aurul este considerat unul din cele mai vechi materiale utilizate, fiind folosit în scopuri stomatologice de cel puțin 2500 ani. De asemenea, babilonienii, asirienii și egiptenii (4500 – 4000 î.e.n) prelucrau și utilizau aurul, argintul, cuprul și plumbul. Hippocrates (născut în 460 î.e.n.) utiliza firele din aur la imobilizarea fracturilor osoase.

Până în secolul XIX nu s-au înregistrat progrese majore în domeniu. În 1829 H.S. Levert (U.S.A.) realizează primul studiu despre utilizarea materialelor pentru implanturi în experimente pe animale. El plantează în câini sârme din diferite materiale (aur, argint, plumb și platină), observând că cel mai puțin “interesată” de coroziune este platina.

Introducerea de către Lister a tehnicii operatorii aseptice, în 1860, a revoluționat chirurgia. Astfel, majoritatea specialiștilor apreciază că rata mortalității datorită infecțiilor chirurgicale a scăzut de la 50% la 3%, datorită acestui pionier al descoperirilor științifice în domeniu.

În Germania, E.Gurlt descrie în 1862 unele tehnici de reducere deschisă și de fixare internă pentru stabilizarea fracturilor intra-articulare, utilizând șuruburi, cuie și sârme, iar H. Hausmann menționează în 1886 utilizarea plăcilor și șuruburilor din tablă de oțel necălit pentru fixarea fracturilor [12-13].

Weiser este cel care utilizează pentru prima oară porțelanul, în 1885, la realizarea implanturilor dentare, iar Lewis plantează în 1888 un dispozitiv dentar din platină pe care aplică o coroană din porțelan. Preocupări în domeniul implanturilor dentare au mai avut Perry (1888) și Znansenski (1891), care au propus utilizarea ca materiale pentru implanturi a cauciucului sau fildeșului, dar o contribuție majoră a adus Hartmann (1891), care a propus pentru prima dată înlocuirea a mai mult

de un singur dinte și a propus ca proteza să fie fixată la rădăcini dentare implantate prin intermediul șurubului.

Însă abia în secolul XX s-au precizat regulile precise ale tratamentului chirurgical al fracturilor cu ajutorul dispozitivelor medicale. În 1907 A. Lambotte (Belgia) definește osteosinteza: “scopul meu este mai ales studiul suturii osoase, sau pentru a vorbi mai exact, osteosinteza”. El practică fixarea internă cu plăci și cleme externe și publică în 1913 lucrarea „Tratamentul operativ al fracturilor”, în care elucidează principiile funcționale ale fixării interne a fracturilor intra-articulare (Figura 1.3).

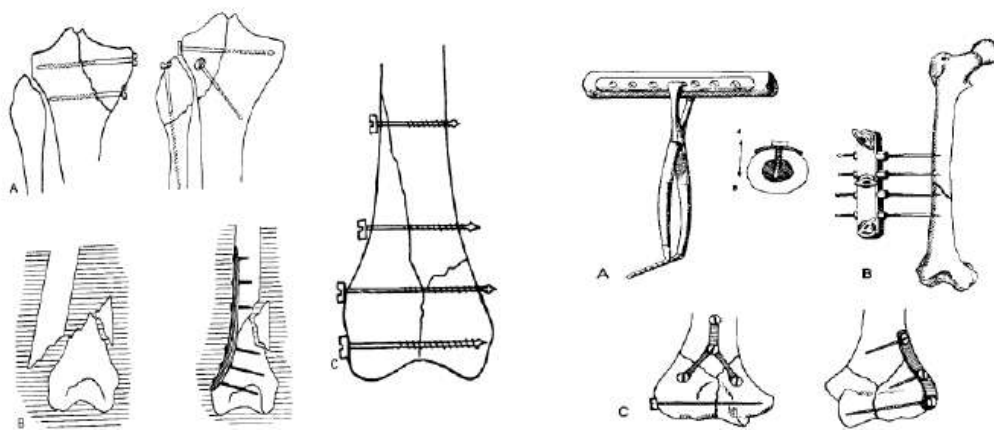


Figura 1.3. Metode de fixare a fracturilor, A.Lambotte

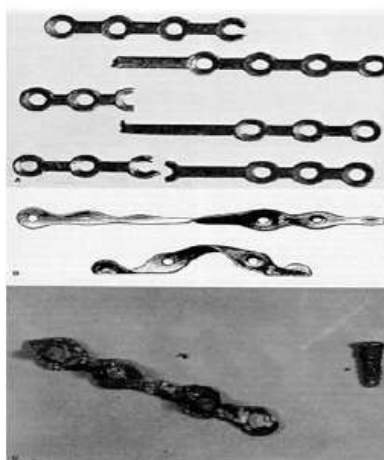


Figura 1.4. Imagini ale unor „plăci Lane” studiate de către Shermann [12-13]

Englezul W.Lane descoperă (1912-1914) tehnica implantării “no touch” (fără atingere), care reduce rata infecțiilor și oferă posibilitatea observării fisurilor provocate de coroziunea rapidă a implanturilor metalice în urma interacțiunii metal-țesut. Asupra acestui proces sunt efectuate cercetări și de către Shermann, care studiază 55 de plăci Lane, observând integritatea mecanică a plăcilor din oțel cu vanadiu, extrase de la pacienți după 30 de ani (Figura 1.4).

După 1920 asistăm la o veritabilă explozie științifică dedicată cercetării aliajelor pe bază de fier, respectiv a oțelurilor. Un pas important în chirurgia ortopedică modernă a fost introducerea în 1926 a oțelului inoxidabil Cr-Ni tip 18-8, care s-a dovedit a fi mai rezistent la coroziune în mediul uman decât oțelul cu vanadiu utilizat de Shermann. Mai târziu, în compoziția chimică a acestui oțel s-au adăugat câteva procente de molibden, pentru creșterea rezistenței la coroziune. Acest aliaj poate fi considerat precursorul oțelului inoxidabil Cr-Ni-Mo utilizat astăzi în mod curent la execuția implantelor ortopedice.

Încă din 1938, când frații Strock au descris și experimentat implanturile dentare de tip șurub din “vitallium”, un aliaj pe bază de cobalt (aliaj tip Co-Cr), acesta a devenit un biomaterial metalic de bază cu utilizări și în ortopedie. Cercetările lui Venable și Stuck menționează că vitallium-ul este complet inert în organism și provoacă o distrugere minimă a osului în jurul implantului.

Primul care utilizează sticla ca material pentru implanturi este englezul Murphy, în 1937, pentru obturarea cavităților de pe suprafețele labiale ale dinților frontali.

Din 1939, J.C. Burch și H.M. Carney introduc tantalul în familia biomaterialelor.

În 1947 au fost introduse în practica ortopedică primele implantate din titan, Maurice Down fiind cel care l-a utilizat sub formă de plăci și șuruburi. Tot în acel an, sunt stabilite standardele pentru materialele de implanturi utilizate la execuția plăcilor și șuruburilor pentru osteosinteză: vitallium (aliaj Co-Cr), oțel inoxidabil Cr-Ni-Mo și tantal pur.

În 1950 conținutul de carbon din oțelul inoxidabil Cr-Ni-Mo tip 316 a fost redus de la 0,08% C la 0,03% C, pentru asigurarea unei mai bune rezistențe la coroziune, apărând astfel oțelul inoxidabil Cr-Ni-Mo tip 316L.

Referitor la implanturile cardiovasculare, trebuie menționat faptul că prima înlocuire a unui vas de sânge a fost efectuată cu succes de către Voorkees (1852), că prima valvă comercială de inimă a fost realizată de Starr și Edwards (1960) și că prima inimă artificială a fost introdusă în corpul uman de către chirurgul W.J.Kolff în anii '70.

Legătura între teoria deformării plastice, proprietățile geometrice și elastice, și cea a dislocării în matricea cristalelor a fost rezumată de Cottrell, în jurul anilor 1950. Tot în această perioadă au fost elaborate primele teorii privind utilizarea tehnicilor de microscopie electronică pentru analiza microstructurii biomaterialelor și a transformărilor posibile în microstructură la nivel atomic.

În perioada 1950-1970 mai mulți cercetători s-au ocupat cu studiul formelor de utilizare a materialelor de implanturi și problemelor impuse de acestea, realizându-se diverse tipuri de implantate și proteze. Dintre aceștia, cel mai reprezentativ este englezul J. Charnley, cunoscut drept inventatorul endoprotezei totale de șold, al cimentului osos de natură polimerică utilizat pentru fixarea protezelor și a tehnicii chirurgicale de implantare a acestora. Tot Charnley este primul care utilizează teflonul,

apoi polietilena de înaltă densitate UHWPE, pentru execuția cupei acetabulare din cadrul endoprotezei totale de șold, inventând conceptul metal-plastic în endoprotezare.

Problema implanturilor dentare a fost readusă în atenția specialiștilor, după 1960, îndeosebi datorită eforturilor Școlii din Göteborg, formate și condusă de J. Bränemark. Adunarea unui număr impresionant de date, în urma unor cercetări experimentale și studii clinice asupra diferitelor implantate dentare, precum și dezvoltarea conceptului de osteointegrare, au fost principalele contribuții ale acestei școli. Evoluția în timp a diferitelor tipuri de implantate dentare este prezentată în tabelul 1.1.

În medicina dentară s-au realizat progrese remarcabile. În ultimii 25 de ani progresul rapid al descoperirilor privind biomaterialelor și implanturilor a fost posibil doar prin strânsa colaborare dintre medici, biologi și ingineri. S-a urmărit, atât perfecționarea tipurilor de implanturi, cât și descoperirea de noi materiale care să fie cât mai bine tolerate de organism. Un rol important l-au avut cercetările Institutului Straumann din Elveția, orientate spre găsirea unor metode și tehnici de implantare a implanturilor dentare, cât mai puțin nocive pentru corpul uman, și a unor noi biomateriale.

În practica dentară au fost introduse aliajele aur-platină, apar rășini, cimenturi cu sticlă, fiind totodată diversificate rășinile acrilice. Apar cimenturile fenolice noi, materialele de amprentă [14-16].

Tabelul 1.1. Istoricul evoluției implanturilor dentare [11-13]

An	Eveniment	Nume
1875	Primul implant dentar sterilizat	Younger
1885	Primul implant din porțelan	Weiser
1888	Prima utilizare a platinei ca material de implant	Lewis
1891	Primul implant tip șurub	Hartmann
1937	Primul implant subperiostal total	Muller
1938	Primul implant șurub lamă din vitallium	Frații Strock
1960	Implant Bränemark (tip șurub, din titan) Introducerea noțiunii de osteointegrare	Bränemark
1967	Implant lamă din titan	Linkow
1970	Implant cu lamă dublă	Herkovits
1973	Prima utilizare a aluminei și a zirconiei	Sandhaus
1974	Implant ac tip <i>tripod</i>	Scialom
1974	Implant ac tip <i>nail road</i>	Pruin
1980	Implant I.M.Z. (intramobile cylinder implant system)	Koch
1980	Implant Tübingen	Schulte
1980	Implant tip „știft ancorat”	Brinkermann

Un pas deosebit în progresul implanturilor ortopedice a fost făcut prin crearea grupului AO-ASIF, în Elveția. Acesta introduce în 1958 un set de noi implanturi ortopedice, împreună cu instrumentarul aferent, realizate din oțel inoxidabil austenitic de tip Cr-Ni-Mo. Grupul publică în 1965 monografia “Tehnica fixării interne în fracturi”, susținând teoria compactării interne în chirurgia fracturilor. Cercetările lor au adus idei noi pentru obținerea proprietăților mecanice optime necesare biomaterialelor utilizate la execuția diferitelor implanturi.

În urmă cu 65 de ani, biomaterialele, așa cum le numim astăzi, nu existau. Cuvântul „biomaterial” nu a fost folosit. Nu au existat

producători de dispozitive medicale (cu excepția protezelor externe, cum ar fi membrele, dispozitivele de fixare a fracturilor, ochi de sticlă și dispozitivele dentare), nu au existat procese de aprobare de reglementare formalizate, nici o înțelegere a biocompatibilității și, cu siguranță, nu au fost cursuri academice despre biomateriale [17-18].

Un moment foarte important pentru dezvoltarea cercetării în domeniu l-a constituit formarea în 1962 a comitetului A.S.T.M. F04, care se ocupă cu elaborarea standardelor referitoare la „Materiale și dispozitive chirurgicale sau medicale”. Comitetul F04, constituit din aproximativ 650 de persoane, a elaborat în jur de 165 de standarde, și continuă să aibă un rol important în toate aspectele referitoare la biomateriale, dispozitive ortopedice, testarea biomaterialelor, ingineria țesuturilor și instrumentarul chirurgical.

Potrivit Societății Europene pentru Biomateriale, un biomaterial este „un material destinat să interacționeze cu sistemele biologice pentru a evalua, trata, mări sau înlocui orice țesut, organ sau funcție a corpului. ” Biomaterialele includ materiale destinate a fi implantate în corp pentru o viață, cum ar fi înlocuirile totale de șold, precum și cele care interacționează cu corpul pentru perioade scurte de timp, cum ar fi lentilele moi de contact. Găsirea de materiale adecvate, sigure și eficiente pentru utilizare în organism este munca oamenilor de știință în domeniul biomaterialelor.

În a doua jumătate a secolului XX, domeniul biomaterialelor și utilizarea implanturilor medicale au explodat pe măsură ce apar materiale noi, iar medicii au obținut o mai bună înțelegere a modului în care organismul a răspuns la implanturi. Efectele sunt evidente în medicină

astăzi: pacienții și medicii deopotrivă acceptă și se așteaptă la implanturi funcționale, de lungă durată, pentru a trata aproape orice boală.

Deși majoritatea biomaterialelor utilizate la pacienții de astăzi sunt funcționale, întrucât generează un răspuns minim, domeniul se extinde pentru a încorpora materiale care încearcă să interacționeze activ cu organismul pentru a obține un rezultat mai bun.

În țara noastră, preocupările în domeniul biomaterialelor și implanturilor se apropie de patru decenii de cercetare. Primele intervenții asupra aparatului locomotor datează încă din perioada de pionierat mondial în domeniu (anii '50), când prestigioase colective de chirurși, conduse de acad.prof.dr.doc.med. Alexandru Rădulescu, prof.dr.doc.med. Clement Baciuc sau prof.dr.med. Dumitru Pintilie au realizat și implementat primele dispozitive medicale metalice ortopedice.



Figura 1.5. Implanturi de generația I și implanturi lamă, din Cr-Co, executate de dr. Ovidiu Mărgineanu [13]



Figura 1.6. Trusă realizată de dr. Ovidiu Mărgineanu [13]

În 1955, au fost realizate primele implanturi dentare, de către prof. Valerian Popescu, în Clinica de Chirurgie Buco-Maxilo-Facială din București. Ele au fost realizate din oțeluri inoxidabile tip *swedion* sau *wissil*, și au avut în general rezultate modeste datorită suprainfectării osului în timp. Primele implanturi dentare tip șurub și tip lamă, de concepție proprie (Figura 1.5), au fost realizate la noi în țară de către medicul dr. Ovidiu Mărgineanu, care a realizat totodată și prima trusă de instrumente necesară implantării acestora (Figura 1.6).

1.2. Clasificarea biomaterialelor

Biomaterialele sunt materiale de sinteză compatibile cu corpul uman, cu un spectru larg de proprietăți, ce pot fi transformate în dispozitive medicale care să corespundă unor parametri funcționali strict impuși.

Materialele biocompatibile sunt destinate „să lucreze sub constrângere biologică” și prin aceasta să devină adaptate diverselor aplicații medicale.

În acest context, un biomaterial reprezintă orice substanță sau combinații de substanțe, în afară de medicamente, de origine sintetică sau naturală, care poate fi folosită pe o perioadă nedeterminată, ca atare sau ca parte componentă a unui sistem (dispozitiv) în vederea reconstituirii morfologice și / sau funcționale a țesuturilor, organelor.

Tabelul 1.2. Clasificarea biomaterialelor [10]

Biomateriale sintetice	Biomateriale metalice
	Biomateriale ceramice
	Biomateriale pe bază de polimeri de sinteză
	Biomateriale compozite de sinteză
Biomateriale de origine biologică	Vegetală: Lemn, schelet de alge
	Animală: Derivate ale ţesuturilor alogenice sau xenogenice(dinţi, oase, cartilagii, colagen, fibrilogen, coajă de ou, sidef coral)
Biomateriale compozite mixte	Biomateriale de origine biologică asociate cu biomateriale sintetice

Clasificarea uzuală a biomaterialelor sintetice este efectuată din punct de vedere structural, după clasele de materiale utilizate. Există atât biomateriale de origine naturală, cât şi biomateriale compozite mixte obţinute prin combinarea biomaterialelor de origine naturală cu biomaterialele sintetice (Tabelul 1.2.). Principalele tipuri de biomateriale sintetice sunt metalice, ceramice, polimerice, compozite şi de origine naturală, dar şi acestea se pot împărţi în mai multe categorii, după cum se poate observa în tabelul 1.3.

Cele mai cunoscute şi utilizate sunt biomaterialele metalice şi anume:

1. Oţeluri inoxidabile;
2. Aliaje Co-Cr;
3. Aliaje pe bază de titan.

Tabelul 1.3. Principalele tipuri de biomateriale [10]

<i>Biomateriale metalice</i>	
Metale pure	Au, Ag, Pt, Ti, Ta
Aliaje	Oțeluri inoxidabile Pe bază de titan(Ti-Al-V, Ti-Al-Fe, Ti-Al-Nb) Pe bază de cobalt (Co-Cr-Mo, Co-Cr) Amalgame dentare Cu memoria formei (Ni-Ti)
Aliaje biodegradabile	Pe bază de fier Pe bază de magneziu
<i>Biomateriale ceramice</i>	
Ceramice bioinerte	Pe bază de oxizi (Al_2O_3 , ZrO_2) Pe bază de carburi și nitruri (TiC, TiN) Variante ale carbonatului (vitros, pirolitic)
Ceramice bioactive	Pe bază de fosfat de calciu (hidroxiapatita) Pe bază de alte săruri ale calciului (carbonați, sulfati, aluminați)
<i>Biomateriale pe bază de polimeri de sinteză</i>	
Elastomeri	Siliconi, poliuretani
Materiale plastice	Termodurificabile (rășini epoxi, triazine) Termoplastice (polietilena)
Bioresorbabile	Acid poliglicolic, acid polilactic
<i>Biomateriale compozite de sinteză</i>	
Tip organo-organice	
Tip mineralo-minerale	
Tip organo-minerale	

Corpul uman poate fi privit ca o structură cu nivele multiple: nivelul țesuturilor, nivelul organelor sau al sistemelor. Din punct de vedere al țesuturilor, există țesuturi dure și țesuturi moi, acestea din urmă împărțindu-se în cele care iau contact cu sângele și cele care nu intră în contact cu sângele. Referitor la organele umane, acestea pot beneficia, dacă este cazul, de ajutorul oferit de biomateriale prin intermediul implanturilor sau organelor artificiale. Fiecare clasă de biomateriale are avantajele și dezavantajele sale (Tabelul 1.4), utilizarea acestora la

execuția diferitelor implanturi fiind influențată atât de proprietățile biomaterialelor, cât și de cerințele funcționale impuse implanturilor.

Tabelul 1.4.Avantajele și dezavantajele claselor de biomateriale [10]

Clasa de biomateriale	Avantaje	Dezavantaje
Metalice	• Rezistență la tracțiune • Rezistență la uzură • Duritate • Rigiditate • Rezistență la șoc • Rezistență la torsiune • Elasticitate	• Lipsa unei compatibilități complete cu mediul fiziologic • Nepotrivirea proprietăților mecanice cu proprietățile sistemului locomotor • Susceptibilitate la coroziune sub tensiune
Ceramice	• Compatibile cu sistemul osos • Rezistență la coroziune • Rezistență la compresiune • Rezistență la uzură	• Lipsa unei bune rezistențe la întindere, la șoc și la torsiune • Dificil de fabricat în forme complicate • Lipsa rezilienței • Sensibilitate la fisurare
Polimerice	• Reziliență bună • Ușor de fabricat în forme complicate • Elasticitate	• Rezistență la tracțiune și la îndoire slabă • Rată de fluaj mare • Deformabil în timp
Compozite	• Compatibilitate cu sistemele umane • Bune proprietăți mecanice • Ușor de modelat • Rezistență la uzură	• Lipsa rezilienței • Dificil de fabricat

Una dintre cele mai importante trăsături ale unui implant este aceea că vine în contact cu țesuturile vii ale corpului, creând astfel o interfață între ele. Fenomenele care au loc la această interfață sunt de mare interes deoarece acestea determină până la urmă succesul sau eșecul implantului, atât din punct de vedere al reacției imediate cât și al răspunsului pe termen lung. Răspunsul biologic dintre implant și țesutul gazdă depinde în mare măsură de locul implantării și de proprietățile de suprafață ale implantului. Rolul biomaterialelor este de a intra în contact

cu un sistem biologic. Când un biomaterial este plasat în corpul uman sub forma unui dispozitiv medical, țesuturile umane reacționează la implantarea acestuia în moduri diferite, în funcție de tipul de biomaterial utilizat, mecanismul atașării țesuturilor depinzând de răspunsul țesutului față de suprafața implantului.

De aceea, o clasificare generală a biomaterialelor se poate formula și în funcție de comportamentul biomaterialelor la interacțiunea cu mediul biologic cu care vor intra în contact (Tabelul 1.5): biotolerate, bioinerte, bioactive și bioresorbabile.

Tabelul 1.5. Clasificarea biomaterialelor din punct de vedere al interacțiunii cu mediul uman [10]

Activitate biodinamică	Compozițe chimică	Caracteristici de material
Biotolerant	aur, aliaje, crom-cobalt, oțeluri, zirconiu, niobiu	- nu sunt neapărat rejectate; - încapsulare fibroasă;
Bioinert	titan, comercial pur, tantal, aliaje de titan, oxid aluminiu, oxid zirconiu	- permit apozitia osului în vecinătate și osteogeneză de contact;
Bioactiv	hidroxiapatita, fluorapatită, carbon vitros sau pirolitic, sticlă bioactivă	- permit formarea osului pe suprafața lor și osteogeneza adezivă;
Bioresorbabile	fosfat tri- și tetra- calcic	-biomateriale de inginerie tisulară, cu design specific pentru a mima un răspuns biologic specific, optimizând vindecarea și regenerarea tisulară în mediu; -combinații între categorii de materiale cu activitate chimică și biodinamică, în funcție de scopul terapeutic și tipul de țesut gazdă.

Dintre **biomaterialele biotolerate**, considerate ca fiind din „prima generație” de biomateriale, amintim oțelurile inoxidabile și aliajele pe bază de cobalt (tip Co-Cr). Acestor biomateriale le corespunde osteogeneza la distanță, adică se formează un strat separator de țesut conjunctiv în urma interacțiunii țesuturilor cu ionii metalici sau altfel spus, o capsulă fibroasă neaderentă.

Biomaterialelor bioinerte (titan, tantal, alumina, polietilena) le corespunde osteogeneza de contact, care se realizează printr-un contact intim cu o legătură la interfață între biomaterial și țesutul gazdă. Aceste biomateriale, din a doua generație de biomateriale, prezintă o comportare neutră sau inertă în corpul uman, nu au o acțiune degenerativă și nu au o influență semnificativă asupra metabolismului.

Dintre biomaterialele bioinerte, un interes deosebit prezintă cele cu structură osteotropă, din care face parte titanul. Aceste biomateriale, datorită biocompatibilității chimice și micromorfologice cu țesutul osos, realizează cu acesta o legătură fizico-chimică, fenomenul de interfață fiind asimilat cu osteogeneza de legătură.

Aliajele de titan sunt utilizate din ce în ce mai mult, din necesitatea înlocuirii oțelurilor inoxidabile și a aliajelor pe bază de cobalt care prezintă limitări în utilizare, generate de unele deficiențe de biocompatibilitate cu țesuturile umane. Aceste deficiențe sunt generate de unele elemente prezente în compoziția chimică a acestora (de exemplu nichelul), care au o acțiune toxică asupra țesuturilor umane, provocând reacții alergice inflamatorii sau reacții de respingere a implantului [19].

Pentru **biomaterialele bioactive** (fosfatul de calciu, sticlele ceramice, hidroxiapatita) este considerată tipică osteogeneza de legătură, bazată pe apariția unei legături chimice între biomaterial și țesut.

Considerate ca fiind din a treia generație de biomateriale, ele sunt proiectate pentru a fi introduse în cadrul procesului metabolic și pentru a stimula creșterea țesuturilor.

Sticlele ceramice și ceramicile care conțin oxizi de Si, Na, Ca și P (SiO_2 , NaO_2 , CaO și P_2O_5) par a fi singurele biomateriale cunoscute că formează o legătură chimică cu țesutul osos, în urma unei puternice legături, de natură mecanică, țesut osos-implant. Aceste biomateriale sunt denumite bioactive datorită legăturii lor cu țesuturile dure (țesuturile osoase), dar în unele cazuri și cu țesuturile moi, fiind dependente de timp și introducând modificări cinetice de suprafață prin implantarea lor înăuntrul țesuturilor vii. În particular, reacția de schimb de ioni dintre un implant realizat dintr-un material bioactiv și fluidele umane înconjurătoare se concretizează în formarea unei pelicule active din punct de vedere biologic la suprafața implantului, care este echivalentă din punct de vedere chimic și cristalografic cu faza minerală a țesutului osos. Această echivalență stă la baza legăturii interfazice relativ puternice între implant și acesta. Deși materialele bioactive par a fi răspunsul ideal la problemele de fixare a implanturilor, ele nu sunt disponibile pentru aplicații care necesită încărcări mari sau o bună rezistență la șoc.

Mecanismul formării unei noi suprafețe osoase în urma interacțiunii țesutului osos cu un biomaterial ceramic bioactiv este deosebit de interesant. Imediat după implantarea unui implant ceramic bioactiv, are loc un schimb de ioni între acesta și mediul uman, difuzia ionilor având dublu sens. După un timp, rezultatul este formarea unei pelicule de „os nou”.

Biomaterialele bioresorbabile, cum ar fi, fosfatul tricalcic sau copolimerul acid polilactic-acid poliglicolic, sunt utilizate pentru

înlocuirea temporară a unor țesuturi și sunt destinate a fi înlocuite încet, în timp, de către țesuturile care se refac. De asemenea, ele sunt utilizate în aplicațiile din domeniul farmaceutic.

Aceste biomateriale, considerate ca făcând parte din a patra generație de biomateriale, sunt intens studiate în prezent. Ele sunt folosite adesea cu rol de sistem purtător pentru proliferările și diferențierile celulare, intenționându-se să fie sprijinite astfel actualele transplanturi de organe umane. De asemenea, aplicațiile referitoare la ingineria țesuturilor au rolul de a sprijini funcțiile țesuturilor umane utilizând biomateriale adecvate sau formațiuni de țesuturi obținute din culturi celulare obținute *in vitro* [20-24].

1.3. Cerințele minime ale biomaterialelor în aplicațiile medicale

Metalele și aliajele lor în medicina umană alături de alte materiale organice și anorganice își găsesc începuturile cu câteva mii de ani în urmă, însă în ultimul secol au obținut succese importante din punct de vedere clinic. Utilizarea materialelor metalice într-un domeniu sau altul al tehnicii depinde de relația dintre structură și proprietățile acestora.

Selecția materialelor utilizate în contact cu celulele vii sau țesuturi în scopul implantării în corpul uman, adică a biomaterialelor, este determinată în primul rând de acceptarea lor de către țesuturile umane cu care interacționează (biocompatibilitatea) și de abilitatea de a-și îndeplini rolul funcțional pentru care au fost implantate (biofuncționalitatea).

De regulă proprietățile materialelor limitează funcțiile acestora. De cele mai multe ori performanțele funcționale nu depind de o singură proprietate, ci de o combinație de proprietăți.

Dispozitivele medicale pot fi realizate dintr-un singur biomaterial sau din combinații de biomateriale.

Procesul de selecție a biomaterialelor pentru realizarea unei anume aplicații începe cu design-ul implantului și, inițial, se adresează tuturor biomaterialelor disponibile, criteriile de design aplicate, atât biomaterialelor, cât și dispozitivelor medicale limitând numărul acestora. De asemenea, este necesar ca factorii luați în considerare pentru selecția biomaterialelor, să fie priviți într-o relație de interdependență, pentru ca implanturile și protezele să-și îndeplinească în condiții cât mai bune rolul pentru care au fost create. Alegerea unui biomaterial este determinată de mai mulți factori. Factorii care trebuie luați în considerare pentru selecția biomaterialelor sunt enumerați în tabelul 1.6.

Dintre factorii cei mai importanți care intervin asupra unui biomaterial integrat cu succes în corpul uman amintesc: proprietățile fizico-chimice, designul, biocompatibilitatea, tehnica chirurgicală aplicată la implantare și nu în ultimul rând, starea de sănătate a pacientului.

Pentru a verifica calitatea unui biomaterial trebuie făcută o caracterizare amănunțită a materialului ce urmează a fi utilizat din punct de vedere mecanic, termic, chimic, optic, electric etc., pentru a stabili cu certitudine condițiile în care trebuie folosite cu succes în fabricarea produsului final. Acesta, trebuie să îndeplinească anumite cerințe tehnologice și economice care pot fi urmărite în principal prin analiza următorilor factori: compoziție și structură, proprietăți, performanțe [25-29].

Corelațiile dintre acestea sunt cele care determină principalele categorii de metode de caracterizare a materialelor. În figura 1.7 sunt prezentate metodele de caracterizare a materialelor care cuprind analize, măsurători și simulări.

Tabelul 1.6. Factorii luați în considerare la selecția biomaterialelor

Factori	Economic	• costuri legate de materia prima • costuri legate de procesare
	Mecanic	• rezistența la tracțiune • rezistența la compresie • rezistența la rupere • rezistența la șoc • rezistența la oboseală
	Electric	• rezistența electric • compatibilitate electromecanică
	Mediu (chimic)	• umiditate • capacitate de reciclare • poluare • rezistența la coroziune
	Siguranță (biologic)	• contaminare toxică • interacțiune toxică • biocompatibilitate cu țesutul uman
	Termic	• expansiune termică • stabilitate termică
	Suprafața	• uzare • frecare • finisare
	Estetic	• aspect economic • culoare • ergonomicitate • claritate vizuală
	Performanță	• atingerea scopului urmărit • satisfacția utilizatorilor
	Cercetare	• utilizări viitoare • gradul de noutate

În consecință, biomaterialele trebuie să fie tolerate de organism un timp îndelungat (zeci de ani) și de aceea trebuie să se țină cont de câteva aspecte importante în funcție de aplicația medicală în care urmează să fie

utilizat. Pentru ca implantul să fie utilizat un timp cât mai îndelungat, fără a produce reacții adverse, trebuie să se țină cont de următoarele aspecte:

- proprietăți mecanice;
- biocompatibilitate;
- rezistență la coroziune și uzură;
- osteointegrare.

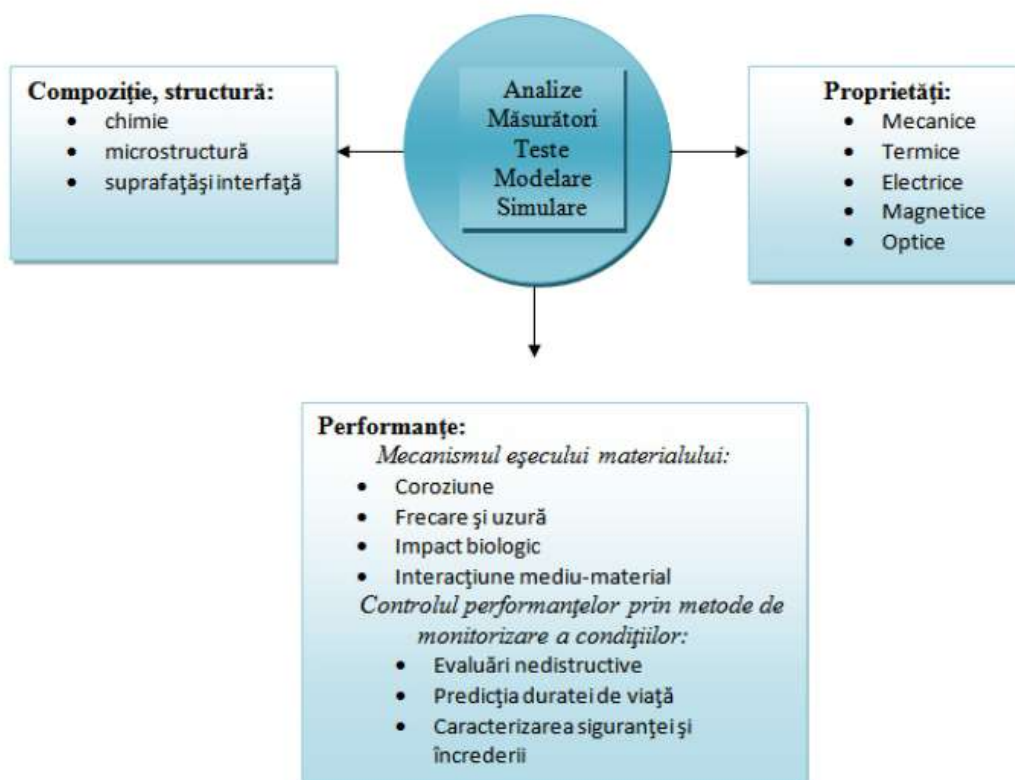


Figura 1.7.Metode de caracterizare a materialelor [22]

Deoarece pentru fiecare aplicație sunt cerințe diferite, aceste biomateriale trebuie trecute printr-o serie de teste necesare pentru identificarea proprietăților. În funcție de aceste proprietăți se poate stabili către ce aplicație medicală poate fi folosit aliajul respectiv [30].

Bibliografie

- [1] Dumitrașcu N., Biomateriale și biocompatibilitate, Ed. Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2007.
- [2] Lipșa C., Lipșa D.S., Biomateriale-Curs pentru anul I, Iași, 2009.
- [3] Balaban D.P., Biomateriale, Ed. Ovidius University Press, Constanța, 2005.
- [4] Mihăilescu C., Mihăilescu A., Georgescu N., Biomateriale de uz chirurgical, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
- [5] Bunea D., Nocivin, A., Materiale biocompatibile, Ed. și Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.
- [6] Chelariu R., Bujoreanu, Gh., Roman, C., Materiale metalice biocompatibile cu baza titan, Ed. Politehniun, Iași, 2006.
- [7] Popa C., Căndea V., Șimon V., Lucaciu D., Rotaru O., Știința biomaterialelor, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [8] Bombac D.M., Brojan M., Fajfar P., Kosel F., Turk R., Review of materials in medical applications, Materials and Geoenvironment, vol.54(4), 2007, p. 471-499.
- [9] Demian C., Cercetări privind comportarea materialelor destinate implantării osoase conform normelor europene de calitate-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2007.
- [10] Antoniac I., Biomateriale metalice utilizate la executia componentelor endoprotezelor totale de sold, Ed. Printech, București, 2007.
- [11] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, Mater. Sci., vol. 54, 2009, p. 397-425.
- [12] ***<http://www.scrigroup.com>

- [13] ***<http://www.rasfoiesc.com>
- [14] Minciună M.G., Contribuții privind îmbunătățirea proprietăților aliajelor de cobalt utilizate în aplicații medicale-Teză de doctorat, Iași, 2014.
- [15] Cumpătă C.N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.
- [16] Pincovski E., Florea C.M., Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie, Ed. Printech, București, 1997.
- [17] Roșu R.A., Metode de obținere și de prelucrarea biomaterialelor pentru proteze umane-teză de doctorat, Universitatea "Politehnica", Timișoara, 2008.
- [18] Țuculescu S.U., Bratu E., Lakatos S., Titanul în stomatologie, Ed. Signata, Timișoara, 2001.
- [19] Dobrescu M., Dumitrescu C., Vasilescu M., Titan și aliaje de titan, Ed. Printech, București, 2000.
- [20] Hoffman, A.S., Lemons, J.E., Ratner B.D., Schoen, F.J., Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Elsevier Science, 2012
- [21] Bryant, S.J., Ratner, B.D., Biomaterials: where we have been and where we are going, Annu. Rev. Biomed. Eng., 6, 2004, p. 41–75
- [22] Bălțatu, M.S., Vizureanu, P., Țierean, M.H., Minciună, M.G., Achîței, D.C., Ti-Mo Alloys used in medical applications, Advanced Materials Research Vol. 1128, 2015, p. 105-111.
- [23] Bratu D. și colab., Materiale dentare în cabinetul stomatologic, Editura Helicon, Timișoara, 1994.

- [24] Burny, F., Donkerwolcke, M., Muster, D., Biomaterials education: a challenge for medicine and industry in the late 1990s. Mater. Sci. Eng., A 199, 1995, p.53–59.
- [25] Castano, O., Michiardi, A., Navarro, M., Planell, J.A., Biomaterials in orthopaedics, J. R. Soc. Interface 5, 2008, p. 1137–1158.
- [27] Niinomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Mater. Sci. Eng., A, vol.243, 1998, p. 231-236.
- [28] Linkow L.I., The blade vent-a new dimension in endosseous implantology, Dent Concepts, 11 (2), 1968, p.3-12.
- [29] Chen Q., Thouas G.A., Metallic implant biomaterials, Materials Science and Engineering R, vol.87, 2015, p. 1–57.
- [30] Lütjering G., Williams J.C., Titanium-Second Edition, Springer Science + Business Media, Germany, 2000.

2

Biomateriale metalice

Biomaterialele metalice reprezintă cea mai utilizată clasă de materiale pentru realizarea implanturilor, protezelor și instrumentarului medical, deoarece prezintă foarte bune proprietăți mecanice, sunt rezistente la coroziune și au o biocompatibilitate acceptabilă.

Biocompatibilitatea este un concept complex care ia în considerare toate procesele care au loc la interacțiunea dintre biomaterial și un organism viu. Prin biocompatibilitate se înțelege proprietatea unui material de a fi compatibil cu organismele vii, adică de a fi acceptat într-o manieră definitivă de către organism fără a genera reacții adverse și fără a se deteriora chimic sau mecanic. Interacțiunea dintre implant și țesuturile înconjurătoare nu are voie să inducă, prin coroziune sau degradare, liza osoasă la nivelul suprafeței, modificări secundare în organism sau o instabilitate de orice natură a implantului. Un rol determinant îl au procesele fizico-mecanice, chimice, biologice și cele specifice de suprafață [1-4].

Corpul uman reprezintă un mediu foarte agresiv din punct de vedere al coroziunii pentru materialele utilizate la fabricarea implanturilor, deoarece fluidul tisular din corpul uman conține apă, oxigen dizolvat, proteine și diferiți ioni. Chiar la minime concentrații din majoritatea elementelor detașate corpul uman are o slabă toleranță.

Materialele metalice utilizate ca materiale de implant sunt cele care pot forma pe suprafața lor filme de pasivitate protectoare, stabile, care “închid” metalele față de mediul corosiv. Capacitatea de a forma filme protectoare se numește pasivizare, iar starea de rezistență ridicată la coroziune se definește ca pasivitate. Dintre aliajele pasivabile, cele mai utilizate sunt oțelurile inoxidabile austenitice Cr-Ni-Mo, care conțin între 17-20 % crom și 10-14% nichel, la care se adaugă molibden.

O altă mare grupă de aliaje utilizate la realizarea implanturilor și protezelor sunt aliajele Co-Cr sau stellite-le. Acestea sunt aliaje pe bază de cobalt care au cromul ca element de bază, iar ca elemente de aliere pot apărea molibdenul, nichelul, titanul și wolframul,. Acestea sunt aliaje foarte dure, deci extrem de greu de prelucrat, utilizate atât în stare turnată, cât și deformată. Cele mai cunoscute denumiri comerciale ale aliajelor din această categorie sunt: vitallium, Zimaloy (tip Co-Cr-Mo), FHS (tip Co-Cr-Mo forjat), Haynes-Stellite (tip Co-Cr-W-Ni), Protasul, Biophase (tip Co-Ni-Cr-Mo-Ti).

Titanul și aliajele pe bază de titan sunt cele mai utilizate materiale metalice pentru implanturi. Cel mai cunoscut aliaj pe bază de titan este aliajul Ti4Al6V, care prezintă caracteristici fizico-mecanice, chimice și de biocompatibilitate remarcabile. Cu toate acestea, vanadiul fiind scump și toxic, a început să fie înlocuit cu diferite elemente biocompatibile: Fe, Si, Ta, Mo etc.

Ca materiale pentru implanturi mai sunt utilizate metale prețioase și semiprețioase, sau aliaje ale acestora, pe bază de argint, platină, zirconiu, niobiu sau tantal, dar care au în prezent un preț de cost prea ridicat și deci sunt departe de întrebuințare curentă la realizarea implanturilor [3].

Mai sunt utilizate ca biomateriale, relativ recent, aliajele cu memoria formei. Aceste aliaje prezintă o proprietate specifică, de a-și reface cu precizie dimensiunile originale după deformare plastică dacă au fost încălzite peste o anumită temperatură de trecere, fapt ce le conferă avantajul de a fi utilizate cu succes la execuția unor implanturi de formă complicată și simplificarea operației chirurgicale de implantare. Aliajul cu memoria formei reprezentativ și cu cele mai multe aplicații în domeniul dispozitivelor medicale este aliajul Ni-Ti denumit nitinol. Posibilitățile de întrebuințare ale acestui aliaj în domeniul dispozitivelor medicale sunt diverse, și poate cele mai spectaculoase, de la implanturi ortopedice pentru osteosinteză până la filtre cardiovasculare, utilizate la dizolvarea cheagurilor de sânge, sau implanturi dentare care iau forma cavităților în care sunt implantate.

2.1. Oțeluri inoxidabile

Oțelurile inoxidabile reprezintă o clasă de materiale metalice care prezintă în mare parte proprietățile impuse materialelor utilizate în mediul corpului uman: biocompatibilitate, stabilitate chimică, termică și mecanică în condițiile deosebite ale mediului uman.

Primul implant a fost realizat dintr-un oțel inoxidabil în jurul anilor 1900 și a fost conceput pentru stabilirea fracturii unui os plat.

Convențional, denumirea de oțeluri inoxidabile a fost dată aliajelor din sistemul Fe-C-Cr, care conțin cel puțin 12% Cr și au o participare sub 0,1% C. Sub denumirea de oțel inoxidabil nu se înțelege o singură marcă de oțel bine definită, ci o mare varietate de mărci de oțel ce au compoziții chimice foarte variate [5-6].

Oțelurile inoxidabile se pot elabora în cuptoare cu inducție în vid, eventual retopite electric sub zgură sau cu arc în vid, urmărindu-se în principal asigurarea calității superioare a produsului.

Clasificarea oțelurilor inoxidabile în funcție de matricea structurală este următoarea:

- oțeluri inoxidabile martensitice;
- oțeluri inoxidabile ferito-martensitice;
- oțeluri inoxidabile feritice;
- oțeluri inoxidabile ferito-austenitice;
- oțeluri inoxidabile austenitice.

Oțelurile inoxidabile sunt folosite ca biomateriale (Tabelul 2.1) doar la realizarea implanturilor medicale temporare, cum ar fi șuruburile de fixare și tijele ortopedice pentru fixarea fracturilor, deoarece stratul pasiv (rezistent la coroziune) al acestor oțeluri nu este la fel de robust ca în cazul aliajelor de titan.

Tabelul 2.1. Categorii de oțeluri inoxidabile utilizate în aplicațiile medicale [7]

Tipul de material	Aplicații	Exemple
<i>Oțel inoxidabil martensitic</i>	Instrumente dentare și chirurgicale	Freze dentare, dalte dentare, chiurete, sârme dentare
<i>Oțel inoxidabil feritic</i>	Intrumente chirurgicale	Bolț de ghidare și închizătoare.
<i>Oțel inoxidabil austenitic</i>	Echipamente medicale neimplantabile Implanturi de scurtă durată Implanturi de înlocuire a șoldului	Bolț de ghidare, ace hipodermice, sterilizator cu abur

În general oțelurile inoxidabile utilizate în aplicațiile medicale prezintă:

- rezistență la coroziune și oxidare;
- proprietăți mecanice și fizice bune;
- proprietăți tehnologice de interes pentru prelucrarea la cald și, respectiv la rece;
- sudabilitate bună, care să nu afecteze proprietățile mecanice și de coroziune.

Structura metalografică (Figura 2.1) joacă un rol important în ceea ce privește proprietățile de întrebuințare, rezistența la coroziune și proprietățile tehnologice ale oțelurilor inoxidabile, și de aceea este considerată drept principalul criteriu de clasificare a oțelurilor inoxidabile.

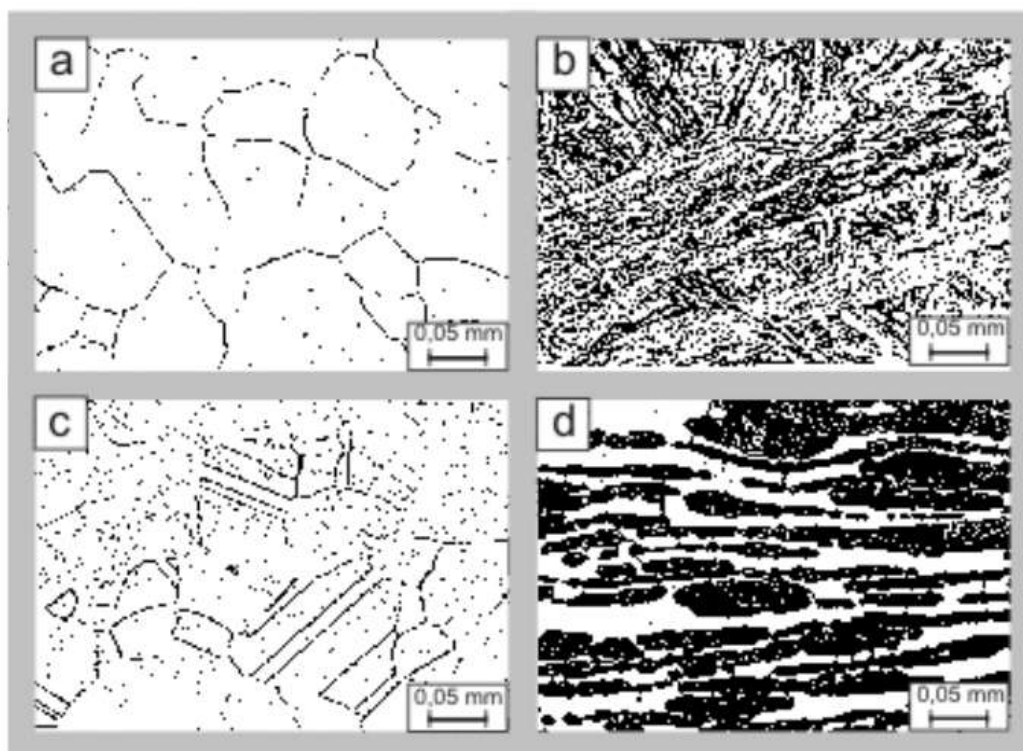


Figura 2.1. Exemple tipice de structuri de oțeluri inoxidabile: a) oțel cu structură feritică, b) oțel cu structură martensitică, c) oțel cu structură austenitică, d) oțel cu structură austenito-feritică [7]

În tabelul 2.2. se fac referiri la conținutul mediu al principalelor elemente de aliere pentru fiecare clasă în parte.

Tabelul 2.2. Clasificarea oțeluri inoxidabile în funcție de structura metalografică

Clasa de oțeluri inoxidabile	Conținutul mediu al principalelor elemente de aliere		
	C	Cr	Ni
<i>Martensitice</i>	>0,15	12-14	-
	0,2-0,4	13-15	-
	0,6-1,2	15-18	-
	>1,2	16-18	≥ 1,5
<i>Ferito-martensice</i>	0.09-0,14	12-14	-
<i>Feritice</i>	≤0,8	13-15	-
	≤0,15	16-18	-
	≤0,25	>20	-
<i>Ferito-austenitice</i>	≤0,10	26	5
<i>Austenitice</i>	≤0,15	12-26	7-25

În compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile, pe lângă elementele de bază Fe, C, Cr, Ni, apar în proporții variabile și alte elemente de aliere. Elementele de aliere ale oțelurilor au ca scop principal mărirea rezistenței la coroziune și îmbunătățirea proprietăților mecanice și fizice.

În funcție de raportul E_{Cr}/E_{Ni} , reprezentând raportul dintre echivalentul în Cr și echivalentul în Ni, se pot obține diverse structuri ale oțelurilor inoxidabile (Tabelul 2.3).

$$E_{Cr} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb$$

$$E_{Ni} = \%Ni + 30 \%C + 0,5 \%Mn + 30 \%Ni$$

Referitor la caracterul elementelor din compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile, se disting două categorii:

- elemente alfa-gene: Cr, Mo, Si, Ti, Nb, care măresc domeniul de existență al soluției solide (α);
- elemente gama-gene: C, Ni, Mn, N, care măresc domeniul de existență al soluției (γ).

Tabelul 2.3. Structura oțelurilor inoxidabile în funcție de raportul E_{Cr}/E_{Ni}

E_{Cr}/E_{Ni}	STRUCTURA							
	<i>F</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>F+M</i>	<i>M+F</i>	<i>A+F</i>	<i>A+M</i>	<i>A+M+F</i>
<i>0,04÷1,6</i>								
<i>0,1÷2</i>								
<i>0,1÷8</i>								
<i>1,6÷4</i>								
<i>2÷12</i>								
<i>4÷13</i>								
<i>4÷18</i>								
<i>4÷25</i>								

Oțelurile inoxidabile martensitice și ferito-martensitice se caracterizează printr-o proporționalitate a conținutului de crom cu cel de carbon, astfel încât atunci când oțelul se încălzește peste temperatura de transformare structura lui devine austenitică, care se transformă la răcire în martensită. Pentru a le mări rezistența la oxidare la cald, li se adaugă siliciu, iar pentru mărirea tenacității sunt aliate cu 2÷4%Ni. Ele se utilizează în stare călită și revenită, nu în stare recoaptă. Oțelurile inoxidabile martensitice sunt puternic magnetice și pot fi durificate printr-un tratament termic. Procedurile speciale de tratament termic trebuie să asigure un bun echilibru între duritate și proprietățile la rupere. O duritate ridicată furnizează o rezistență bună la uzură, iar muchiile tăioase își păstrează ascuțimea. Aceste aliaje își păstrează proprietățile mecanice și pot fi folosite pentru dălți, clești, foarfeci, burghie [8-11].

Oțelurile inoxidabile feritice se caracterizează printr-un conținut mediu de $0,1 \div 0,35\%C$ și $15 \div 30\%Cr$. Acestea sunt oțeluri monofazice și deci nu suferă transformări structurale la încălzire și răcire. La anumite concentrații de carbon și crom, pot apare parțial transformări structurale martensitice. Aceste oțeluri prezintă o rezistență la coroziune superioară celor martensitice și un preț de cost mai mic decât cele austenitice.

Oțelurile inoxidabile ferito-austenitice constituie o familie intermediară între cele feritice și cele austenitice. Oțelurile inoxidabile austenito-feritice se caracterizează printr-un conținut de: $C \cong 0,05\%$, $8\% Ni$ și $20 \div 22\% Cr$. Ele au o foarte bună rezistență, atât la coroziune, cât și la temperaturi ridicate. Prin alierea cu molibden a acestor oțeluri ($1,5\% Mo$) se obțin și proprietăți mecanice bune. Structura lor este determinată de echilibrul între elementele alfa-gene ($Cr, Mo, W, Si, Al, Ti, Nb$) și elementele gama-gene (C, Ni, Cu, Mn, N).

În funcție de echivalentul în Cr și Ni se constată separările domeniului austenitic de cel austenito-feritic. La valorile echivalentului în nichel (E_{Ni}) de 12% și echivalentului în crom (E_{Cr}) de 19% se obține o structură austenito-feritică, deci prin reglarea conținutului în elemente alfa-gene și gama-gene se obțin structuri mixte de austenită și ferită. Aceste structuri prezintă dificultăți de prelucrare la cald, multe dintre ele au o anumită sensibilitate la coroziunea intergranulară. Proprietățile acestora se pot modifica prin durificare structurală.

Oțelurile inoxidabile austenitice se caracterizează printr-un conținut scăzut de carbon ($C < 0,1\%$), un conținut de $12 \div 25\% Cr$ și $8 \div 30\% Ni$, având o anumită proporție de echivalent în elemente alfa-gene și gama-gene și o stabilitate a austenitei până la temperaturi foarte scăzute. Aceste oțeluri au caracteristici mecanice deosebite, rezistență bună la

coroziune, se prelucrează ușor prin deformare plastică și o comportare bună la sudare.

Oțelul inoxidabil austenitic are o duritate mai scăzută decât oțelul inoxidabil martensitic, dar are o mai bună rezistență la coroziune decât acesta; de aceea, în domeniul dispozitivelor medicale, sunt utilizate la fabricarea implanturilor ortopedice și a instrumentelor chirurgicale netăioase (cum ar fi ghidaje de burghie sau dispoziție pentru localizare).

Marca reprezentativă pentru oțelurile inoxidabile austenitice este cea care conține 18% Cr, respectiv 8% Ni, calitate care este utilizată cu precădere. Aceste oțeluri nu au punct de transformare, cel puțin deasupra temperaturii mediului ambiant. Ele sunt formate dintr-o singură fază, putând dizolva la cald cantități relativ importante de carbon, păstrându-l în stare de suprasaturare după o răcire bruscă.

Proprietățile de bază ale oțelurilor inoxidabile (Tabelul 2.4) se pot grupa pe anumite categorii:

- proprietăți mecanice și electrochimice (rezistență mecanică, rezistență la uzură, rezistență la coroziune);
- proprietăți tehnologice (deformabilitatea la cald și la rece, așchiabilitatea, sudabilitatea);
- caracter economic (costul materiilor prime, costuri legate de procesare).

Oțelurile inoxidabile austenitice au fost alese pentru a fi utilizate ca biomateriale încă de la primele încercări în domeniu, datorită faptului că au o bună rezistență la coroziune. În timp, utilizarea în medicină și stomatologie a produselor realizate din oțeluri inoxidabile austenitice a condus la stabilirea și întocmirea unor norme specifice.

Tabelul 2.4. Conexiunea dintre structură și proprietăți pentru oțelurile inoxidabile

Structură	Proprietăți
Martensitică	Rezistență la coroziune
	Mecanice
Feritică	Tehnologice
	Economice
Austenitică	Rezistență la coroziune
	Economice
Austenito-feritică	Mecanice
	Tehnologice

Cel mai utilizat în practică pentru execuția implanturilor este oțelul inoxidabil tip 316L (Figura 2.2) (F138, conform ASTM). Acest oțel are mai puțin de 0,030% C pentru a reduce posibilitatea coroziunii, fapt indicat de litera L din denumirea 316L. Aliajul 316L este format predominant din fier (60-65%) aliat cu cantități mari de crom (17-19%) și nichel (12-14%), plus cantități mai mici de azot, mangan, molibden, fosfor, siliciu și sulf. Motivul adăosului acestor elemente de aliere este dat de microstructură și de suprafața rezistentă a metalului. Rolul cheie al cromului este de a permite dezvoltarea unui oțel rezistent la coroziune prin formarea unui oxid puternic aderent la suprafața (Cr_2O_3). Cu toate acestea, inconvenientul este că, cromul are tendința de a stabiliza faza feritică (cub cu volum centrat) care este mai slabă decât austenita (cub cu fețe centrate). Molibdenul și siliciul de asemenea sunt stabilizatori de ferită. Pentru a contracara această acțiune de formare a feritei, se adaugă nichelul pentru stabilizarea fazei austenitice [12-15].



Figura 2.2. Dispozitive de fixare realizate din oțel inoxidabil 316L [13]

Trebuie menționat faptul că asigurarea unui conținut ridicat de azot (0.04-0.1%N), contribuie la plasarea în zona optimă din domeniul austenitic. S-au stabilit deja unele variante de compoziție chimică a unor oțeluri inoxidabile austenitice aliate cu azot, utilizate cu bune rezultate experimentale la execuția unor dispozitive pentru osteosinteză.

Specificațiile de compoziție chimică ale oțelurilor inoxidabile utilizate ca biomateriale se situează în general între limitele valorilor prezentate în tabelul 2.5.

Echilibrarea compoziției chimice cu tratamente termice la temperaturi corespunzătoare asigură în mod practic în cazul oțelului inoxidabil austenitic tip 316L absența feritei. În consecință, optimizarea caracteristicilor mecanice și fizice ale oțelurilor inoxidabile austenitice pentru osteosinteză necesită echilibrarea riguroasă a compoziției chimice având în vedere factorii de influență prezentați.

Rezistența deosebită la coroziune a oțelurilor inoxidabile este datorată formării și menținerii pe suprafața materialului metalic a unei pelicule de protecție, care în anumite condiții de mediu și exploatare este rezistentă chimic și mecanic. În condiții specifice de utilizare pelicula

protectoare se poate rupe, și atunci apare fenomenul de coroziune, care duce la deteriorarea materialului metalic. Oțelurile inoxidabile austenitice utilizate ca biomateriale sunt supuse cu precădere următoarelor tipuri de coroziune: pitting, în crevasă, intergranulară, sub tensiune.

Tabelul 2.5. Compoziția chimică a unor oțelurile inoxidabile austenitice utilizate ca biomateriale

Denumire ASTM	Denumire comercială (norme AISI)	Compoziție chimică (%)	Observații
F55(bară, sârmă) F56(tabla, bandă) F138(bară, sârmă) F139 (tablă, bandă)	316LVM 316L 316L 316L	60-65 Fe 17,00-19,00 Cr 12,00-14,00 Ni 2,00-3,00 Mo max 2,0 Mn max 0,5 Cu max 0,03 C max 0,1 N max 0,025 P max 0,75 Si max 0,01 S	- pentru F55 și F56 se specifică o valoare de max. 0,03 P și max. 0,03S - pentru F13 și F139 se specifică o valoare de max.0,010 S - LVM = topire în vid scăzut
F745	316L turnat	60-69 Fe 17,00-19,00 Cr 11,00-14,00 Ni 2,00-3,00 Mo max 0,06 C max 2,0 Mn max 0,045 P max 1,00 Si max 0,030 S	

Tratamentele termice specifice oțelurilor inoxidabile austenitice sunt:

- călirea de punere în soluție;
- recoacerea de detensionare.

Toate acestea au ca scop principal creșterea rezistenței la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice și cunoașterea temperaturilor critice la care apare producția de coroziune [16-18].

Implanturilor și instrumentelor chirurgicale realizate din oțel inoxidabil austenitic li se aplică, în mod obișnuit, un tratament termic cu fasciculi de electroni, ca o operație finală de suprafață. Particule ușoare de alumina sau praf de silică sunt pulverizate pe suprafața instrumentelor pentru a crea o suprafață ușor texturată. Pulverizarea de particule este urmată de o lustruire electrochimică controlată, pentru a elimina orice contaminare și a crește rezistența la coroziune.

Tratament termic cu fasciculi de electroni plus lustruirea electrochimică asigură implanturilor și instrumentelor chirurgicale o suprafață mată, uniformă și rezistentă la coroziune având o proprietate de reflectare a luminii redusă, lucru dorit în camera de operații. Durata de viață a instrumentelor chirurgicale, în special a celor cu muchii tăietoare, se poate prelungi atunci când îngrijirea corectă și procedurile de manipulare și de sterilizare cu abur, sunt respectate.

2.2. Aliaje pe bază de cobalt

Elementul chimic cobalt cu numărul atomic 27, se situează în sistemul periodic între fier și nichel. Descoperit de chimistul suedez Georg Brandt în anul 1737, cobaltul apare în mineralele „cobaltit” și „smaltita” și este des asociat cu nichelul, argintul, plumbul, cuprul, dar și cu minereul de fier din care se obțin în mod frecvent produse secundare. Cobaltul este des întâlnit și în meteoriți. Cobaltul are temperatura de topire de 1450°C [11].

Aliajele pe bază de cobalt au în compoziția lor crom și cobalt, elemente ce pot fi amestecate în orice proporție, în stare lichidă sau

solidă. Din cauza strălucirii lor remarcabile, aceste aliaje au fost denumite și „stellite” (din latinescul *stella*-stea).

Cobaltul este un metal greu, cu densitate 8.90 kg/dm^3 , care se topește la 1493°C și prezintă două modificări polimorfe: Co_α cu structură H.C., stabil până la 417°C , și Co_β cu structură C.F.C., care este stabil între 417°C - 1493°C .

Cobaltul are proprietăți fizico-chimice asemănătoare fierului și nichelului, remarcându-se printr-o foarte bună permeabilitate magnetică. Este feromagnetic până la temperatura de 1121°C , când devine paramagnetic. Are duritatea de ordinul 126 HB, rezistența la rupere aproximativ 26 daN/mm^2 și alungirea la rupere până la 8%.

La temperatura camerei, cobaltul este stabil în aproape orice mediu: aer uscat și umed, apă, în hidroxizi și în soluțiile diluate ale acizilor organici. Însă la încălzirea peste 300°C , cobaltul se oxidează puternic [19-23].

Cobaltul nu este toxic pentru om, animale sau plante, el încadrându-se în categoria oligoelementelor indispensabile vieții, intrând totodată și în compoziția vitaminei B12.

Aliajele pe bază de cobalt au o mare răspândire în aplicațiile din domeniul medical, precum ortopedia, dar mai ales stomatologia. Cobaltul s-a dovedit a nu produce inflamații, congestii, ulcerări locale, nu e alergen și nici carcinogen, având totodată o foarte bună rezistență la coroziune în contact cu umorile apoase din organism.

Toate produsele din aliajele cu bază cobalt, indiferent de destinația acestora, conțin în compoziție obligatoriu crom și, aproape întotdeauna și molibden, la care, în funcție de producător, se mai adaugă fier, nichel, mangan, siliciu, carbon sau aluminiu.

Aliajele Co-Cr se împart în trei categorii: binare (Co-Cr), ternare (Co-Cr-Mo) sau complexe, având compoziția chimică astfel: 65% Co, 30% Cr și alte elemente (Si, Ni, W, Nb, Ti etc.), ce pot fi aliate în orice proporție, în stare solidă sau lichidă.

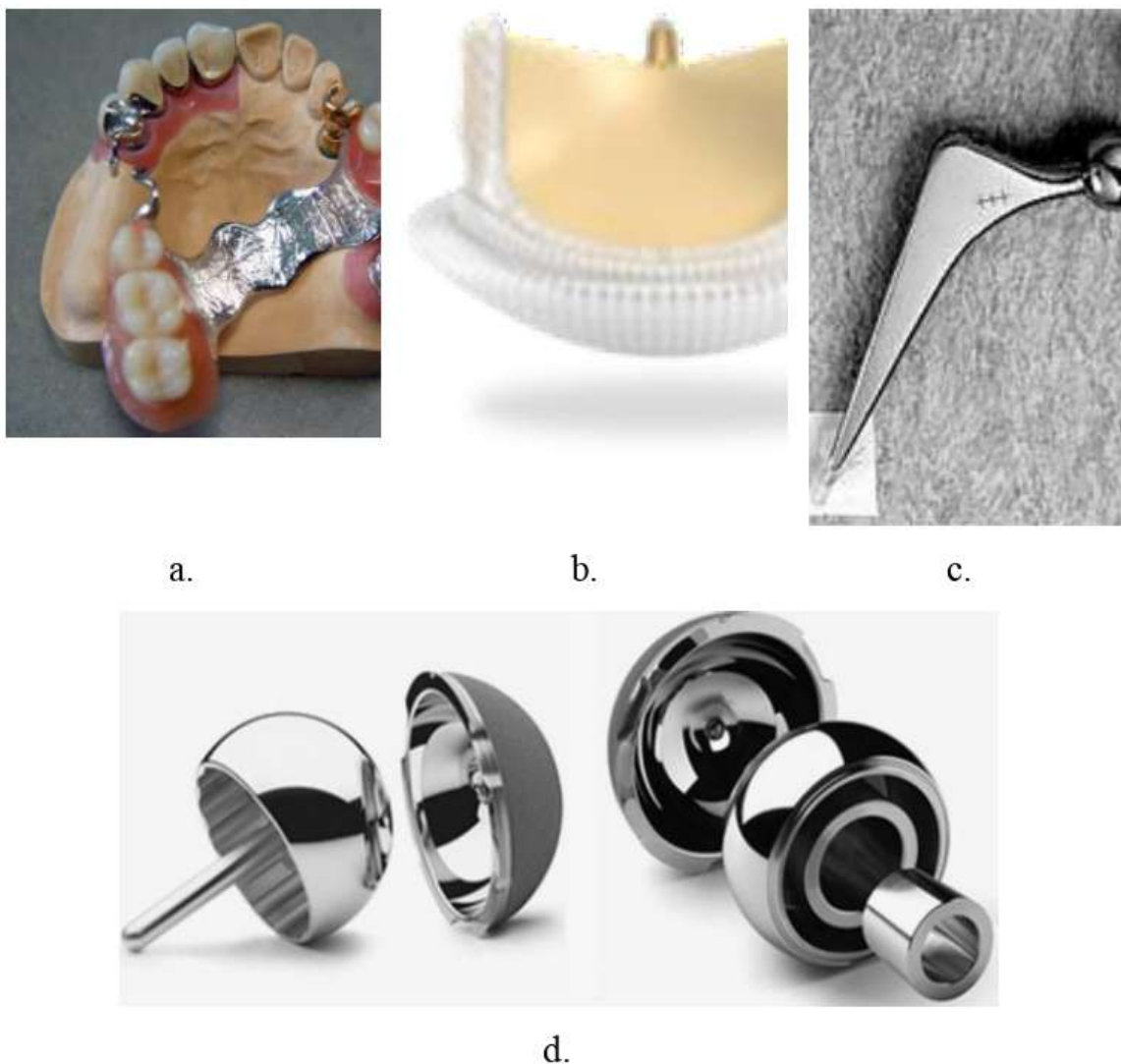


Figura 2.3. Domeniile medicale ale aliajelor pe bază de cobalt: a. proteză parțială, b. valvă cardiacă, c. tijă ortopedică, d. articulații pentru proteze de șold [18-20]

Aliajele ternare și cuaternare pe bază de cobalt din sistemele CoCrMo și CoNiCrMo sunt cele mai utilizate în domeniul protezării medicale. Conform ASTM există patru clase de aliaje Co-Cr folosite în

aplicațiile medicale și anume: Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-W-Ni, Co-Ni-Cr-Mo și Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe (Tabelul 2.6). Acestea sunt utilizate în stomatologie și chirurgie maxilo-facială pentru proteze parțiale (Figura 2.3a), implanturi dentare, valve cardiace (Figura 2.3b), în ortopedie pentru: plăci de fixare și șuruburi, proteze totale de șold, articulații genunchi, tije ortopedice (Figura 2.3c), articulații pentru proteze de șold (Figura 2.3d), cât și. În tabelul 2.6 sunt evidențiate principalele aliaje standardizate de tip Co-Cr.

Tabelul 2.6.Principalele aliaje de tip Co-Cr utilizate ca biomateriale

Elemente	Co Cr Mo turnat F76	Co Ni Cr Mo forjat F562	Co Cr W Ni forjat F90	Co Ni Cr Mo W Fe forjat F563
Cr	27-30	19 – 21	19 – 21	18 – 22
Mo	5-7	9-10,5	-	3 – 4
Ni	max 2,5	33-37	9-11	15-25
Fe	max 0,75	max 1	max 3	4-6
C	max 0,35	max 0,025	0,05 – 0.15	max 0,05
Si	max 1	max 0,15	max 1	max 0,50
Mn	max 1	max 0,15	max 2	max 1
W	-	-	14 – 16	3-4
P	-	max 0,015	-	-
S	-	max 0,010	-	max 0,010
Ti	-	max 1	-	0,5 – 3,5

Aliajele de Co-Cr-Mo se situează în domeniul de temperaturi cuprins între 1350-1450°C, turnarea se face de regulă prin procedee speciale de formare-turnare, pentru a se obține dimensiuni precise și calitate superioară a suprafeței pieselor turnate.

Aceste aliaje, folosite cu precădere în Europa, prezintă, în general, caracteristici superioare de durabilitate, rezistență mecanică,

biocompatibilitate și, nu în ultimul rând, un preț de cost acceptabil. În tabelul 2.7 sunt evidențiate principalele proprietăți mecanice ale celor mai uzuale aliaje din sistemul Co-Cr-Mo.

Influența elementelor de aliere ale aliajelor pe bază de cobalt:

-Cobaltul: îmbunătățește proprietățile mecanice și scade vâscozitatea aliajului, asigurând totodată stabilitatea chimică;

-Molibdenul: crește ductilitatea și stabilitatea chimică și datorită punctului ridicat de topire (2622°C) asigură granulația bună a aliajului;

-Manganul: agent dezoxidant în timpul topirii aliajului prin formarea unor oxizi, care migrează la suprafața, formând o așa numită zgură, care se îndepărtează;

-Siliciul: influențează vâscozitatea, permițând turnarea unor forme fine.

Tabelul 2.7. Proprietăți mecanice ale aliajelor uzuale din sistemul Co-Cr-Mo [11]

Marcă aliaj	Rm [MPa]	Rp 0,2 [MPa]	A5, [%]	Duritate HV
Vitallium®	855	616	4.5	428
Vitallium®2000	855	600	9.0	410
Biosil®F	900	700	5	400
Wisil M	900	650	7	410

Majoritatea aliajelor nu conțin carbon, astfel nu se formează carburi, ca și în cazul aliajelor Co-Cr pentru proteze scheletate. Din acest considerent, aliajele Co-Cr pentru proteze fixe au o duritate mai redusă.

Aliajele Co-Cr fără molibden conțin ca substituent al acestuia wolframul (W). Pentru a asigura aliajului proprietăți asemănătoare, wolframul trebuie să se găsească în cantități duble față de molibden. Aliajele cu wolfram au o densitate mai mare ($\rho=8.7 \text{ g/cm}^3$) decât cele Co-Cr-Mo ($\rho=8.2 - 8.4 \text{ g/cm}^3$) [24-27].

Tabelul 2.8. Proprietățile mecanice ale aliajelor Ni-Cr și Co-Cr

Aliaj Ni-Cr	Limita de curgere remanentă	Rezistența la tracțiune	Alungire la rupere	HV 10
dentanem	575	670	18	200-210
elite	390	490	9	280
forte	338	510	19	194
Kuwata GF	-	638	4	315-365HV
NE-bond	412	858	7-15	225HB
Neptune	-	570	10	220HV
NP2	-	-	-	180HV
RexiliumIII	510	1070	5	(240)
			9-12	200-215HV
resistalP	360	660	40	234HV
unitbound	488	-	5-15	235-245HB
Wiron S	790	883	-	380-360HB
Wiron 88	360	-	15	200-205
Odyssey	500	932	10	240HV
Ultratek	567	957	16	270HV
NCM alpha	550	725	5	220HV
Remanium CS	540	540	15	210
supranium	310	520	35	185-200
Aliaj Co-cr	Limita de curgere remanentă	Rezistentă la tracțiune	Alungire la rupere	HV 10
Bondiloy	520	700	15>6	300HV
Dentalit C	>550	-	15	Max.380 HV
Dentitan	>370	>550	7	285/300
Novarex	645	760/788	7	260HV
Remanium C	630	725	13	357
vi-comp	564	705	11	340HV
	370	-	>6	260
Alldent brilliant	>530	-	>6	280HB
Genesis	431	790	9	290HV
Unitbond2000	>550		>6	Max.330

Influența elementelor de aliere ale aliajelor pe bază de Ni-Cr:

-Nichelul: influențează duritatea și elasticitatea (înlocuiește din considerente de preț, cobaltul și de rezistența la coroziune mai bună, fierul);

- Cobaltul, galiul: îmbunătățesc comportamentul electrochimic;
- Beriliul: îmbunătățesc fluiditatea și controlul stratului de oxizi.

Adaosul de beriliu în aliajele Ni-Cr este foarte controversat (Tabelul 2.8) . Cu toate că unii autori consideră că aliajele Ni-Cr cu conținut de beriliu sunt biocompatibile, apar riscuri majore prin inspirarea pulberii cu beriliu rezultată în timpul prelucrării. Rezistența la coroziune a aliajelor cu beriliu este mai mică in vitro, decât cea a aliajelor fără beriliu.

Microstructura aliajelor Co depinde în mare măsură de componenții de aliere, dar și de condițiile de prelucrare (topire, turnare, tratament termic).

Structura aliajelor nenobile pe bază de nichel și cobalt se observă în figura 2.4. Toate aceste aliaje au o structură multifazică, mai mult sau mai puțin dendritică, de care depind proprietățile mecanice, fizice, electrochimice. Formarea structurii dendritice depinde de condițiile termodinamice din timpul formării grăunților.

Aliajele pe bază de cobalt sunt mai ușoare decât aliajele din aur și la fel de rezistente la coroziune. Datorită proprietăților mecanice bune și a rezistenței la coroziune în condiții dificile de mediu, aliajele de tip Co-Cr sunt utilizate adesea pentru fabricarea implanturilor dentare și ortopedice. Superaliajele pe bază de cobalt sunt aliaje cu refractaritate deosebită. Ele conțin Co, Ni și Fe și mici proporții de C, Si, Mn, dar pot conține și Mo, W, Ta, Nb, Ti, B [28-31].

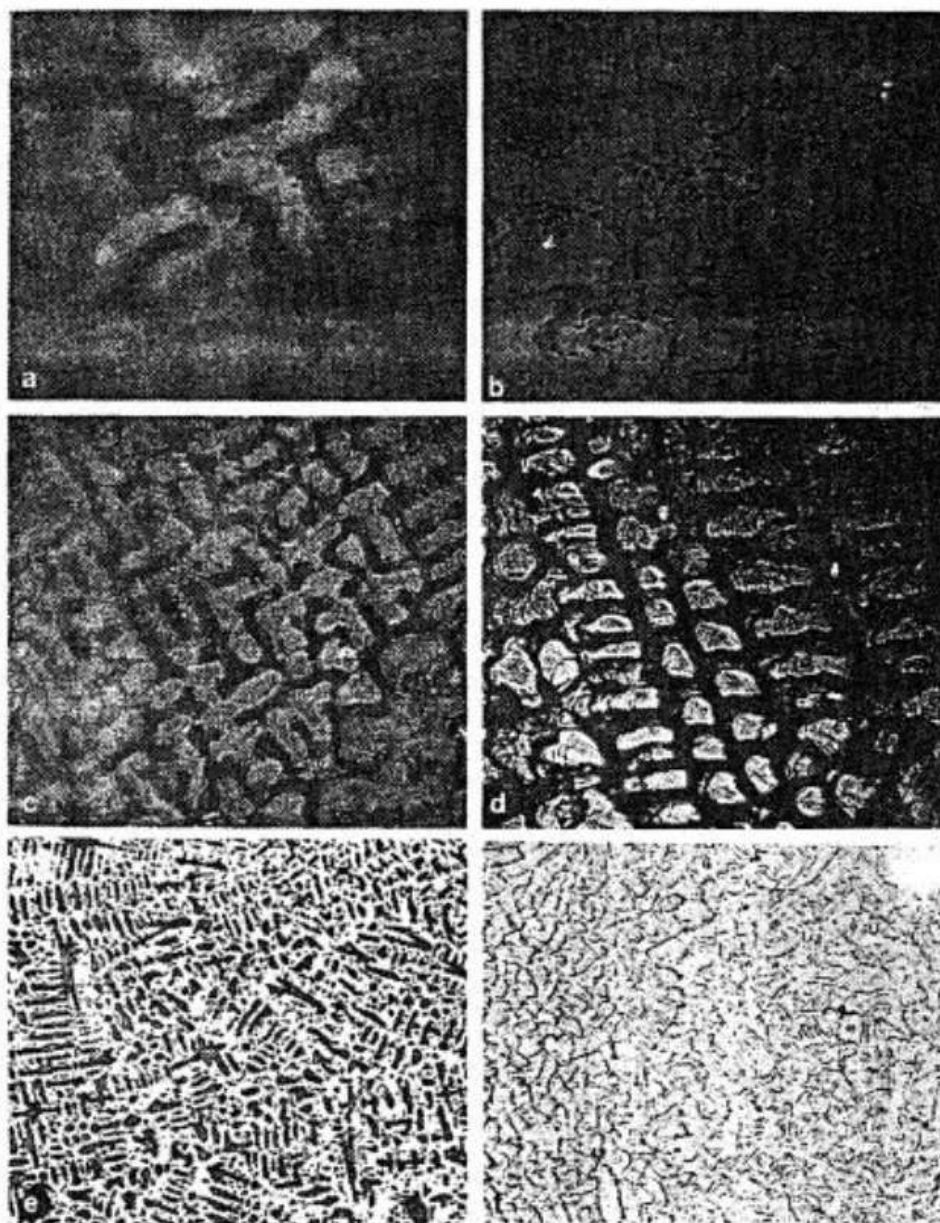


Figura 2.4. Microstructura unor aliaje pentru proteze fixe: a. Ni-Cr cu Be; b. Ni-Cr-Al și Be; c. Ni-Cr-Mo; d. Ni-Cr-Mo; e. Co-Cr; f. Co-Cr [12]

Principalele aliaje de tip Co-Cr utilizate ca biomateriale, prezentate în tabelul 2.9., sunt Haynes-Stellite 21 și 24 (ASTM F 75 și F 90), aliajul forjat Co-Cr-Mo (ASTM F 799), aliajul multifazic MP35N (ASTM F 562). Aliajul Haynes-Stellite 21 se obține prin turnare centrifugală de precizie, aliajul fiind topit la 1350-1450°C și apoi turnat în forme ceramice de forma implantului dorit. Odată ce metalul s-a

solidificat în formă, forma ceramică se sparge și este îndepărtată, procesarea continuându-se în vederea obținerii formei finale a implantului.

Tabelul 2.9. Compozițiile chimice al aliajelor pe bază de cobalt utilizate ca biomateriale

Materialul	Denumirea ASTM	Denumirea comercială	Compoziție (%)	Observații
Co-Cr-Mo	F75	Vitalium Haynes Stellite 21 Protasul-2 Micrograin-Zimaloy	58,9-69,5 Co 27,0-30,0 Cr 5,0-7,0 Mo max 1,0 Mn max 1,0 Si max 1,0 Ni max 0,7 Fe max 0,5 C	-Vitalium este marca înregistrată a firmei Howmedica - Haynes Stellite 21 (HS 21) este marca firmei Cabot Corp. - Protasul 2 este marca firmei Sulzer AG, Elvetia - Zimaloy este marca firmei Zimmer, SUA
Co-Cr-Mo	F799	Co-Cr-Mo forjat Co-Cr-Mo termomecanic FHS	58,0-59,0 Co 26,0-30,0 Cr 5,0-7,0 Mo max 1,0 Mn max 1,0 Si max 1,0 Ni max 1,5 Fe max 0,35 C max 0,5 N	- FHS= rezistență ridicată prin forjare
Co-Cr-W-Ni	F90	Haynes Stellite 25	45,5-56,2 Co 19,0-21,0 Cr 14-16 W 9,0-11,0 Ni max 3,00 Fe 1,00-2,00Mn 0,05-0,15 C max 0,04P max 0,40 Si max 0,03 S	- Haynes Stellite 25 (HS25) este marca firmei Cabot Corp.
Co-Ni-Cr-Mo-Ti	F562	MP 35 N Biophase Protasul-10	29-38,8 Co 33,0-37 Ni 19,0-21,0 Cr 9,0-10,5 Mo max 1,0 Ti max 0,15 Si max 0,010 S max 1,0 Fe max 0, 15 Mn	- MP35 N este marcă a firmei SPS Technologies. - Biophase este marcă a companiei Richards Medical - Protasul 10 este marca companiei Sulzer, AG Elveția

Pentru a fi evitate problemele ce pot apare datorită turnării în cazul aliajului Haynes-Stellite 21, s-au folosit metodele metalurgiei pulberilor pentru a se îmbunătăți proprietățile mecanice ale acestora. La modul general, proprietățile îmbunătățite ale aliajului fabricat prin presare izostatică la cald față de cele din stare turnată.

Conform datelor din literatură, aliajele Co-Cr au o duritate de 300HB, cu 50% mai mare decât cea a aliajelor de aur extradur. Totodată, ele prezintă și o rezistență mare la uzură. Aliajele Co-Cr au o rezistență mare la rupere, la oboseală și la coroziune, dar au o mică alungire la rupere, ceea ce implică riscul unei rupei fragile.

Aliajele Co-Cr prezintă însă probleme legate de slaba adeziune la țesuturile osoase și a reacțiilor alergice pe care le determină cobaltul în organism, uneori chiar și după 15 luni de la extragerea implanturilor constându-se concentrații ridicate de cobalt în sânge și în plasmă.

Un dezavantaj pentru aliajele Co-Cr este modulul lui Young ce prezintă valori ridicate (210-232), influențând astfel în mod negativ bioadeziunea. Astfel, deformațiile elastice ale implantelor și presiunea ridicată de apăsare se transferă asupra osului, fapt ce constituie un neajuns important.

2.3. Aliaje pe bază de titan

Titanul (Figura 2.5) este un element destul de răspândit în scoarța terestră, descoperit în anul 1791 de către William Gregor. Titanul este un element metalic de culoare gri-argintie. Acesta ocupă poziția 22 în sistemul periodic al elementelor, fiind situat în grupa a IV-a secundară (Figura 2.6). Titanul este unul dintre cele mai răspândite elemente

chimice în natură, situându-se pe locul șapte (0,63%) %, după Al (8.8%), Fe (5.1%), Ca (3.6%), Na (2.64%), K (2.6%) și Mg (2.1%)[32-34].

numar atomic	22	greutatea atomica	47.90
punctul de fierbere (K)	3562	numarul de oxidare	4.3
punctul de topire (K)	1943	simbol	Ti
densitatea la 300K (g/cm3)	4.50	configuratie electronica	(Ar)3d ² 4s ²
		nume	Titanium

Figura 2.5. Elementul chimic titan

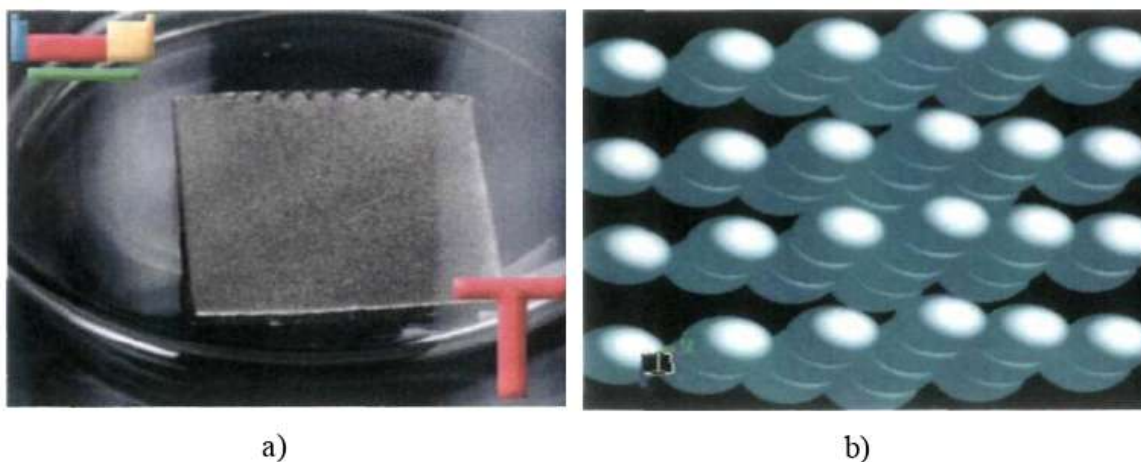


Figura 2.6.a) Titan, b) forma structurii cristaline [33]

Titanul pur are un punct de topire de 1677°C (3051°F) și un punct de fierbere de 3277°C (5931°F).

Proprietățile fizice ale titanului se remarcă mai ales prin raportul favorabil între rezistența mecanică și densitate, punctul de fuziune ridicat, conductivitatea termică scăzută și tensiunea superficială ridicată în stare topită, cu influențe majore în tehnologia la cald a materialului. Principalele proprietăți fizice ale titanului pur sunt prezentate în tabelul 2.10.

Tabelul 2.10. Proprietățile fizice ale titanului

Proprietate	Caracteristică/ Valoare
<i>Culoare în stare compactă</i>	Alb-argintie
<i>Densitate la 25°C (α-Ti)</i>	4,51 g/cm ³
<i>Densitate la 900°C (β-Ti)</i>	4,33 g/cm ³
<i>Temperatura de topire</i>	1668°C
<i>Coeficientul de dilatare termică</i>	9,1x10 ⁻⁶ /K
<i>Caldura specifică la 25°C</i>	0,523 J/g.K
<i>Conductibilitate termică la 25°C</i>	17-22 W/mK
<i>Tensiunea superficială la 1600°C</i>	1,7 N/m
<i>Modul de elasticitate la 25°C</i>	108 GN/m ²
<i>Rezistența la tracțiune</i>	450 MPa înainte de turnare, respectiv 850 MPa, după turnare
<i>Limita de întindere</i>	100-200 N/m ² ; 15-20%
<i>Duritate</i>	160-190 HB, 80-105 HV

Este prezent în majoritatea rocilor vulcanice și în cele sedimentare derivate din ele, precum și în vietăți sau în acumulările naturale de apă.

Datorită reactivității sale crescute, titanul nu apare niciodată în stare pură, găsindu-se sub formă de minereuri:

1. Ilmenit($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)(circa 32% Ti și 37% Fe);
2. Rutil (90-95% TiO_2);
3. Anatas (TiO_2);
4. Brookit (TiO_2);
5. Pseudo-Brookit($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$);
6. Perowskit ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$);
7. Pyrophanit ($\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$);

8. Titanit ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) [12].

Dintre acestea, doar rutilul și ilmenitul (Figura 2.7) au importanță economică, cu toate că găsirea lor în concentrații mari este dificilă. Ilmenitul se întâlnește în roci magmatice, ca gabroul sau dioritul, în filoane de cuarț sau în nisipuri de râu, unde apare în particule rotunde cu diametre de 0,1 – 0,2 mm. Rutilul poate fi întâlnit frecvent și sub forme prismatice în natură, sau sub formă aciculară în masa altor minerale ca de exemplu corindon sau cuarț.



a.



b.

Figura 2.7. Principalele minereuri din care este extras titanul: a. Rutil (TiO_2), b. Ilmenit (FeTiO_3) [12]

În funcție de microstructura fazei aliate, aliajele titanului se pot clasifica în trei tipuri structurale principale: aliaje alfa, aliaje alfa+beta și aliaje beta.

Datorită proprietăților deosebite, titanul este folosit în cele mai variate ramuri industriale. Principalele domenii de utilizări specifice sunt prezentate în tabelul 2.11.

Primele aplicații ale titanului au fost în domeniile aerospațial și militar și abia după câțiva ani a început să fie testat în medicină datorită unei rezistențe foarte mari la rupere prin tracțiune, masa specifică redusă,

o excelentă rezistență la coroziune și capacitatea de a rezista la temperaturi extreme. Astfel, aplicațiile medicale au început întotdeauna cu aliaje deja folosite pentru industrie, care să fie eventual ulterior modificate ușor. Un exemplu concludent este chiar aliajul folosit și la ora actuală, aliajul Ti6Al4V.

Tabelul 2.11. Aplicații ale titanului și a aliajelor sale

Domeniu de utilizare	Utilizări specifice
Industria aerospațială	- cadre și panouri de fuselaj, structuri de rezistență, dispozitive de frânare, suporturi de montare a motoarelor, pereți de foc etc; - reactoare, discuri și palete de compresor, lagăre, conducte de aer fierbinte; - carcase de motoare la rachete, rezervoare de combustibil;
Industria chimică	- rezervoare de depozitare, pompe, agitatoare, coloane, malaxoare, supape, reactoare presurizate, filtre, conducte, schimbătoare de căldură;
Industria energetică	- condensatoare, sisteme de răcire, conducte, palete de turbină, containere pentru deșeuri nucleare, schimbătoare de căldură;
Industria de construcții navale	- schimbătoare de căldură, condensatoare, conducte și instalații, pompe, componente radar, submarine (Rusia), valve tip bilă pentru submarine (S.U.A.);
Aplicații biomedicale	- articulații artificiale (coxo-femorale, genunchi, scapulohumerale) trusă de osteosinteză, valvule cardiace, dispozitive pace-maker, instrumentar, proteze, implante, aparate auditive, separatoare centrifugale de mare viteză, pompe de insulină etc;
Foraje la adâncime	- conducte și instalații, articulații puternic solícitate, cabluri;
Industria construcțiilor de automobile	- supape, arcuri de supape, bare de torsiune, subansamble de suspensie, amortizoare, fuzete, eșapamente, articulații cu nucă;
Industria alimentară	- rezervoare, schimbătoare de căldură, componente pentru mașini de împachetat;
Industria hârtiei	- turnuri de albire, conducte și instalații, pompe;
Construcții	- armături, dispozitive de protecție catodică;
Industria bunurilor de larg consum	- ceasuri, bijuterii, rame de ochelari, cadre de bicicletă, echipament pentru cățărări (camproane pentru gheață, cârlige, carabine etc.), potcoave, arme de tir, clopote, căști de protecție, veste antiglonț, foarfeci, stilouri etc;
Transporturi	- material rulant pentru trenuri de mare viteză.

Titanul și aliajele sale sunt produse într-o gamă cât mai variată de forme, ilustrându-se și în figura 2.8.



a.



b.



c.



d.



e.

Figura 2.8. Diferite forme de producere a titanului și a aliajelor acestuia: a. bandă, b. bară, c.sârmă, d. tablă, e. țeavă [33]

Pentru îmbunătățirea proprietăților aliajelor de titan pot fi folosite mai multe tratamente de suprafață, în funcție de aplicație și proprietățile

dorite. Aceste tratamente pot fi clasificate astfel: depunere fizică din vapori (PVD), implantare ionică, pulverizare în plasmă, nitrurare în plasmă, nitrurare gazoasă, nitrurare lichidă, nitrurare ionică, nitrurare cu laser, carburare și borurare cu laser, placare.

Proprietățile mecanice ale titanului sunt determinate de gradul de puritate, care depinde fundamental de condițiile tehnologice de obținere și prelucrare. Prezența impurităților în cantități determinate crește duritatea și rezistența în detrimentul plasticității. Prezența impurităților este determinată și de afinitatea crescută a titanului pentru O, N, C, și H, la temperaturi înalte [34-37].

Principalele elemente impurificatoare în titan sunt: O, N, C, H, Fe, Si. Uneori, deși concentrațiile unor elemente impurificatoare (impurități) inevitabile sunt foarte mici, acestea sunt considerate și utilizate ca elemente de aliere pentru îmbunătățirea unor proprietăți, controlându-se riguros conținutul lor în aliaje. De exemplu, oxigenul în titan produce o creștere importantă a rezistenței mecanice, iar diferitele elemente de aliere și impurități care se dizolvă în titanul solid pot forma soluții solide substituționale, interstițiale sau ambistițiale.

Titanul se comercializează în medică sub formă de patru grade de puritate, diferențiate prin numărul și concentrația de impurități. Gradele de puritate ale titanului “comercial pur” sunt prezentate în tabelul 2.12.

Tabelul 2.12. Gradele de puritate ale titanului “comercial pur”, conform normelor DIN și ASTM [38-40]

Tip	N _{max}	Fe _{max}	O _{max}	C _{max}	H _{max}	Ti
Grad 1	0,03	0,20	0,18	0,10	0,015	restul
Grad 2	0,03	0,30	0,25	0,10	0,015	restul
Grad 3	0,05	0,30	0,35	0,10	0,015	restul
Grad 4	0,05	0,50	0,40	0,10	0,015	restul

Titanul cu grad de puritate 1 și 2 este folosit în stomatologie, la realizarea protezelor fixe, în timp ce titanul de grad 4 se folosește la confecționarea protezelor scheletizate. Pentru folosirea largă a titanului ca biomaterial în corpul uman se recomandă adăugarea de elemente biocompatibile ca Mo, Zr, Ta, Nb, Si, Al, V etc..

În ciuda măsurilor corespunzătoare, prelucrarea titanului prin topire/turnare expune topitura acțiunii unei anumite cantități de impurități ce influențează proprietățile mecanice, proprietăți care sunt evidențiate în tabelul 2.13.

Tabelul 2.13. Proprietățile mecanice ale titanului de diferite grade în comparație cu titanul turnat

Tip Ti	Rezistența la tracțiune (MPa)	Limita de întindere (MPa)	Duritate Vickers HV 10
Ti grad 1	290-410	180	126
Ti grad 2	390-540	250	158
Ti grad 3	460-590	320	179
Ti grad 4	540-740	390	211

Proprietățile chimice ale titanului prezintă un interes deosebit, întrucât explică particularitățile tehnologice ale materialului și comportamentul special al acestuia în mediile biologice.

Principalele proprietăți chimice sunt:

- potențial de reducere: -1,63 V;
- structură cristalină: hexagonal compactă până la 822,5°C și cubică centrată după 823°C;
- numărul izotopilor naturali: 5;
- masa atomică: 47,88 g/mol;
- configurația electronică: (Ar)3d²4s²;
- electronegativitatea: 1,5;

- raza atomică 147 pm.

Titanul se găsește în grupa a IV-a secundară, cu o configurație electronică periferică $3d^2 4s^2$ și stările de oxidare IV (stabilă), II și III (cu caracter reducător), în seria electrochimică a metalelor fiind situate între Mg și Be.

Rezistența la coroziune este o caracteristică esențială a titanului, ea datorându-se peliculei subțiri, etanșe și extrem de stabile de dioxid de titan, care se formează în câteva secunde la contactul cu mediul înconjurător. Astfel, datorită rezistenței la coroziune foarte bună, titanul este utilizat în medicină. Rezistă în apă, acizi sau soluții de săruri, având un comportament comparabil cu cel al platinei în cazul coroziunii chimice. Prezintă unele probleme în contact cu ionul ClO_3^- și nu poate fi încălzit în contact cu halogenuri la temperaturi peste 550°C , datorită așa numitei „coroziuni a sării”.

Titanul este un material alotropic, prezentându-se sub forme diferite având proprietăți diferite: până la temperatura 882°C , având o structură hexagonal compactă αTi și peste 882°C , βTi , având o structură cubică centrată [41-46].

În general, elementele de aliere sunt introduse într-un element (metal) de bază pentru a obține o structură fazică și o microstructură care să poate fi modificate prin anumite transformări structurale (mai ales transformări de fază), realizate prin diferite tratamente, astfel încât să se obțină anumite proprietăți cerute de utilizarea rațională și eficientă a aliajelor în construcția unor dispozitive.

În titan, principalele elemente de aliere sunt: Al, Mo, V, Mn, Sn, Nb, Cr, Zr, Cu, W, Ta, Fe, Si. Pentru ca prin aliere să se obțină rezultatele scontate, metalul de bază trebuie supus în prealabil unor operații de

purificare, de micșorare a concentrațiilor elementelor impurificatoare, și să se obțină astfel anumite proprietăți cerute de utilizarea rațională și eficientă a acestora.

Prin adăugarea de elemente de aliere îi conferă titanului un larg domeniu de proprietăți prin microstructură și proprietăți diferite. Astfel, elementele de aliere se împart în trei categorii:

- stabilizatoare α : C, N₂, O₂, Al;
- stabilizatoare β : V, Nb, Mo, Ta, Fe, Mn, Cr, Co, W, Ni, Cu, Si, H₂;
- elemente neutre: Zr, Sn, Hf, Ge, Th.

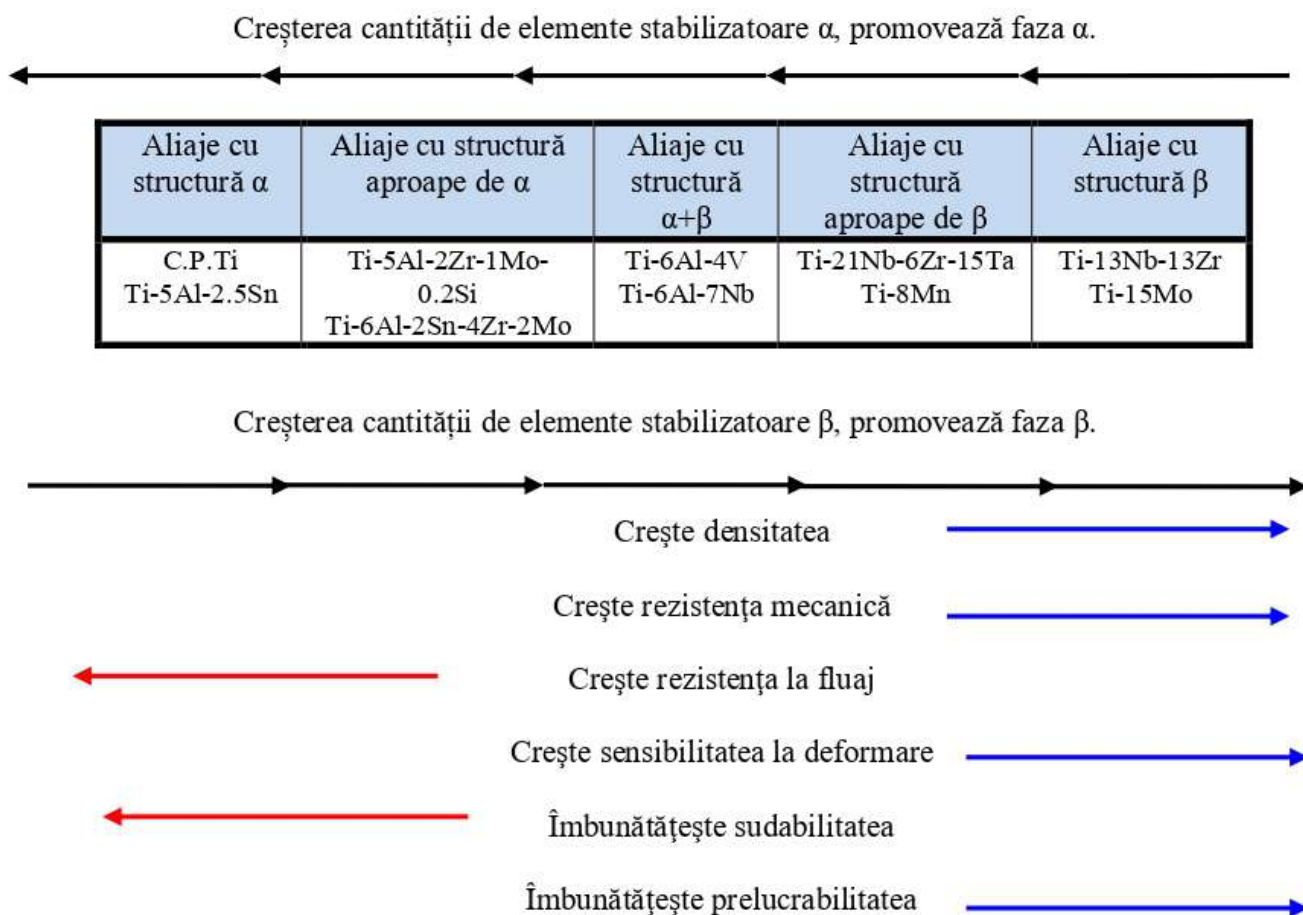


Figura 2.9. Efectul elementelor de aliere asupra structurii și proprietăților titanului și clasificare aliajelor de titan [40]

Microstructura precum și proprietățile aliajelor de titan diferă în funcție de cantitatea de elemente stabilizatoare α sau β adăugate în aliajele de titan. Acestea se clasifică în trei mari categorii principale (Figura 2.9): aliaje cu structură α , aliaje cu structură β și aliaje cu structură $\alpha+\beta$, respectiv două categorii derivate cvasi- α (care conțin și puțină fază β) și cvasi- β (care conțin și puțină fază α).

În tabelul 2.14 sunt prezentate principalele date comparative privind caracteristici mecanice, rezistență la coroziune și caracteristici tehnologice ale aliajelor cu structură predominant α , $\alpha+\beta$, precum β .

Tabelul 2.14. Proprietățile aliajelor α , $\alpha + \beta$, β

<i>Proprietăți</i>	<i>α</i>	<i>$\alpha + \beta$</i>	<i>β</i>
<i>Densitate</i>	+	+	-
<i>Rezistență</i>	-	+	+
<i>Ductilitate</i>	-/+	+	+/-
<i>Tenacitate la rupere</i>	+	-/+	+/-
<i>Rezistență la fluaj</i>	+	+/-	-
<i>Comportament la coroziune</i>	++	+	+/-
<i>Comportament la oxidare</i>	++	+/-	-
<i>Sudabilitate</i>	+	+/-	-
<i>Deformare plastică la rece</i>	--	-	-/+

Se poate observa, că aliajele $\alpha + \beta$ posedă caracteristici satisfăcătoare având în special proprietăți mecanice superioare. Se poate observa rezistența sporită a aliajelor α , atât la coroziune, cât și la oxidare. Pe de altă parte, aliajele de tip β datorită elementelor stabilizatoare Mo, Ta și Nb conduc la creșterea rezistenței mecanice, un aspect important în utilizarea pe termen lung a biomaterialelor în domeniul medical.

În figura 2.10 sunt prezentate efectele elementelor de aliere asupra diagramelor de echilibru ale titanului:

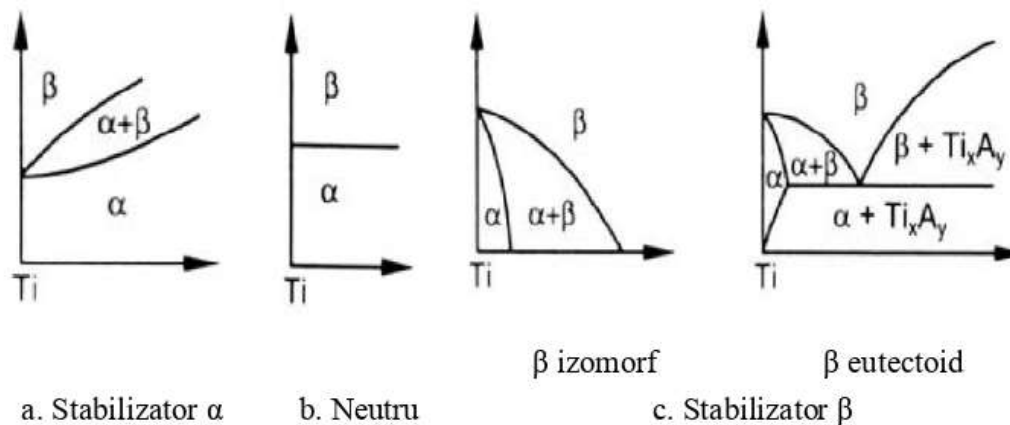


Figura 2.10. Fazele diagramei de echilibru a titanului

Titanul suportă diferite etape în traseul tehnologic din starea de minereu până la piesele finite, pentru utilizarea în diferite domenii ale medicinei. Astfel se disting etapele din figura 2.11:

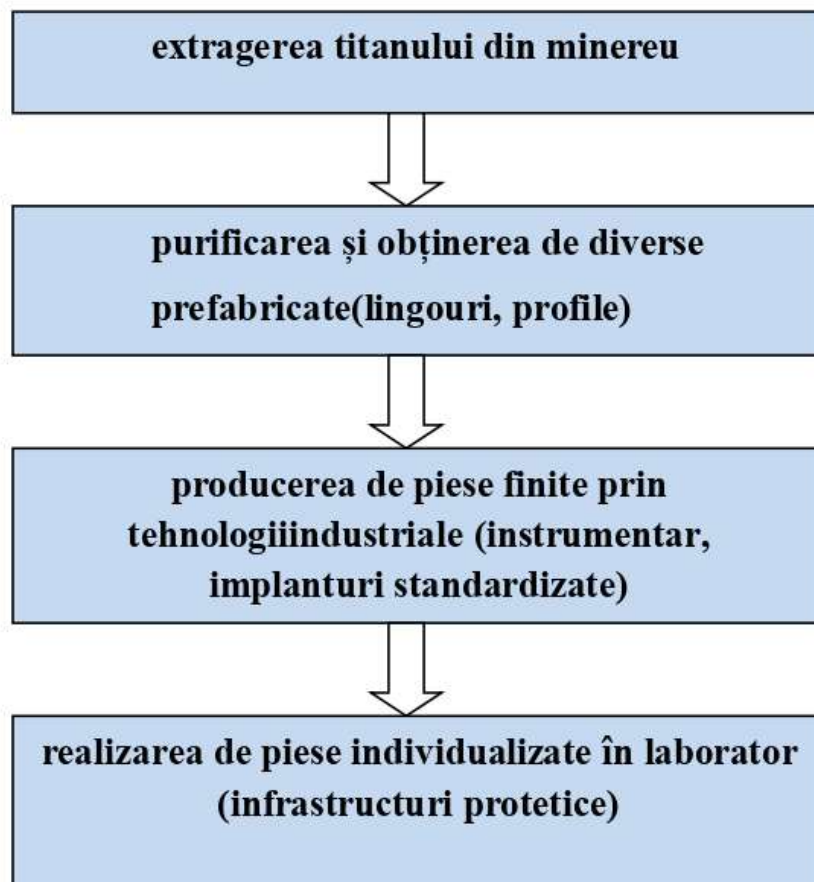


Figura 2.11. Etapele tehnologice ale titanului

Procesele necesare pentru a extrage titanul din minereurile sale variate sunt laborioase și costisitoare; nu este posibilă reducerea în maniera normală, prin încălzirea în prezența carbonului, căci asta ar produce carbură de titan.

Tehnologia elaborării titanului este scumpă deoarece:

- ❖ titanul este puternic legat chimic în compuși existenți ca minerale;
- ❖ titanul reacționează puternic cu multe elemente chimice;
- ❖ titanul absoarbe gaze;
- ❖ elementele magneziu și sodiu utilizate la reducerea metalotermică a TiCl_4 sunt scumpe;
- ❖ purificarea TiCl_4 este foarte scumpă;
- ❖ obținerea titanului de înaltă puritate prin electroliză sau prin metoda iodurii este scumpă.

Titanul metalic pur (99,9%) a fost pentru prima dată preparat în 1910 de Matthew A. Hunter prin încălzirea de TiCl_4 cu sodiul într-o capsulă de oțel la 700–800°C prin procesul Hunter.

Titanul de puritate înaltă a fost fabricat în cantități mici când Anton Eduard van Arkel și Jan Hendrik de Boer au descoperit procesul barei de cristal, în 1925, prin reacția cu iodul și descompunerea vaporilor formați deasupra unui filament fierbinte în metal pur (Figura 2.12).



Figura 2.12. O bară de cristal de titan produsă prin reacție cu iodul [12]

Titanul metalic poate fi obținut și prin procedee electrochimice, prin electroliza următoarelor sisteme: oxizi de titan, halogenuri de titan și fluortitanat de potasiu. Titanul obținut prin astfel de procedee tehnologice este sub formă de materie solidă poroasă [3].

Indiferent de metoda de topire/turnare, materialul refractar utilizat în tehnologia acestui material trebuie să prezinte anumite proprietăți. Dacă apare o reacție (reducere etc.), elementele implicate nu trebuie să afecteze proprietățile metalului; dar trebuie să aibă o rezistență suficientă la șocuri termice, pentru a rezista la utilizări repetate, precum și la solicitările datorate gradientului de temperatură la încălzire; să nu fie afectat de aer sau vapori de apă la temperatura ambiantă; să nu fie toxic; să fie corespunzător din punct de vedere al disponibilității, durabilității și prețului de cost [40-43].

Datorită proprietăților specifice ale titanului și aliajelor sale, precum temperatura ridicată de topire și creșterea bruscă a activității chimice cu temperatura, acestea se elaborează prin următoarele procedee tehnologice:

- elaborarea în cuptoare electrice prin inducție;
- elaborarea în cuptoare cu arc, în atmosferă inertă sau în vid, cu electrod consumabil sau neconsumabil;
- elaborarea în cuptoare cu plasmă, în vid înaintat sau în vid redus;
- elaborarea în cuptoare cu fascicul de electroni în vid.

Procedeul de elaborare prin topire/retopire în vid cu arc electric (*Vacuum Arc Remelting*) este primul procedeu folosit pentru elaborarea titanului, atât cronologic, cât și ca utilizare. De asemenea, utilizat este și procedeul de elaborare în cuptoare cu fascicul de electroni în vid.

În tabelul 2.15 sunt prezentate câteva avantaje și dezavantaje ale procedurii de topire/retopire a cuptorului cu arc electric în vid și cuptorului cu fascicul de electroni în vid.

Problemele elaborării și turnării produselor din materiale cu baza titan sunt determinate de: controlul compoziției chimice, omogenitatea chimică și structurală a produsului brut și structura chimică a acestuia [44-46].

Tabelul 2.15. Comparație între topirea cu fascicul de electroni, respectiv cu arc, în vid pentru elaborarea aliajelor de titan

<i>Topirea cu arc</i>		<i>Topirea cu fascicul de electroni</i>	
<i>Avantaje</i>	<i>Dezavantaje</i>	<i>Avantaje</i>	<i>Dezavantaje</i>
Contaminare foarte redusă	Rafinare limitată	Preparare puțin costisitoare a încărcăturii	Aliere limitată
Posibilități extinse de aliere	Preparare costisitoare a încărcăturii	Eliminarea incluziunilor de mare densitate	Pierderi de material prin evaporare și împrăscare
Lingouri de mari dimensiuni	Lingouri numai cu secțiuni transversale circulare	Lingouri cu secțiuni transversale de forme diferite	Cost foarte ridicat al instalațiilor
Consum scăzut de energie		Productivitate ridicată	Cost foarte ridicat al instalațiilor
Topire eficientă economic		Consum scăzut de energie	

În afară de aliajul cu memoria formei Ti-Ni și de aliajul devenit de acum “clasic” Ti6Al4V, (având compoziția chimică următoare: 88,3-90,8 %Ti; 5,5-6,5 %Al; 3,5-4,5 %V; max 0,08 %C; 0,0125 %H; max 0,25 %Fe; max.0,05 %N; max 0,13 %O) se mai folosesc la fabricarea implanturilor chirurgicale și alte aliaje, cum ar fi: Ti-Nb, Ti-Ta, Ti-Zr-Nb, Ti-Sn-Nb, care datorită costului ridicat se folosesc mai puțin, sau Ti5Al2,05Fe, studiat îndeosebi în Europa și care are avantajul de a

elimina elementele scumpe (V, Nb etc.), dar are proprietăți puțin mai scăzute decât celelalte aliaje de titan.

Aliajele Ni-Ti, de tip *Nitinol*, fac parte din categoria aliajelor cu memoria formei și li se preconizează o utilizare pe scară largă pentru execuția diferitelor dispozitive medicale, de la ustensile chirurgicale la implanturi permanente, precum: cleme pentru anevrisme intracraniene, filtre pentru vena cavă, mușchi artificiali contractili pentru inima artificială, implanturi ortopedice [47-48].

Cele mai multe dintre aplicațiile recente ale NiTi sunt destinate găsirii unor soluții în domeniul cardiovascular. Primul dispozitiv vascular din NiTi a fost în 1977 pentru tratarea embolismului pulmonar. Nitinolul este utilizat și în urologie pentru tratarea prostatei. Primele încercări de a studia utilizarea NiTi ca potențial material pentru implanturi au fost făcute de către Jonhson și Alicandri la sfârșitul anilor 1960. De atunci s-au făcut mai multe studii cu privire la comportarea implanturilor executate din acest aliaj. În 1981 s-a utilizat clinic pentru prima dată un implant executat din nitinol.

Cele mai cunoscute aplicații medicale ale nitinolului sunt filtrul Simon și ancorele de sutură osoasă Mitek. Filtrul Simon SNF e un instrument de forma unei umbrelor dispusă prin memoria formei de a prinde cheagurile de sânge din cava venei. SNF s-a dezvoltat prin anii 1970 și de atunci a fost folosit cu succes la sute de pacienți. Ancorele de sutură Mitek au revoluționat domeniul de chirurgie ortopedică furnizând o atașare sigură, stabilă pentru tendoane, ligamente și alte țesuturi moi la os. Constând din titan sau având în compoziție NiTi cu două sau mai multe arcuri de fire NiTi, ancora Mitek e introdusă printr-o mică incizie în golul

făcut în os. Un alt exemplu de dispozitiv medical care poate beneficia de avantajele conferite de nitinol este articulația artificială a gleznei.

Utilizarea nitinolului în aplicații medicale unice se datorează biocompatibilității, o rezistență mare la coroziune și o citocompatibilitate foarte bună. Trebuie precizat că nichelul din nitinol este legat chimic cu titanul într-o legătură intermetalică puternică, așa că riscul unor reacții nedorite la nichel este extrem de scăzută.

În domeniul medical sunt utilizate sistemele Ti-Al-Mo, Ti-Al-Cr, Ti-Al-V, Ti-Al-Cr-Mo, cu o biocompatibilitate excelentă în contact cu țesuturile vii. Pentru confecționarea implanturilor dentare este utilizat titanul nealiat grad 4JSO 5832/11. Avantajele utilizării titanului în implantologie rezidă în rezistență, proces tehnologic fiabil de obținere, prelucrare ușoară prin mijloace convenționale și neconvenționale, preț acceptabil.

Un aspect esențial este reprezentat de faptul că se acoperă cu un strat subțire de oxid care împiedică coroziunea și permite osteointegrarea (fenomen de pasivare), îi conferă o compatibilitate bună, fiind bine tolerat de țesuturile moi și osoase.

Bibliografie

- [1] Lipșa, C., Lipșa, D.S., Biomateriale-Curs pentru anul I, Iași, 2009.
- [2] Popa, C., Căndea, V., Șimon, V., Lucaciu, D., Rotaru, O., Știința biomaterialelor, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [3] Chelariu R., Bujoreanu, Gh., Roman, C., Materiale metalice biocompatibile cu baza titan, Ed. Politehniun, Iași, 2006.
- [4] Bunea, D., Nocivin, A., Materiale biocompatibile, Ed. si Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.

- [5] Antoniac I., Biomateriale metalice utilizate la executia componentelor endoprotezelor totale de sold, Editura Printech, Bucuresti, 2007.
- [6] Mihăilescu, C., Mihăilescu, A., Georgescu, N., Biomateriale de uz chirurgical, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
- [7] Vermeșan H., Cercetari privind comportarea la coroziune a otelurilor inoxidabile supuse deformarii plastice si nitrurarii ionice - teza de doctorat, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, 1998.
- [8] American society for Testing and Materials, F139-86, p.61, 1998.
- [9] ***<http://wasfoiesc.com>
- [10] ***www.dsi.ro
- [11] Minciună, M.G., Contribuții privind îmbunătățirea proprietăților aliajelor de cobalt utilizate în aplicații medicale-Teză de doctorat, Iași, 2014.
- [12] *** <http://ro.wikipedia.org>
- [13] *** <http://www.straumann.implantdivision.ro>
- [14] *** <http://www.newagepublishers.com>
- [15] Dobrescu, M., Dumitrescu, C., Vasilescu, M., Titan și aliaje de titan, Ed. Printech, București, 2000.
- [16] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. Mater. Sci., vol. 54, p. 397-425, 2009.
- [17] Bălțatu, M.S., Vizureanu, P., Țierean, M.H., Minciună, M.G., Achîței, D.C., Ti-Mo Alloys used in medical applications, Advanced Materials Research, vol. 1128, p. 105-111, 2015.
- [18] *** <http://www.academia-dental.de/course-content/removable-denture>
- [19] ***<http://imgarcade.com/1/titanium-joint-replacement>

- [20] *** <http://www.orthopaedic-implants.com>
- [21] Voicu, A., Studiul biocompatibilității implantelor chirurgicale din aliaje de titan în organismul uman-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2003.
- [22] Wang, K., The use of titanium for medical applications in the USA, Mater. Sci. Eng. A, vol. 223, p. 134-137, 1996.
- [23] Pincovski, E., Florea, C.M., Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie, Ed. Printech, București, 1997.
- [24] Davis, J.R., Handbook of materials for medical devices, ASM International, United States of America, 2003.
- [25] Dumitrașcu, N., Biomateriale și biocompatibilitate, Ed. Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2007.
- [26] Bombac, D., M. Brojan, M., Fajfar, P., Kosel, F., Turk, R., Review of materials in medical applications, Materials and Geoenvironment, vol.54(4), p. 471-499, 2007.
- [27] Elias, C.N., Lima, J.H.C., Valiev, R., Meyers, M.A., (2008) Biomedical applications of titanium and its alloys, Biological Materials Science, p. 46 – 49, 2008.
- [28] Cumpătă, C. N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.
- [29] Lütjering G., Williams J.C., Titanium-Second Edition, Springer Science + Business Media, Germany, 2000.
- [30] Cotesu S.L., Jicmon G., Aspecte ecologice ale utilizării titanului și aliajelor sale pe scară largă, Simpozionul național “Impactul acquis-ului comunitar de mediu asupra tehnologiilor și echipamentelor, Constanța, 2008 .
- [31] *** <http://bswmetals.ro>

- [32] Bistriceanu, I.L., Cercetări asupra dezvoltării aplicațiilor zirconului în medicina dentară-teză de doctorat, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi”, Iași, 2001.
- [33] *** <http://www.supraalloys.com>
- [34] Țuculescu, S.U., Bratu, E., Lakatos, S., (2001) Titanul în stomatologie, Ed. Signata, Timișoara.
- [35] Pop, G.T., Biomateriale și componente protetice metalice, Ed. Tehnopress, Iași, 2004.
- [36] Roșu, R.A., Metode de obținere și de prelucrarea biomaterialelor pentru proteze umane-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2008.
- [37] Rusu, L., Implante chirurgicale. Studii și cercetări în vederea omologării-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2006.
- [38] *** ASM Handbook, Metallography and Microstructure, vol.9, p. 2157-2208.
- [39] *** ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, vol.3, p. 254.
- [40] Leyens C., Peters M., Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications, Ed. Wiley-VCH, p. 423-431, 2003.
- [41] Van Arkel, A.E., Preparation of pure titanium, zirconium, hafnium, and thorium metal, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol.148, p.345 – 50, 1925.
- [42] Krebs, R.E., The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide (a doua ediție). Westport, Connecticut: Greenwood Press, 2006.

- [43] Demian, C., Cercetări privind comportarea materialelor destinate implantării osoase conform normelor europene de calitate-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2007.
- [44] Bărbîntă, A.C., Îmbunătățirea proprietăților aliajelor de Ti-Nb-Zr-Ta utilizate la fabricarea protezelor ortopedice-teză de doctorat, Iași, 2013.
- [45] Miculescu, F., Tehnici de analiză și control a biomaterialelor, Ed. Printech, București, 2009.
- [46] Visokay, M.R., Kuwabara, M., Hayashi, H., Microstructural analysis of Co/alloy/Cr multilayer thin-film media by transmission electron microscopy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 126 (1–3), p. 131-135, 1993.
- [47] Gordin, D.M., Gloriant, T., Nemtoi, Gh., Chelariu, R., Aelenei, N., Guillou, A., Ansel, D., Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial, *Materials Letters* vol. 59, p. 2936 – 2941, 2005.
- [48] Kumar, S., Narayanan, T.S.N.S., Electrochemical characterization of Ti alloy in Ringer’s solution for implant application, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, p. 699–703, 2009.

3

Biomateriale ceramice

Materialele ceramice sunt substanțe anorganice care pot fi simple elemente nemetalice (C, S, B) sau compuși definiți de tip M_xN_y formați dintr-un metal și un nemetal din jumătatea dreaptă a tabelului periodic al elementelor (O, F, Cl, S, C, N).

Din punct de vedere structural, materialele ceramice pot fi:

- cristaline, având structură cristalină;
- amorse rigide, respectiv în stare sticloasă sau vitroasă.

Ceramicele cristaline pot fi compuși binari, de tip AB, AB_2 și A_2B_3 (A-metal, B-nemetal) sau ternari, de tip AB_2C_4 și $A_xB_yC_z$ (A,B-metal, C-nemetal).

Sticlele ceramice sunt obținute prin topirea materialelor ceramice și răcirea lentă ulterioară, în cursul căreia topitura (lichidul) suferă tranziția vitroasă la solide amorse sau mixte (amorfo-cristaline) dure, rigide [1-3].

Explicația interesului acordat materialelor ceramice în vederea utilizării lor ca biomateriale constă în similitudinea dintre elementele constitutive ale ceramicilor și celor din care este formată matricea osoasă. Unele materiale cu structura sticloasă (amorfa), prezintă o dizolvare lentă la suprafață, ceea ce favorizează dezvoltarea de legături de aderare la suprafața osului. Alte compoziții creează posibilitatea de a realiza un os

sintetic sau chiar o formă biodegradabilă de material pentru înlocuirea osului, materialul dizolvându-se practic prin mecanisme convenționale de degradare a osului. De asemenea este probabil ca produși din degradare să poată fi convertiți de celulele osului în matrice osoasă vie, pe această cale implantul fiind transformat complet într-o structură biologică vie.

Materialele ceramice sunt în general dure. De exemplu, se menționează faptul că alumina (Al_2O_3) are duritate 9, cuarțul (SiO_2) are duritate 8, iar hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$) are duritate 5. Valorile sunt conform scării lui Mohs, pe care se măsoară duritatea de la 1=duritatea diamantului la 10=duritatea talcului). Comparativ cu biomaterialele metalice sau polimerice, biomaterialele ceramice sunt mai greu deformabile plastic, datorită legăturii interatomice de tip ionic.

Materialele ceramice prezintă o sensibilitate mare la creștături sau microfisuri, prin propagarea acestora ajungându-se în final la ruperi fragile. În scopul îmbunătățirii caracteristicilor mecanice și refractarității materialelor ceramice convenționale, au fost concepute și fabricate așa-numitele ceramice cristaline speciale (oxizi, carburi, nitruri sau boruri cu puncte de topire ridicate). Acestea se fabrică prin tehnologia specifică metalurgiei pulberilor, respectându-se următoarele etape:

- obținerea materialelor ceramice sub formă de pulbere fină (pudră) de mare puritate;
- obținerea produselor dorite, prin presarea pulberii;
- consolidarea particulelor pulberii prin auto-sinterizare (fără liant) la temperaturi ridicate, cu eliminarea completă a porilor și obținerea produsului final complet compactizat [4-6].

Exemple de astfel de materiale, precum și punctele de topire ale acestora sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabel 3.1. Materiale ceramice obținute prin metalurgia pulberilor și punctele lor de topire

Material		Temperatura de topire (°C)
Ceramice oxidice speciale	SiO ₂	1710
	Al ₂ O ₃	2050
	ZrO ₂	2675
Carburi interstițiale	VC	2560
	TiC	3140
	ZrC	3530
	TaC	3880
Nitruri interstițiale	TiN	2900
	ZrN	2980
	Si ₃ N ₄	1900
Boruri ceramice	TiB ₂	2900
	ZrB ₂	3000

În funcție de diversele reacții biologice care se stabilesc în organism, biomaterialele ceramice se subdivid în următoarele clase principale: cvasi-inerte, inerte poroase, bioactive și bioresorbabile.

În clasa ceramicelor cvasi-inerte sunt cuprinse materiale precum alumina, porțelanul, carbonul (în diferite forme: LTI-*Low Temperature Isotrope*, ULTI-*Ultra Low Temperature Isotrope* și carbonul vitros), care își găsesc aplicații în protezele ortopedice, dentare și cardiovasculare. Aceste materiale, biologic inactive și netoxice, sunt caracterizate de o extrem de scăzută viteză de dizolvare în corpul uman (viteza aproape nulă). Producții de degradare ai materialelor de acest tip implantate apar numai după expuneri lungi în mediul fiziologic și sunt metabolizați cu ușurință prin mecanismele naturale de reglare a metabolismului corpului omenesc.

Alumina este folosită, atât la realizarea componentelor protezelor articulare endoosoase, cât și a implanturilor dentare, deoarece prezintă o rezistență excelentă la coroziune, o bună biocompatibilitate și o rezistență mare la uzură.

Proprietățile mecanice ale aluminei (Al_2O_3) policristaline sunt dependente de mărimea de grăunte. Alumina cu o mărime a grăuntelui de 4 μm și 99,7% puritate manifestând o bună rezistență la îndoire și excelentă rezistență la compresiune. O creștere în medie a mărimii grăuntelui la $>7\mu\text{m}$ poate scădea proprietățile mecanice cu până la 20%.

Alumina este folosită în urgențe ortopedice de mai bine de 20 de ani, datorită în principal a doi factori:

- are o excelentă biocompatibilitate și este alcătuită din formații de capsule foarte subțiri, care permit fixări necementate ale protezelor;
- coeficientul de fricțiune și ritmul de uzare este excepțional de mic.

Din 1970 a început utilizarea protezelor în care capul femural era realizat din material ceramic cu un conținut ridicat de alumină. Capul femural era legat de corpul osului cu rășină epoxidică și cu un ac de oțel inoxidabil. Utilizarea structurii ceramică - ceramică a redus la minim formarea compușilor de uzură și a permis eliminarea cimentului acrilic pentru capul femural. Alte aplicații clinice ale aluminei includ proteze articulare, dispozitive de fixare osoasă, implanturi dentare și reconstrucții maxilofaciale, keratoproteze.

Zirconia este un biomaterial ceramic pe bază de zirconiu întărit printr-un procedeu de fabricație termică și fizică. Rezistența sa a fost accentuată, în special printr-o tehnică de aranjare regulată a cristalelor, având ca liant materiale corespunzătoare. Perfect biocompatibil și dotat cu calități fizice excelente, zirconiu este bine adaptat pentru aplicațiile biomedicale. Aspectul său strălucitor și culoarea sa apropiată de cea a fildeșului îl fac un material de referință pentru joncțiunea epitelială. Exigențele calitative și necesitatea de a dispune de un material care să poată suporta sarcinile la care este supus, impun tratamente speciale [7-9].

Prođușii cristalini sunt transformați în pulbere prin sfărâmare și comprimați prin procedee izostatice la temperaturi înalte, care ajung până în jurul valorii de 2000°C. Prin presare izostatică este posibilă combinarea materialelor a căror fuziune nu se poate realiza. În instalațiile de presare izostatică, combinația presiune-căldură induce un proces de eliminare a porozității, obținându-se astfel, simultan, o densitate maximă și o ameliorare a rezistenței dinamice până la 100%. Lichefierea materiei asigură omogenitatea. După răcire și uscare, pulberea pură de zirconiu, de granulații diferite este folosită pentru presarea în tipare la temperatură înaltă, obținând în acest mod implantate omogene, cu o precizie dimensională perfectă.

Carbonul izotrop depus la temperatură joasă (LTI), obținut prin piroliza hidrocarburilor, este biocompatibil, rezistent la oboseală și uzură. Aceste proprietăți îl recomandă pentru a fi utilizat la realizarea de valve cardiace, implanturi dentare și unele componente ale protezelor articulare. Un interes particular este manifestat de utilizarea carbonului LTI, sub formă de electrozi, pentru stimulii urechii sau pentru ochiul artificial. Carbonul ULTI este un film subțire și impermeabil care se obține prin depunere sub vid: este deci un material optim pentru acoperirea lipiturilor de vase sanguine, valve cardiace, dispozitive cutanate, implanturi periostale. Alte forme de carbon (sticlos, fibre) sunt utilizate curent în tehnologia dentară și ortopedică .

Potențialul avantaj oferit de implantate realizate din biomateriale ceramice poroase este stabilitatea mecanică la răsucirea interfeței, aceasta realizându-se prin creșterea țesutului în porii ceramici ai implanturilor. Când mărimea porilor crește la 100μm, oasele se dezvoltă între suprafețele apropiate canalelor poroase interconectate, mențin

vascularizarea și temperatura de viabilitate. În acest mod, implantul servește ca o structură tranzitorie sau schelet pentru formația osoasă.

Biomaterialele ceramice resorbabile sunt destinate a avea o degradare treptată, până la sfârșitul perioadei de timp necesare vindecării și sunt înlocuite cu baze de fibre naturale, foarte subțiri sau inexistente ca grosime față de interfață.

Aceste materiale sunt biomateriale care realizează o legătură temporară sau o umplere a unui spațiu foarte mic ca volum la înlocuirea completă a unei părți de organism. Se pare că bioceramicele resorbabile reprezintă soluția optimă ca material de implant, dacă se respectă condițiile de solicitare mecanică și performanțele la temperaturi scăzute ce pot fi întâlnite, din momentul în care fibrele naturale pot repara și înlocui prin ele însele, viața. Biomaterialele resorbabile sunt bazate pe principii biologice de refacere, care au evoluat în milioane de ani. Complicațiile care apar la fabricarea bioceramicelor resorbabile sunt: durata de stabilitate la interfață, perioada de degradare și înlocuirea cu mulțimi de țesuturi naturale și reglând gradul de resorbție la refacerea ritmică a țesuturilor corpului. Pentru înlocuirea unor cantități mari de material este esențial ca aceste materiale resorbabile să fie substanțe acceptate de metabolismul uman, dar acest criteriu impune limitări considerabile din punct de vedere al compoziției biomaterialelor resorbabile.

Principalele cerințe solicitate de la aceste biomateriale sunt:

- asigurarea rolului lor pentru o perioadă adecvată de timp;
- produșii de dizolvare trebuie să fie ușor metabolizați de organism;
- resorbția nu trebuie să împiedice creșterea țesutului sănătos [9-12].

Cele mai cunoscute și utilizate biomateriale ceramice resorbabile sunt sulfatul de calciu, fosfatul de sodiu și cel de calciu.

Țesutul osos compact se formează prin depunerea de lamele osoase pe țesutul osos spongios care devine astfel poros. Rezultă clar importanța porozităților deschise și distribuția diametrelor porilor din materialul ceramic: porii trebuie să fie suficient de mari pentru a putea “găzdui” constituenții noului țesut în formare, dar nici prea mari pentru a nu diminua rezistența mecanică a dispozitivului protetic.

În scopul obținerii unei porozități controlate, a fost dezvoltată o tehnică specială pentru realizarea implanturilor pe os al tibiei și femurului. Cu ajutorul acestei tehnici microstructura poroasă întâlnită în scheletul de carbonat de calciu al corailor de recif poate fi reprodusă cu o foarte mare precizie pentru o gamă variată de materiale de implant. Această tehnică și-a dovedit superioritatea în realizarea unei microstructuri adecvate a implanturilor din aluminat de calciu bifazic, fosfat de calciu, amestec fosfat de calciu - aluminat de magneziu, aluminat de calciu, titanat de calciu, zirconat de calciu și porțelan.

În această categorie de materiale se află și fosfatul tricalcic care este utilizabil ca material de “umplură” temporară pentru diferite oase, ca substituent osos în cavitatea periodontală sau pentru reconstrucția maxilo-facială.

Altă abordare a problemei solvabilității și a atașării la interfața implant-țesut este folosirea materialelor ceramice bioactive. Acestea sunt o clasă intermediară între cele resorbabile și cele bioinerte. Un material bioactiv are un răspuns specific de natură biologică la interfața materialului, rezultând în formații de legături între fibre și material.

Aceste materiale au o reactivitate superficială controlată. În contact cu mediul ambiant fiziologic, suferă transformări fără a-și modifica caracteristicile mecanice inițiale. Spre exemplu, în cadrul protezelor osoase, se pot lega de un țesut nefibros, stimulând creșterea osoasă.

Posibilitatea realizării unei legături stabile între implant și osul viu, permite o vastă gamă de aplicații. Cele mai reprezentative materiale cu o activitate superficială sunt ceramicile pe bază de apatită și unele tipuri de sticlă sau sticlo- ceramic [13-16].

Apatitele sunt compuși cu formula $X_{10}(PO_4)_6Y_2$, unde X este un cation alcalino - pământos, iar Y este un substituent ce caracterizează tipul de apatită (dacă $Y=OH$, avem hidroxiapatita). În domeniul biologic de un interes major este hidroxiapatita calcică, constituent principal al țesuturilor dure precum osul, dentina și smalțul.

Mecanismul care realizează legătura între implantul de hidroxiapatită și os este prezentat astfel în literatura de specialitate: ionii de calciu și fosfat eliberați de material, difuzează în țesutul înconjurător și sunt rapid metabolizați; procesele de schimb care se desfășoară la interfața os-implant indică o osteogeneză. În stadiul inițial, implantul este înconjurat de lichide trombogenice, caracteristice unui proces de vindecare a unei răni, care îl atacă prin celulele macrofage înainte de depunerea noului țesut osos. Aceasta facilitează apoi legarea fermă a țesutului nou de osul înconjurător.

Biosticlele sunt materiale silicofosfatice ce conțin și oxizi alcalini și sunt aproape exclusiv utilizate pentru acoperirea protezelor metalice. Pe baza experienței toxicității ionilor metalici ce pot apare din aliajele metalice pentru protezele interne, s-a trecut la studierea pe maimuțe a

protezelor ortopedice acoperite cu biosticle. Utilizarea acestora este motivată printre altele de caracteristicile de porozitate care permit o propagare foarte intimă a ţesuturilor, asigurându-se pe această cale o legătură perfectă cu implantul.

Prime dovezi ale formării unei astfel de legături au fost anunţate în 1969, în următorii ani clarificându-se schimburile ionice care determină depunerea unui strat de hidroxiapatită activă biologic. Determinarea comportării biosticlelor în vitro şi în vivo a permis noi evaluări ale bioactivităţii acestor materiale. S-a verificat că legătura între biosticlă şi os se realizează prin formarea unei interfeţe, activă superficial, pe bază de hidroxiapatită, care determină în continuare acţiunea de reconstrucţie a celulelor ţesutului; un astfel de mecanism este stimulat de un pH uşor bazic, provocat de schimburile ionice între biosticlă şi ţesut.

Conţinutul alcalin joacă deci un rol important în stabilitatea biosticlelor. Din acest punct de vedere se disting două categorii: biosticle cu conţinut bogat în alcali şi biosticle cu conţinut alcalin sărac. Acestea din urmă sunt caracterizate de un mare grad de descompunere, în timp, pe durata reconstrucţiei osului. Acest tip de biosticle a fost utilizat în aplicaţii maxilo-faciale şi în realizarea înlănţuirii osicioarelor urechii interne.

Sticlele, ceramicele şi sticlele ceramice includ o gamă largă de compoziţii anorganice/nemetalice. În industria medicinei aceste materiale au fost esenţiale pentru ochelari, instrumente de diagnosticare, produse chimice, termometre, flacoane pentru culturi de ţesut şi fibre optice pentru endoscopie. Sticlele poroase insolubile au fost utilizate pe post de solvenţi pentru enzime, anticorpi şi antigeni, oferind avantajele rezistenţei la atacurile microbiene, schimbările de pH, condiţiile solventului,

temperatura, precum și încapsularea la presiune ridicată necesară pentru curgerea rapidă.

O altă soluție de a rezolva problemele de interfață este de a utiliza materiale ceramice bioactive, care reprezintă un pas intermediar între resorbabil și bioinert. Un material bioactiv este acela care dă naștere unei reacții biologice specifice la interfața materialului, având ca rezultat formarea unei legături între țesuturi și material. Acest concept a fost extins acum pentru a include un număr mare de materiale bioactive cu un interval larg al gradului de sudare și grosime a straturilor de legătură de la interfață. Aceste materiale includ sticlele bioactive cum este Bioglass; sticle ceramice bioactive (Ceravital) sau sticle ceramice apatit-wollastonit. Toate aceste materiale formează o legătură la interfață cu țesutul adiacent.

Materialele ceramice îndeplinesc patru cerințe fundamentale pentru integrarea în țesuturi (osteointegrare – Figura 3.1):

- ◆ forță și duritate suficiente la solicitările biofuncționale de încărcare (dar mai mici decât la titan);
- ◆ prezintă compatibilitatea chimică și sunt rezistente la coroziune;
- ◆ sunt bioreactive la interfață și la distanță de țesutul gazdă;
- ◆ răspuns tisular favorabil din partea țesutului gazdă [9].

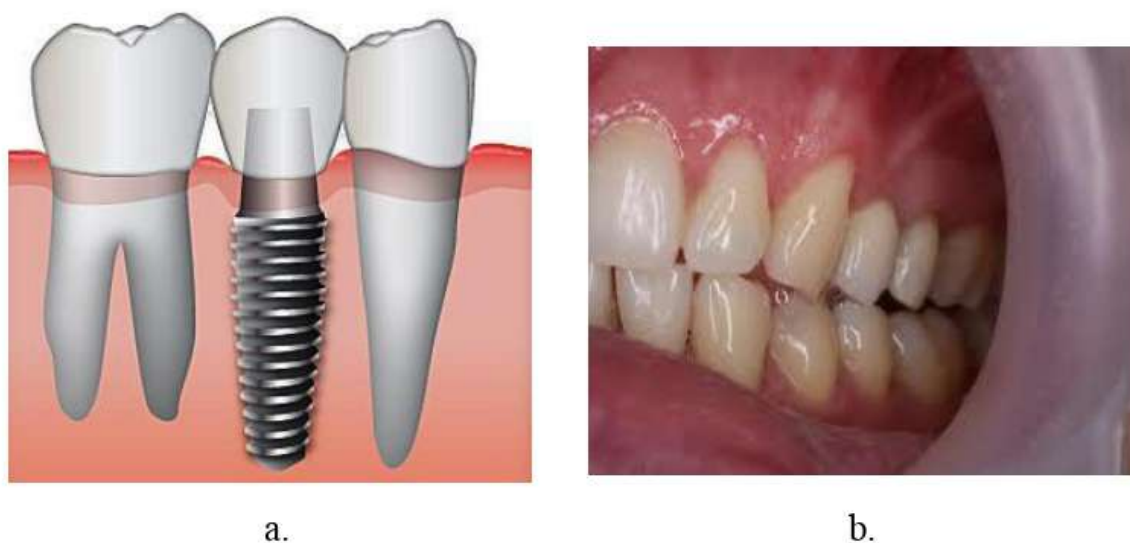


Figura 3.1. a. Materiale ceramice pe suport de titan (înalt biocompatibile și estetice),
b. după restaurare metalo-ceramică [4]

Acestea au dezavantajul că sunt casante chiar în absența impactului și a solicitării de forfecare, fiind folosite mai mult ca materiale de acoperire a metalelor sau a altor compuși.

Bibliografie

- [1] Popa, C., Cândeș, V., Șimon, V., Lucaciu, D., Rotaru, O., Știința biomaterialelor, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [2] Bunea, D., Nocivin, A., Materiale biocompatibile, Ed. si Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.
- [3] Mihăilescu, C., Mihăilescu, A., Georgescu, N., Biomateriale de uz chirurgical, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
- [4] ***<http://www.straumann.implantdivision.ro>
- [5] ***<http://www.orthopaedic-implants.com>
- [6] Pincovschi, E., Florea, C.M., Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie, Ed. Printech, București, 1997.

- [7] Dumitrașcu, N., Biomateriale și biocompatibilitate, Ed. Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2007.
- [8] Cumpătă, C. N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.
- [9] Bistriceanu, I.L., Cercetări asupra dezvoltării aplicațiilor zirconiului în medicina dentară-teză de doctorat, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi”, Iași, 2001.
- [10] Pop, G.T., Biomateriale și componente protetice metalice, Ed. Tehnopress, Iași, 2004.
- [11] Rusu, L., Implante chirurgicale. Studii și cercetări în vederea omologării-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2006.
- [12] http://biomateriale.ro/utilizari_rom.html
- [13] Batalu Dan, Curs Proiectarea implanturilor, UPB București 2007;
- [14] Miculescu, F., Tehnici de analiză și control a biomaterialelor, Ed. Printech, București, 2009.
- [15] ***<http://clarodent.ro/coroane-dentare/>
- [16] ***<http://www12.tuiasi.ro/users/112/V.%20Bulancea-Biomateriale.pdf>

4

Biomateriale polimerice

Polimerii sunt cele mai folosite materiale în cadrul aplicațiilor medicale. Aceste materiale pot fi folosite în realizarea de dispozitive cardiovasculare (grefe vasculare, valve artificiale ale inimii), implanturi mamare, lentile de contact, lentile intraoculare, învelișuri pentru medicamente, ațe chirurgicale, adezivi și substituenți pentru sânge.

Polimerii sunt materiale organice, alcătuiți dintr-un număr mare de macromolecule, care de fapt formează legături covalente între atomi. Datorită naturii lor covalente a legăturilor intermoleculare, electronii sunt localizați între atomii constituenți, polimerii consecvenți tinzând să aibă proprietăți termice și electrice scăzute.

Cei mai utilizați polimeri, încă din ani 1960, sunt poliglicolidele (PGA) și polilactidele (PLA). Polilactidele sunt formate fie din monomeri stereo, monomerii de tip "D" și monomerii de tip "L", fie din combinația acestor doi (DL). Doar polimerii de tip "L" sunt de origine naturală. Polilactidele a căror monomeri predominanți sunt acei de tip "L" sunt polimeri semicristalini a căror timp de degradare este mai mare de doi ani. În celălalt caz, când monomerii predominanți sunt de tip "D", polimerii se găsesc în stare amorfă și sunt folosiți în cazul încapsulării medicamentelor datorită timpului rapid de degradare [1-4].

Polimerii reprezintă șiruri lungi moleculare alcătuite dintr-un număr redus de celule ce se repetă. Celulele care se repetă, sau “merii” diferă de moleculele mici care sunt folosite în procedurile de sinteză, monomerii, prin pierderea nesaturării sau eliminării unei molecule mici din timpul polimerizării. Diferența exactă dintre monomer și mer o constituie modul de polimerizare.

Dezvoltarea biomaterialelor este în prezent determinată de capacitatea de adaptare la exigențele biomedicale a tipurilor noi de materiale create și produse în diferite alte sectoare industriale: industria de armament, energetică, spațială și care evident nu sunt caracterizate din punctul de vedere al biocompatibilității lor.

Un exemplu este utilizarea polimetilmetacrilatului (PMMA) pentru fabricarea lentilelor intraoculare destinate înlocuirii cristalinului afectat de cataractă. Această utilizare a apărut din observația făcută în timpul ultimului război mondial, ca fragmente de PMMA (material utilizat la construcția cabinelor de pilotaj ale avioanelor) ajunse accidental în ochii piloților, nu produc reacții negative.

Marea clasă a polimerilor include și materiale naturale cum sunt celuloza, amidonul, cauciucul natural și acidul dezoxiribonucleic (ADN), materialul genetic al tuturor ființelor vii. Acești polimeri sunt extrem de interesanți și au diferite aplicații în implantologie, dar sunt totuși eclipsați de varietatea infinită a polimerilor sintetici disponibili astăzi [5-8].

Datoria specialistului inginerului biomedical este de a selecta un biomaterial cu proprietățile care se apropie cel mai mult de cele cerute într-o aplicație anume. Deoarece polimerii sunt molecule înlănțuite, proprietățile lor tind să fie mult mai complexe decât cele ale moleculelor luate fiecare în parte. Astfel, pentru a alege un tip de polimer pentru o

aplicație anume, trebuiesc înțelese proprietățile neobișnuite ale polimerilor.

Printre aplicațiile previzibile ale materialelor polimerice sunt și cele în care sunt impuse cerințe precise precum:

- flexibilitate,
- compatibilitate cu celulele sanguine,
- nefavorizarea formării trombozelor.

Pe de altă parte, dacă rezistența la coroziune este cerința majoră impusă materialelor metalice, degradarea catenei polimerului cu eliberarea ulterioară de substanțe cu potențial cancerigen și incompleta compatibilitate cu țesuturile, în particular cu sângele, constituie probleme majore în utilizarea materialelor polimerice.

Metodele de preparare ale polimerilor se împart în două categorii:

- polimerizare prin adiție (reacție în lanț);
- polimerizare prin condensare (creștere în trepte).

În polimerizarea prin adiție, monomerii nesaturați trec prin etapele de inițializare, propagare și finalizare pentru a rezulta polimerul final. Inițiatorii pot fi radicali liberi, cationi, anioni sau catalizatori sterespecifici. Inițiatorul desface legătura dublă a monomerului, prezentând o altă așezare “inițiabilă” de creștere continuă pe partea opusă a legăturii monomerului. Creșterea continuă în lanț în timpul etapei de propagare până când reacția este terminată printr-o reacție cu un alt radical, o moleculă de solvent, un alt polimer, un inițiator sau cu un șir adăugat de agent de transfer.

Polimerizarea prin condensare este complet analoagă reacțiilor de condensare ale moleculelor cu masă moleculară scăzută. Doi monomeri reacționează pentru a forma o legătură covalentă, de obicei cu alinierea

unei molecule mici cum este apa, HCl, metanolul, sau CO₂. Reacția continuă până când este folosit aproape tot conținutul unuia dintre reactanți.

Alegerea metodei de polimerizare afectează puternic polimerul obținut. În polimerizarea radicalilor liberi, un tip de polimerizare prin adiție, masele moleculare ale lanțurilor polimerice sunt greu de controlat cu precizie. Șirurile adăugate de agenți de transfer sunt utilizate pentru a contracara masele moleculare medii, dar distribuțiile masei moleculare sunt de obicei largi. În adiționare, reacțiile lanțurilor de transfer cu alte molecule polimerice în amestec pot produce produși ramificați nedoriti care afectează proprietățile totale ale materialului polimeric. În schimb arhitectura moleculară poate fi controlată foarte precis la polimerizarea anionică. Pot fi obținute lanțuri liniare regulate cu indicii de polidispersitate aproape de 1. Polimerii produși prin polimerizare prin adiție pot fi homopolimeri – polimeri conținând doar un tip de unitate repetitivă – sau copolimeri, care au două sau mai multe unități repetitive. În funcție de condițiile de reacție și de reactivitatea fiecărui tip de monomer, copolimerii pot fi copolimeri așezați întâmplător, alternativ sau în bloc [9-10].

Copolimerii așezați întâmplător prezintă proprietăți care aproximează media masică a două tipuri de unități de monomer, în timp ce polimerii bloc tind să separe fazele într-o fază bogată în monomerul A și o fază bogată în monomerul B, având proprietăți unice la fiecare homopolimer.

Polimerizarea prin condensare poate da naștere la copolimeri. Proprietățile copolimerilor obținuți prin condensare depind de trei factori:

- tipul monomerilor;

- masa moleculară a polimerului, care poate fi controlată prin procentul unuia sau altuia dintre reactanți sau prin timpul de polimerizare;
- distribuția masei moleculare a lanțurilor de copolimeri.

Folosirea monomerilor bifuncționali duce la obținerea polimerilor liniari, în timp ce monomerii multifuncționali pot fi utilizați pentru formarea rețelelor reticulare covalente. Este posibil de asemenea și reticularizarea post-polimerizare a polimerilor de adiție sau de condensare. În adiție, “catenarea fizică” a polimerilor poate fi făcută în prezența unor regiuni microcristaline sau prin incorporarea unor grupuri de ioni în polimer [11-14].

Polimerii se pot clasifica, în funcție de rigiditate, în trei categorii: termorigizi, termoplastici sau elastomeri (Tabelul 4.1.).

Începând cu anii '60, s-a încercat utilizarea polietilenei pentru producerea acetabulumului la protezele de șold, și se utilizează și astăzi, deși unii cercetători sunt de părere că produșii săi de oxidare și de hidroliză sunt suspecti de a fi cancerigeni. O altă utilizare a biomaterialelor polimerice este aceea de agenți de cimentare, pentru fixarea implanturilor dentare sau a protezelor articulare, deși pot genera unele probleme, cum ar fi embolii grăsoase, necroze coagulative sau formarea unor membrane fibroase în jurul implanturilor.

De asemenea, polimerii sunt utilizați și la realizarea implanturilor cardiovasculare. O metodă des utilizată pentru preîntâmpinarea efectelor nedorite de la interfața implantului cu sângele, este acoperirea dispozitivului de implant cu polimeri pe bază de siliciu impregnați cu anticoagulant.

Tabelul 4.1. Caracteristicile categoriilor de polimeri [15]

Rigiditate	Condiții (dupa turnare)	Caracteristici	Exemple
<i>Termorigizi</i>			
Rigizi	Fixat după turnare în formă, nu poate fi înmuiat prin reîncălzire	Structura datorată formării legăturilor dintre lanțurile de molecule, după formare forma este păstrată, există câteva variații produse prin amestecarea reactanților la temperatura ambiantă	Silicon Epoxy Melamină Bakelită Uree formaldehidă Fenol formaldehidă Poliuretan Poliester nesaturat
<i>Termoplastici</i>			
Acoperă domeniul de la rigid la flexibil; variază cu tipul,	Poate fi reîncălzit și returnat rapid	Devine fluid la încălzire, poate necesita presiune; după ce căldura este îndepărtată, nu mai rămâne fluid; întăritori ca talcul, fibrele de sticlă sunt adăugați pentru creșterea densității și a rezistenței	PVC; PVA; PTFE Polietilenă Poliamide Acetal PTO modificat Nitrat celulozic Policarbonat Polipropilenă Polisulfon Poliuretan Polistiren ABS; PVF; CTFE
<i>Elastomeri</i>			
Flexibili	Se înmoaie la încălzire	Au caracteristici și ale plasticelor și elastomerilor, pot fi procesați pe instalații clasice	Cauciuc nitrilic Cauciuc butadienic Cauciuc acrilic Cauciuc uretanic Etilen-propilenă

În aplicațiile chirurgicale ortopedice, polimerii biodegradabili care nu introduc reacții toxice sau inflamatorii, sunt cercetați cu asiduitate în ultimul timp, reprezentând o nouă provocare pentru cercetătorii în domeniul biomaterialelor. Până la descoperirea unui material ideal de sutură, se sugerează folosirea acizilor poliglicolic sau lactic ca materiale de sutură biodegradabile. Controlul vitezei de degradare este dificil și este puternic dependent de structura polimerului.

De obicei, polimerii sunt utilizați într-o formă modificată; după adăosul unuia sau mai multor aditivi se obține un produs numit uzual plastic. Tipuri clasice de aditivi sunt reprezentate de plastifianți, pigmenți, stabilizatori termici și lubrifianți. Pentru scopuri medicale, aditivii se utilizează frecvent la ameliorarea proprietăților mecanice sau a inerției chimice.

Materialele polimerice au o largă aplicabilitate în domeniul implantologiei și proteticii, datorită ușurinței de fabricație sub diferite forme (solide, filme subțiri, lichide vâscoase) și asemănării cu unii componenți polimerici naturali ai țesuturilor umane, dar și în domeniul dispozitivelor medicale (Tabelul 4.2.).

Tabelul 4.2. Tipuri de polimeri folosiți în medicina și aplicabilitatea acestora

<i>Aplicabilitate</i>	<i>Tipuri de polimeri</i>
Ureche artificială	acril, polietilena, silicon, clorura de polivinil (PVC)
Aplicații dentare	acril, polietilena de masa moleculară foarte ridicată (UHMWPE), epoxi
Proteze faciale	acril, poliuretan (PUR), PVC
Tuburi traheale	acril, silicon, nylon
Inima și componente cardiace	poliester, silicon, PVC
Peacemaker cardiac	polietilena, acetal
Organe interne	poliester, polialdehida, PVC
Segmente de esofag	polietilena, polipropilena (PP), PVC
Vase de sânge	PVC, poliester
Suturi biodegradabile	PUR
Segmente gastrointestinale	silicon, PVC, nylon
Endoproteze articulare	silicon, UHMWPE
Oase și articulații	acril, nylon, silicon, PUR, PP, UHMPE

Comportamentul mecanic și termic al polimerilor este influențat de câțiva factori, incluzând compoziția chimică, structura lanțurilor

polimerice, precum și masa atomică a moleculelor. Deformația plastică își face apariția atunci când forțele de acțiune mecanice cauzează alunecarea staturilor componente, unul față de celălalt. Schimbările în structura polimerului, menite să îmbunătățească rezistența la alunecare dintre straturi, fac ca rezistența mecanică a materialului să crească, dar scade plasticitatea materialului. De asemenea, crescând numărul de macromolecule componente, se ajunge tot la o mobilitate scăzută între straturi [16-19].

Mecanismul de degradare al polimerilor cu o structură semicristalină se împarte în trei mari etape. În prima etapă, părțile amorse sunt dizolvate de apă. Această dizolvare nu afectează rezistența mecanică a polimerilor. În cea de-a doua fază au loc atacuri ale enzimelor asupra polimerului, iar cea de-a treia fază constă în eroziunea materialului. Factorii ce accelerează fenomenul de degradare a polimerilor sunt:

- factorul hidrofilic;
- factorul de cristalinitate;
- factorul de mărime.

Polimerii pot conține o mare varietate de aditivi, urme de catalizatori, inhibitori, și alte componente chimice voite pentru sintezele lor. Ca și în cazul coroziunii materialelor metalice, în timp, într-un mediu fiziologic, aceste componente chimice ale polimerilor sunt eliberate în organism, și pot produce reacții adverse din partea organismului uman. Aceste degradări de material nu sunt binevenite, în special cele ale polimerului acrilic (un ciment de oase folosit în general la fixarea implanturilor ortopedice de țesutul osos: endoproteza de șold, de genunchi) și ale polivinilclorhidrelor (polimeri cu elasticitate mare).

Proprietățile mecanice ale materialelor polimerice depind de câțiva factori, și anume compoziția și structura lanțurilor macromoleculare precum și masa atomică a acestora. Tabelul 4.3 redă câteva din cele mai importante proprietăți mecanice ale unor biomateriale polimerice.

Tabelul 4.3.Cele mai importante proprietăți mecanice ale biomaterialelor polimerice

Polimeri	Rezistența la rupere σ [MPa]	Modulul lui Young E [GPa]
Polietilena (PE)	35	0,88
Poliuretan (PU)	35	0,02
Politetrafluoretilena (PTFE)	27,5	0,5
Poliacetal (PA)	67	2,1
Polimetilmetracrilat (PMMA)	59	2,55
Polietilena tereptalat (PET)	61	2,85
Polietereterketonă (PEEK)	110	3,3
Silicon cauciucat (SR)	7,6	0,008
Polisulfonat (PS)	75	2,65

Comparați cu metalele și ceramicele, polimerii au o rezistență mecanică mai mică precum și un modul de elasticitate mai mic, dar aceștia pot fi deformați până la o valoare mai mare înainte de rupere.

În general, polimerii nu sunt folosiți în aplicațiile medicale în care să fie supuși la solicitări mecanice puternice (articulația artificială a șoldului, a genunchiului, a gleznei). Polietilena cu o densitate mare moleculară (UHMWPE) este o excepție de la această regulă, fiind folosită ca material de fricțiune în cazul protezei de șold și genunchi.

În tabelul 4.4. sunt prezentate câteva proprietăți fizice ale celor mai utilizați polimeri.

Tabelul 4.4. Proprietățile fizice ale poliglicoidelor și polilactidelor

Polimer	Punctul de topire [°C]	Alungirea [%]	Degradarea [luni]
PGA	225-230	15-20	6-12
LPLA	173-178	5-10	24
DLPLA	Amorfă	3-10	12-16
85/15 DLPLG	Amorfă	3-10	5-6
75/25 DLPLG	Amorfă	3-10	4-5
65/35 DLPLG	Amorfă	3-10	3-4
50/50 DLPLG	Amorfă	3-10	1-2

Polietilena (PE) este un polimer termoplastic liniar. Din punct de vedere comercial, polietilena este de trei tipuri: cu greutate moleculară scăzută, ridicată și ultra-ridicăată. Aceasta din urmă, cunoscută și sub denumirea de sub formă de polietilenă de înaltă densitate (**UHWPE**) este cea mai utilizată în aplicațiile biomedicale, deoarece rezistă la temperaturile ridicate de sterilizare. Este folosită atât pentru obținerea tuburilor de drenaj și pentru catetere, cât și la execuția unor componente ale endoprotezelor. Materialul prezintă o rigiditate bună și un cost relativ scăzut.

Polipropilena (PP) este apropiată de PE. Prezintă o rigiditate ridicată, rezistență chimică bună și proprietăți de întindere bune. De asemenea, având în vedere că este utilizată în aplicații similare ca și PE, trebuie precizat că PP are o rezistență la fisurare superioară acesteia.

Politetrafluoretilena (PTFE), cunoscută de asemenea și sub denumirea de teflon are aceeași structură ca și PE, cu excepția faptului că hidrogenul din PE est înlocuit de fluor. PTFE este un polimer foarte stabil atât chimic, cât și termic și ca urmare este foarte greu de prelucrat. Este foarte hidrofob și are o lubricitate excelentă. În forma sa microporoasă (Gore-Tex) este folosit pentru grefe vasculare.

Clorura de polivinil (PVC) este utilizată în principal pentru tuburile din aplicațiile biomedicale. Tuburile uzuale sunt cele de

transfuzii de sânge, nutriție și dializă. PVC pur este un material dur și fragil, dar prin adaosul de plastifianți poate deveni flexibil și moale. PVC poate prezenta probleme pentru aplicațiile pe termen lung deoarece plastifianții pot fi asimilați de corp. Acești plastifianți au toxicități reduse, dar biodegradarea lor face ca PVC să-și piardă flexibilitatea.

Nylonul reprezintă numele dat de Du Pont unei familii de poliamide. Nylonul este folosit în special pentru suturi chirurgicale.

Polidimetilsiloxanul (PDMS) este un polimer extrem de versatil, unic în sensul că prezintă un schelet central alcătuit din Si-O în loc de carbon. Proprietățile sale sunt mai puțin sensibile la temperatură ca proprietățile altor polimeri de acest tip („cauciucuri”), datorită temperaturii T_g mai scăzute. PDMS este folosit la execuția cateterelor, a tuburilor de dren și la izolarea firelor de la peacemaker-urile cardiace. De asemenea, poate fi un component al unor sisteme de grefe vasculare și poate fi folosit la oxigenatorii cu membrană (datorită faptului că prezintă o valoare ridicată a permeabilității la oxigen).

Datorită flexibilității și stabilității sale este folosit într-o mare varietate de implanturi ale țesuturilor moi, de la vase de sânge artificiale și valve cardiace, la implanturi de sân și alte implanturi estetice (de exemplu, urechi exterioare).

Hidrogelurile sunt structuri polimerice încrucișate saturate în apă, produse prin simpla reacție a unui sau mai multor monomeri sau prin legături de asociere, cum ar fi legătura de hidrogen sau legături puternice între lanțuri tip van der Waals. Aplicațiile hidrogelurilor pot fi tendoane artificiale, bioadezivii de vindecare a rănilor, membranele de rinichi artificiali, cartilagiile articulare, pielea artificială, materialele de

reconstrucție a organelor maxilo-faciale și sexuale și materiale de înlocuire a corzilor vocale.

De asemenea, aplicațiile hidrogelului farmaceutic au devenit foarte populare în ultimii ani. În general, un sistem pregătit prin încorporarea unui medicament într-un polimer hidrofil, poate fi saturat atunci când este adus în contact cu apa sau cu un simulant de fluid organic. Procesul de saturare poate să fie sau nu mecanismul de control pentru eliberarea difuzională, depinzând de mărimea relaxării macromoleculare a polimerului. În sistemele cu eliberare cu saturare controlată, agentul bioactiv este dispersat în polimer și formează pelicule, discuri sau sfere neporoase. Conținutul de apă la echilibru al acestor hidrogeluri poate varia până la mai mult de 90%. Dacă hidrogelul uscat conține un medicament solubil în apă, medicamentul este aproape imobil în matricea sticloasă, dar începe să difuzeze către exterior în timp ce polimerul se saturează în apă. Eliberarea medicamentului depinde astfel de două procese simultane de viteză: migrarea apei în interiorul aparatului și difuzia medicamentului în exterior prin gelul saturat. Deoarece o anumită saturare cu apa trebuie să apară înainte ca medicamentul să fie eliberat, efectul de explozie inițial adesea observat în aparatura matricii este moderat, deși oricum este prezent. Saturarea în continuare a matricii determină ca medicamentul să difuzeze din ce în ce mai ușor, ameliorând reducerea înceată spre final a curbei de eliberare.

Polimerii naturali au avantajul de a fi foarte apropiați de substanțele macromoleculare pe care mediul biologic le recunoaște și le acceptă din punct de vedere metabolic. Problemele legate de toxicitate și stimularea unei reacții cronice inflamatorii, care sunt provocate frecvent de foarte mulți polimeri sintetici, pot fi astfel înlăturate. Mai mult decât

atât, similitudinea cu substanțele naturale aduce cu sine posibilitatea de a proiecta biomateriale care funcționează la nivel molecular. Pe de altă parte, polimerii naturali sunt frecvent aproape imuni. Deoarece ei sunt mult mai complecși structural decât majoritatea celor sintetici, manipularea lor tehnologică este mult mai laborioasă. Puși în balanță, acești factori contradictorii au condus la un număr substanțial de aplicații ale biomaterialelor în care polimerii naturali, sau versiunile lor modificate chimic, au constituit soluții fără precedent. O caracteristică importantă a polimerilor naturali este aceea că sunt capabili să fie degradați de către enzimele naturale, o garanție a faptului că produșii rezultați în urma degradării implantului vor fi eventual metabolizați prin mecanisme fiziologice. Deși poate apare la prima vedere ca un dezavantaj, întrucât ar afecta durabilitatea implantului, această proprietate constituie un avantaj, fiind utilizată cu precădere în cazul aplicațiilor în care este necesară îndeplinirea de către implant a unei anumite funcții pentru o perioadă scurtă de timp, după care se impune ca implantul să se degradeze și să dispară în urma proceselor metabolice. Dat fiind faptul că, există posibilități de control a gradului de degradare al polimerului, prin concatenare sau prin alte modificări chimice, este oferită posibilitatea de a utiliza implantul pe perioade lungi de timp [20-22].

Un dezavantaj al biomaterialelor naturale îl reprezintă gradul lor de imunogenicitate. Reacția imunologică a „gazdei”, ca urmare a implantării, este îndreptată împotriva anumitor secțiuni (determinanți antigenici) din molecula proteinică. Această reacție poate fi intermediată de moleculele soluțiilor fluidelor din corp (imunoglobuline), o singură astfel de moleculă (anticorp) legând unul sau mai mulți determinanți de un antigen. Reacția imunologică poate fi de asemenea intermediată de

moleculele care sunt strâns legate de suprafața celulelor imune (limfocite).

Bibliografie

- [1] Dumitrașcu N., Biomateriale și biocompatibilitate, Ed. Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2007.
- [2] Balaban D.P., Biomateriale, Ed. Ovidius University Press, Constanța, 2005.
- [3] Mihăilescu C., Mihăilescu A., Georgescu N., Biomateriale de uz chirurgical, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
- [4] Cumpătă C.N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.
- [5] Lipșa C., Lipșa D.S., Biomateriale-Curs pentru anul I, Iași, 2009.
- [6] Ludwigson DC., Requirements for metallic surgical implants and prosthetic devices. Metals Engineering Quarterly: American Society of Metallurgists 1, 1965.
- [7] Demian C., Cercetări privind comportarea materialelor destinate implantării osoase conform normelor europene de calitate-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2007.
- [8] Chelariu R., Bujoreanu, Gh., Roman, C., Materiale metalice biocompatibile cu baza titan, Ed. Politehniun, Iași, 2006.
- [9] Antoniac I., Biomateriale metalice utilizate la executia componentelor endoprotezelor totale de sold, Ed. Printech, București, 2007.
- [10] Bombac D.M., Brojan M., Fajfar P., Kosel F., Turk R., Review of materials in medical applications, Materials and Geoenvironment, vol.54(4), 2007, p. 471-499.

- [11] Linkow L.I., Prefabricated mandibular prostheses for intraosseous implants, *J ProsthetDent.*, 20(4), 1968, p. 367–375.
- [12] Linkow L.I., The blade vent-a new dimension in endosseous implantology, *Dent Concepts*, 11 (2), 1968, p.3-12.
- [13] Lütjering G., Williams J.C., *Titanium-Second Edition*, Springer Science + Business Media, Germany, 2000.
- [14] Bunea D., Nocivin, A., *Materiale biocompatibile*, Ed. și Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.
- [15] Popa C., Căndea V., Șimon V., Lucaciu D., Rotaru O., *Știința biomaterialelor*, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [16] Chen Q., Thouas G.A., *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R*, vol.87, 2015, p. 1–57.
- [17] Baier R.E., Surface behavior of biomaterials: the theta surface for biocompatibility, *Journal of material science: Materials in medicine*, 17(11), 2006, p. 1057-1062.
- [18] Miculescu F., *Tehnici de analiză și control a biomaterialelor*, Ed. Printech, București, 2009.
- [19] Roșu R.A., *Metode de obținere și de prelucrarea biomaterialelor pentru proteze umane-teză de doctorat*, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2008.
- [20] Davis J.R., *Handbook of materials for medical devices*, ASM International, United States of America, 2003.
- [21] Pincovschi E., Florea C.M., *Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie*, Ed. Printech, București, 1997.
- [22] *** <http://ro.wikipedia.org>

5

Biomateriale compozite

Materialele compozite au fost utilizate din cele mai vechi timpuri, ca de exemplu cărămizile alcătuite din argilă și paie sau împletiturile.

În general, materialele compozite sunt amestecuri de două sau mai multe componente, ale căror proprietăți se completează reciproc, rezultând un material cu proprietăți superioare.

Din punct de vedere tehnic, noțiunea de materiale compozite se referă la materialele care posedă anumite proprietăți:

- sunt create artificial, prin combinarea voită și rațională a diferitelor componente;
- reprezintă o combinaire a cel puțin două materiale deosebite din punct de vedere chimic, între care există o suprafață de separație distinctă;
- prezintă proprietăți pe care nici un component luat separat nu le poate avea.

O primă clasificare a biocompozitelor se poate face după *natura elementelor componente*. Există trei moduri de rigidizare a materialelor compozite:

- cu fibre scurte;
- cu fibre lungi;
- cu particule de material (pulbere) [1-2].

Fibrele utilizate ca materiale de armare pot fi de natură foarte diversă: bumbac, mătase, lână, celuloză, carbon, polimeri sintetici, metale etc. Ele trebuie să fie suficient de flexibile (pentru a permite prelucrarea materialului compozit prin procedee diverse) și să prezinte un raport mare lungime/diametru, care să permită preluarea eficientă a solicitării exterioare dinspre matrice spre materialul de armare. În general, adăugarea de fibre într-o matrice ductilă (polimerică sau metalică) urmărește creșterea rigidității materialului compozit, iar în cazul unei matrice fragile (de exemplu ceramica) vizează creșterea rezistenței.

Una din clasele de umpluturi sub formă de particule dispersate sunt pulberile metalice (bronz, fier, argint, zinc etc.), care au ca principal rol creșterea conductivității termice și conductivității electrice a materialelor polimerice, recunoscute tradițional ca având proprietăți izolatorii. De exemplu, prin introducerea de astfel de pulberi metalice în masa poliolefinelor se pot obține materiale cu o bună prelucrabilitate, capabilă să asigure o ecranare eficientă împotriva radiațiilor electromagnetice și evitarea interferențelor. Aceste proprietăți sunt esențiale pentru protejarea dispozitivelor medicale și a aparaturii medicale în general, de funcționarea căreia depinde siguranța și calitatea vieții pacientului.

Biocompozitele pot avea o matrice polimerică, metalică sau pe bază de materiale ceramice. Matricea are un dublu rol: să țină compacte fibrele/particulele utilizate ca sistem de armare și să realizeze transferul tensiunilor rezultate în cazul solicitărilor externe, către fibrele de armare. Proprietățile unui astfel de material compozit va depinde în acest caz nu numai de caracteristicile intrinseci ale celor două elemente componente,

dar și de aranjamentul spațial al fibrelor/particulelor în interiorul matricei și de gradul de adeziune matrice-fibre. Câteva observații se impun:

1. Materialele compozite armate cu fibre lungi manifestă o anizotropie a proprietăților. Cu alte cuvinte, o parte din proprietățile materialului variază în funcție de direcția sau planul de măsurare;
2. Obținerea unui material compozit armat cu proprietăți izotrope (modulul lui Young sau coeficientul de dilatare termică), este posibilă atunci când se folosesc fibre scurte sau materiale de armare dispersate (particule), cu condiția ca acestea să fie orientate aleatoriu în interiorul matricei. Acest deziderat nu este ușor de transpus în practică;
3. Există o gamă largă de materiale compozite cu aplicații medicale în care materialul de armare – fibre lungi sau țesături – sunt orientate în mod controlat pe anumite direcții privilegiate, pentru a induce anizotropia unora dintre proprietățile compozitului [3].

Tipul de interfață dintre matrice și materialele de ranforsare are un rol primordial în stabilirea proprietăților materialului compozit. Prin definiție, interfața reprezintă zona/suprafața de separare dintre două regiuni la nivelul căreia au loc discontinuități ale unor proprietăți fizice, mecanice, chimice etc.

Câteva observații generale se impun a fi prezentate:

1. În cazul biomaterialelor compozite ce conțin fibre, interfața matrice/fibră este în general rugoasă și nu perfect plană.
2. Materialul matricei trebuie să „ude suprafața fibrei” (fenomen ce mărește implicit aria de contact dintre cele doua faze). Pentru a se

îmbunătăți gradul de udare al fibrelor, se folosesc agenți de cuplare.

3. Obținerea unor materiale compozite cu proprietăți optime, în special în ceea ce privește rezistența mecanică care este condiționată de felul în care solicitările mecanice se propagă la suprafața de separare matrice-fibră. Un bun transfer al tensiunilor de la matrice la fibră presupune o suprafață mare de contact și o foarte bună adeziune. O adeziune scăzută între matrice și fibre duce la apariția și propagarea rapidă a fisurilor în interiorul compozitului.
4. Adeziunea dintre matrice și materialul de ranforsare poate fi realizată prin legături de tip van der Waals (adeziune slabă), dar și prin legături covalente puternice.
5. Suprafața totală de contact dintre matrice și fibre poate merge până la valori de $3000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ [3-4].

O altă clasificare se poate face în funcție de **modul de biodegradare**:

- absorbabile în întregime;
- parțial absorbabile;
- neabsorbabile.

Biocompozitele **total absorbabile** sunt realizate din fibre și o matrice generală, ambele fiind absorbabile. Aceste materiale sunt folosite cu precădere în cazul fixării fracturilor (șuruburi sau tije), fără a fi necesar ca după vindecarea țesutului osos aceste dispozitive de fixare să fie extrase, ele fiind absorbite de organism. Cel mai utilizat material compozit absorbabil este grupul de polimeri ai acidul polilactic (PLA), din mai multe considerente pozitive:

- materialul este în totalitate biodegradabil cu o rată de absorție ce poate fi controlată prin modificarea masei moleculare;
- produșii rezultați în urma degradării nu sunt toxici pentru organism, sunt biocompatibili și sunt ușor metabolizați. Principalul dezavantaj al acestor biocompozite este modul de coordonare a procesului de degradare a componentelor.

Biocompozitele **parțial absorbabile** sunt realizate din materiale de rigidizare neabsorbabile și materiale matrice absorbabile. Istoric vorbind, aceste materiale au fost predecesorii materialelor biodegradabile. În general, cele mai utilizate compozite parțial absorbabile în aplicațiile medicale sunt: polimetilmetacrilat (PMMA) și poli (butilen tereftalat) (PBT) ca matrice neabsorbabile în combinație cu hidroxiapatita (HA) sau acidul polilactic (PLA); polihidroxibutirat (PHB) ca matrice neabsorbabilă în combinație cu alumina sau carbonatul de calciu ca și componente biodegradabile.

În cazul **biocompozitelor neabsorbabile**, ambele componente, cea generală (matricea) și cea de rigidizare (particule sau fibre) sunt neabsorbabile. Acestea sunt, în general, folosite pentru a asigura proprietăți mecanice și clinice care nu pot fi obținute cu biomaterialele tradiționale. Astăzi, materialele compozite neabsorbabile sunt folosite pentru realizarea dispozitivelor de fixare a vertebrelor spinale, în cazul endoprotezelor de șold și genunchi, în cazul implanturilor dentare, datorită proprietăților mecanice stabile pe care le conferă implantului.

Majoritatea țesuturilor biologice (țesutul osos, dentina, colagenul, cartilajul, pielea) sunt considerate materiale compozite. În general țesuturile sunt împărțite pe două categorii: țesuturi dure și țesuturi moi. Țesutul osos și țesutul dinților sunt singurele exemple de țesuturi dure, iar

pielea, vasele de sânge, cartilajele și ligamentele sunt câteva exemple de țesuturi moi. După cum se știe, țesuturile dure sunt în general mai rigide (cu un modul de elasticitate ridicat) și mai dure decât țesuturile moi, după cum se poate observa din tabelele 5.1 și 5.2 [4-6].

Tabelul 5.1. Proprietățile mecanice ale țesuturilor dure

Țesuturi dure	Modulul de elasticitate E [GPa]	Rezistența de rupere la tracțiune σ [MPa]
Țesut osos cortical (direcție longitudinală)	17,7	133
Țesut osos cortical (direcție transversală)	12,8	52
Țesut osos calinos	0,4	7,4
Smalțul	84,3	10
Dentina	11	39,3

Tabelul 5.2. Proprietățile mecanice ale țesuturilor moi

Țesuturi moi	Modulul de elasticitate E [GPa]	Rezistența de rupere la tracțiune σ [MPa]
Cartilajul articular	10,5	27,5
Fibrocartilajul	159,1	10,4
Ligamentul	303	29,5
Tendonul	401,5	46,5
Pielea	0,1 - 0,2	7,6
Țesut arterial (direcție longitudinală)	-	0,1
Țesut arterial (direcție transversală)	-	1,1

Cu toate acestea, materialele prezentate mai sus sunt compozite naturale cu proprietăți anizotrope, care depind de rolul și aranjamentul structural al componentelor țesuturilor (colagenul, elastina, hidroxiapatita). Anizotropia proprietăților elastice ale țesuturilor biologice

trebuie să constituie criteriul de bază pentru proiectarea implanturilor medicale realizate din materiale compozite.

Principala caracteristică a materialelor compozite este aceea că, variind faza de rigidizare se poate obține o gamă largă de proprietăți mecanice și biologice. Din punct de vedere mecanic, materialele metalice și cele ceramice par să fie cea mai bună alegere pentru aplicațiile medicale în cazul țesuturilor biologice dure, în timp ce polimerii pot fi folosiți în cazul țesuturilor biologice moi. După cum se poate observa în cele două tabele, modulul de elasticitate al metalelor și al ceramicelor sunt de 10-20 de ori mai mare decât cel al țesuturilor dure. Astfel, implanturile fabricate din aceste materiale tind să fie mult mai rigide decât țesuturile adiacente. În ortopedie, această nepotrivire de rigiditate dintre țesutul osos și implanturile metalice sau ceramice influențează distribuția tensiunilor de solicitare între cele două componente. Deoarece tensiunea de solicitare este invers proporțională cu rigiditatea elementelor, țesutul osos este mai puțin solicitat față de implant. După spusele lui Wolff, cu cât tensiunile de solicitare sunt mai mici cu atât gradul de remodelare al țesutului osos se accentuează, ceea ce duce la o densitate osoasă mai mică ceea ce înseamnă afectarea arhitecturii osoase. În osteosinteză, acest fapt poate afecta procesul de vindecare al oaselor și poate crește riscul aparițiilor de fracturi, fie în zona de legătură os-implant, fie în altă zonă.

Dacă echilibrul rigidității este atins atât de implant cât și de țesutul osos, riscul aparițiilor efectelor negative este foarte mic. În această privință, folosirea unor materiale (polimeri) cu un modul de elasticitate scăzut pare să fie o soluție bună. Totuși, rezistența mică asociată cu un

modul de elasticitate scăzut diminuează șansele de utilizare a materialului în scopuri medicale.

Modulul de elasticitate ridicat și rezistența mecanică mare a materialelor polimerice compozite au făcut din acestea unele dintre cele mai folosite materiale în ortopedie. Un alt avantaj al materialelor compozite ar fi acela că, variind volumul fracționar și cantitatea de materiale de rigidizare se pot obține proprietăți ale implantului care să fie tolerate de țesuturile gazdă. De asemenea, s-a demonstrat faptul că materialele compozite au biocompatibilitate structurală mult mai bună decât cea a materialelor monolitice.

Materialele compozite mai oferă și alte avantaje în detrimentul materialelor metalice și ceramice și anume: absența fenomenului de coroziune, lipsa eliberării ionilor metalici ce sunt foarte dăunători organismului, o rezistență mai mare la rupere și o rezistență mai mare la oboseală.

Trebuie menționat faptul că proprietățile stricte impuse biomaterialelor compozite nu permit utilizarea multor biomateriale "neconvenționale" ca și componente ale acestora, fiind încă puține biomateriale compozite utilizate clinic [7].

Datorită costurilor de dezvoltare ridicate și a pieței de desfacere redusă până acum, puține materiale au fost proiectate în mod specific pentru utilizare biomedicală, dar se pare că biomaterialele compozite, datorita cerințelor lor unice, vor fi probabil prima clasă generală de materiale proiectate și dezvoltate exclusiv pentru scopuri medicale.

Deși există o varietate mare de compozite care pot fi realizate, alegerea unui anumit material este dictată de o serie de condiții concrete,

între care predomină cele legate de costul de producție și de gradul de complexitate a tehnologiei care poate fi adoptată.

În unele cazuri, un implant sau o proteză trebuie să prezinte o multitudine de proprietăți (rezistență la uzură, rezistența mecanică, biocompatibilitate, etc.) calități care în condiții normale nu sunt caracteristice unui singur material. De regulă, proprietățile mecanice bune ale materialelor metalice nu sunt asociate cu biocompatibilitatea superioară întâlnită la materialele ceramice sau polimerice. Pe de altă parte, proprietățile mecanice reduse și fragilitatea acestora din urmă limitează utilizarea lor în anumite cazuri.

Câteva exemple de utilizare a sistemelor compozite sunt:

- compozite dentare;
- sistemul metal-ceramică și/sau sticlă (de exemplu titan-alumină);
- sistemul apatită-acid polilactic;
- sistemul carbon-acid polilactic;
- sistemul fibre de fosfat de calciu-acid polilactic [8].

Biomaterialele compozite necesită proprietăți deosebite față de biomaterialele obișnuite, problema biocompatibilității fiind pe primul plan, datorită faptului că, fiind compuse din două sau mai multe materiale, există o probabilitate mai mare de a cauza reacții adverse ale țesuturilor umane.

Principalele materiale de ranforsare folosite pentru compozitele biomedicale, și care pot fi inerte, fie bioresorbabile, sunt fibrele de carbon, fibrele polimerice, ceramicele și sticlele.

Fibrele de carbon au fost acceptate ca biomateriale relativ recent, ele fiind utilizate ca material de ranforsare, pentru a crește proprietățile

mecanice ale sistemelor polimerice în care au fost incluse, utilizate în principal pentru aplicațiile ortopedice.

Compozitele carbon-carbon prezintă anumite proprietăți utile pentru utilizarea în scopuri medicale:

- puritate chimică (impurități sub 5%);
- integritate și elasticitate structurală;
- rezistență mecanică bună (300-600MPa);
- rezistență la oboseală bună;
- modul de elasticitate (4-7GPa) superior oaselor (0,1-2GPa);
- posibilități de sterilizare la temperaturi mari;
- transparență radiologică.

Referitor la fibrele polimerice, doar fibrele de aramide (fibre poliamide aromatice, cunoscute sub denumirea comercială de Kevlar) și fibrele de polietilenă de înaltă densitate au fost utilizate la ranforsarea altor polimeri. De asemenea, sunt utilizate și fibrele de polimeri absorbabili, cum ar fi fibrele de acid polilactic și acid poliglicolic.

Deoarece biomaterialele ceramice nu rezistă la sollicitări mecanice mari, în comparație cu metalele, ele au fost utilizate ca material de ranforsare pentru obținerea compozitelor biomedicale sub formă de particule. Bioceramicele utilizate sunt fosfați de calciu, fosfații pe bază de aluminiu, sticle ceramice și sticlo-ceramice și mineralele de oase. Plecând de la biocompatibilitatea hidroxiapatitei (HA) și proprietățile mecanice foarte bune ale aluminei (Al_2O_3) și policristalelor de zirconie tetragonală (TZP), s-au obținut biomateriale compozite în sistemul HA- Al_2O_3 și HA-TZP, obținute prin procesarea pulberilor ceramice. Aceste compozite se obțin însă foarte greu, datorită problemelor legate de diferența mare între

temperaturile de sinterizare și tendința de descompunere ale componentelor.

Un alt tip de biomaterial compozit utilizat pentru aplicații ortopedice este compozitul de tip wollastonit-apatit, obținut prin presare și sinterizare izostatică la cald. De asemenea, sunt utilizate și biomateriale compozite obținute din matrici de biosticle ranforsate cu fibre de titan. Biosticlele utilizate sunt din sistemul $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, care au o temperatură de tranziție vitroasă scăzută [8].

Compozitele cu matrice absorbabilă au fost folosite în situații în care este de dorit absorbția matricei, în scopul de a expune suprafețele unor țesuturi sau pentru eliminarea unor materiale de amestec cum ar fi antibioticele sau factorii de creștere. Cu toate acestea, motivele cele mai uzuale pentru folosirea acestei clase de matrici pentru compozite a fost obținerea unor proprietăți mecanice variabile în timp și asigurarea dizolvării implantului.

Compozitele cu matrici neabsorbabile sunt în general folosite ca biomateriale pentru că au proprietăți mecanice specifice superioare biomaterialelor omogene. Ranforsarea cu particule și cu fibre este utilizată la obținerea cimenturilor osoase și pentru rigidizarea unor structuri polimerice.

Bibliografie

- [1] Davis J.R., Handbook of materials for medical devices, ASM International, United States of America, 2003.
- [2] Cumpătă C. N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.

- [3] Pincovski E., Florea C.M., Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie, Ed. Printech, București, 1997.
- [4] *** <http://ro.wikipedia.org>
- [5] Chelariu R., Bujoreanu, Gh., Roman, C., Materiale metalice biocompatibile cu baza titan, Ed. Politehnicum, Iași, 2006.
- [6] Antoniac I., Biomateriale metalice utilizate la executia componentelor endoprotezelor totale de sold, Ed. Printech, București, 2007.
- [7] Bombac D.M., Brojan M., Fajfar P., Kosel F., Turk R., Review of materials in medical applications, Materials and Geoenvironment, vol.54(4), 2007, p. 471-499.
- [8] Balaban D.P., Biomateriale, Ed. Ovidius University Press, Constanța, 2005.

6

Biocompatibilitate

Atunci când un material este ales să interacționeze cu corpul, primul criteriu important de examinat este cel al biocompatibilității. Biocompatibilitatea unui material se poate defini dacă acesta produce doar reacții dorite sau tolerate la nivelul unui organism viu [1].

Un biomaterial ar trebui să nu fie toxic, adică este acum acceptat faptul că, pentru ca un material să fie funcțional, acesta ar trebui să fie mai mult decât netoxic sau inert în organism, în schimb ar trebui să se angajeze într-un răspuns adecvat cu corpul, astfel încât să-și poată îndeplini scopul.

Pentru a putea fi utilizat în interiorul corpului uman un material trebuie să îndeplinească anumite condiții de sterilitate și adaptabilitate, condiții ce formează așa numita biocompatibilitate, adică în final organismul să îl asimileze ca pe ceva organic. Noțiunea de biocompatibilitate este extrem de complexă și pentru a putea fi înțeleasă sunt necesare câteva noțiuni elementare de anatomie celulară și chimie [2].

Metalele, în contact cu organismul biologic, dau efecte complexe, producând o serie de reacții biologice, în funcție de concentrație, de timpul de expunere, etc. După modul de interacțiune biologică, metalele se împart în:

- Elemente metalice necesare în concentrații foarte mici, pentru organismul viu - numite elemente esențiale – printre care se amintesc cobalt, mangan, zinc, magneziu, sodium, potasiu, etc.;
- Elemente care produc reacții toxice pentru organism, dacă sunt prezente în concentrații mai mari, ca arseniu, cobalt, nichel, etc.; efectul citotoxic a fost demonstrat prin sistemul de culturi celulare;
- Metale cu potențial alergic ca nichel, cobalt și crom sunt considerate ca elemente puternic alergice;
- Metale și unii compuși metalici prezintă efect carcinogenic prin formarea de radicali liberi în contact cu mediul biologic [3-4].

Reacția globală a unui organism viu asupra unui implant este guvernată de un număr de factori ce determină dacă implantul este acceptat și își poate îndeplini pe deplin funcția sau nu. În figura 6.1 sunt enumerați parametrii de sistem, de unde se poate deduce că biocompatibilitatea este o proprietate a sistemului ce implică aspecte fizice, chimice, biologice, medicale și de forma geometrică [3].

Biocompatibilitatea reprezintă capacitatea unui material de a rezista în corpul uman o perioadă acceptabilă de timp fără efecte dăunătoare asupra organismului gazdă.

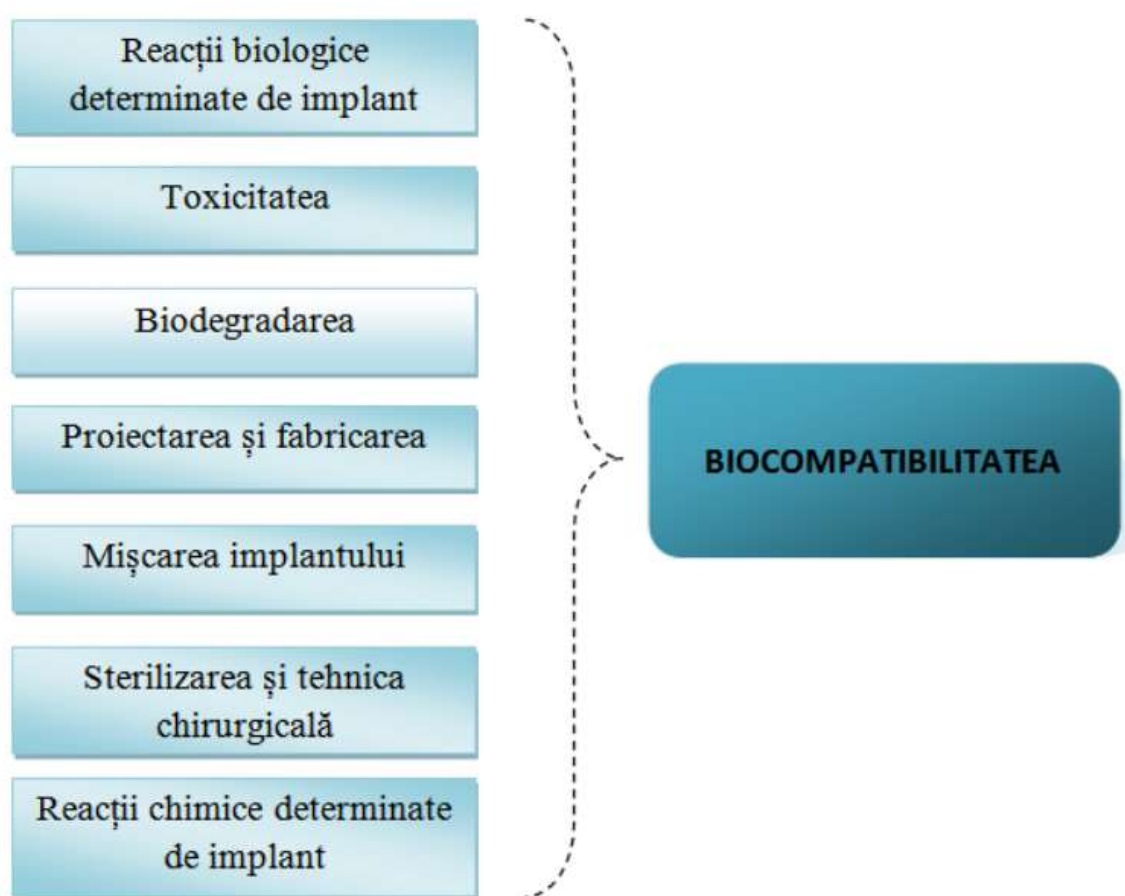


Figura 6.1. Parametrii de sistem ce determină biocompatibilitatea

Strategia generală pentru testarea biomaterialelor presupune evaluarea acestora în două moduri. Astfel se distinge evaluarea „*in vitro*”, efectuată pe culturi de celule sau în sânge și, în final, de modele „*in vivo*”, pe animale. În funcție de interacțiunile material-organism și reacțiile lor se poate interpreta biocompatibilitatea materialului, [61,62]. Succesiunea testelor aplicate în evaluarea unui nou biomaterial este enumerată în tabelul 6.1. (Recomandările N.I.H. pentru caracterizarea fizico-chimică a biomaterialelor).

Tabelul 6.1. Succesiunea testelor aplicate în evaluarea unui nou biomaterial, [1]

Teste in vitro	citotoxicitate – celule de cultură
	hemoliza-sânge uman sau animal
	mutagenicitate – celule umane sau de la alte mamifere, bacteria
Teste in vivo	toxicitate sistemică acută–șoarece
	sensibilitate –cobia
	pirogenicitate – iepure
	iritație intracutanată– iepure
	implant intramuscular – iepure
	hemocompatibilitate – șobolan, câine,...
	implant pe termen lung – șobolan, porcine,...

Toate materialele folosite la execuția implanteurilor medicale trebuie să fie biocompatibile, dar există diferite grade de biocompatibilitate, în funcție de utilizare. De exemplu, un implant care intră doar temporar în contact cu pielea nu este atât de pretențios ca un implant permanent. Există multe reguli, norme și regulamente cu privire la nivelele diferite de biocompatibilitate și valorile care trebuie atinse sau depășite.

Toate componentele dispozitivelor medicale și materialele brute trebuie să fie corespundă unor standarde, de aceea majoritatea furnizorilor de materiale brute execută teste și oferă rezultatele detaliate potențialilor clienți, care realizează dispozitive medicale [7-9].

Termenul de biocompatibilitate acoperă o arie largă de aspecte legate de proprietățile materialelor folosite, dintre care cele mai importante sunt: inerția chimică, toxicitatea, trombogenicitatea și rezistența la adeziune.

Cel mai important lucru reprezintă proprietățile suprafeței materialului care sunt diferite față de proprietățile interiorului materialului. Dar și acestea din urmă sunt relevante pentru funcționarea dispozitivului (de exemplu rezistența și rigiditatea unui implant

ortopedic), proprietățile suprafeței materialului fiind importante pentru interacțiunea cu mediul gazdă (de exemplu rezistența la coroziune).

Termenul de “degradare a biomaterialelor în mediu biologic” combină coroziunea biomaterialelor metalice sau deteriorarea biomaterialelor ceramice și polimerice cu comportarea țesutului gazdă. Degradarea mediului biologic rezultă din interacțiunea acestuia cu suprafața biomaterialului sau cu particule emise datorită coroziunii.

Principalele mecanisme de interacție dintre biomateriale și mediul biologic sunt cauzate de:

a) Influența biomaterialului asupra mediului biologic, prin:

- emisia de ioni metalici în procesul de coroziune și emisia de particule de oxizi sau de metal cauzată de acțiunile mecanice;
- alterările mediului biologic ca rezultat al procesului de coroziune electrochimică la suprafața biomaterialului metalic (creșterea sau scăderea pH-ului cauzată de coroziunea locală, micșorarea presiunii parțiale a oxigenului cauzată de o reacție catodică);
- influența biomoleculelor absorbite prin forțe de interacție, câmpuri electrice la suprafața biomaterialului, și influența celulelor înconjurătoare absorbite de curenții electrici cauzăți de coroziunea galvanică.

b) Influența mediului biologic asupra implantului, deci a biomaterialului (coroziunea, în cazul biomaterialelor metalice), prin:

- scăderea pH-ului cauzată de inflamația locală a unui țesut degradat.

Mediul biologic este surprinzător de agresiv și poate duce la fisurarea rapidă sau treptată a multor materiale. Inițial se poate crede ca pH-ul neutru, cu conținut scăzut de sare, și temperatura mică a corpului

omenesc ce constituie un mediu blând, dar multe mecanisme biologice cauzează deteriorarea implanturilor. Astfel, mecanismele care au ajutat organismul să supraviețuiască substanțelor străine agresoare de-a lungul mileniilor duc acum la respingerea biomaterialelor [9-10].

Pe lângă aceste solicitări, biomaterialele sunt expuse și solicitărilor de natură mecanică, în special abraziunii și încovoierii. Acestea se produc într-un mediu ionic apos, care poate fi activ electrochimic față de metale și plasticizant pentru polimeri. Proteinele interacționează cu biomaterialele și intensifică procesul de coroziune a biomaterialelor metalice.

Degradarea biomaterialelor implantate poate fi cauzată de mai mulți factori. De exemplu, crăpăturile asociate cu uzura au ca rezultat apariția de noi suprafețe atacate.

Degradarea biomaterialului poate modifica pH-ul, activând alte noi reacții. Hidroliza polimerilor poate genera specii hidrofile, care duc la umflarea polimerului și pătrunderea speciei degradate în corpul acestuia.

Biodegradarea este un termen ce poate fi folosit pentru reacții care se produc în câteva minute sau pentru cele care au loc în ani. Uneori se poate proiecta ca aceste reacții să se producă la un anumit timp după implantare, alteori acestea se produc la un anumit termen, neprevăzut. În urma biodegradării, biomaterialele implantate se pot dizolva, fărâmița, pot deveni elastice sau rigide. În ceea ce privește produsele rezultate în urma degradării, acestea pot fi toxice corpului sau pot fi concepute să realizeze o funcție farmaceutică [11].

Conform standardului ISO 10993, tipurile de teste care se efectuează pentru aprecierea biocompatibilității sunt: mutagenitatea,

toxicitatea sistemică acută, toxicitatea orală, citotoxicitatea, pirogenitatea, sensibilitatea, toxicitatea intravenoasă, hemoliza, iritația, implantarea.

Testarea biologică a biomaterialelor este descrisă/investigată prin (A) teste inițiale de răspuns biologic și (B) teste de evaluare complementară care sunt descrise în Tabelul 6.2.

Tabelul 6.2. Teste de evaluare inițială și complementare ale biomaterialelor [12-14]

(A). Teste de evaluare inițială	
1. Citotoxicitate	Prin utilizarea tehnicilor de cultură celulară, aceste teste determină liza (moartea) celulară, inhibiția creșterii celulare și alte efecte asupra celulelor provocate de dispozitivele, materialele și/sau extractele lor.
2. Sensibilizare	Aceste teste evaluează pe un model corespunzător, probabilitatea sensibilizării la contactul cu materialele, dispozitivele și/sau extractele lor. Aceste teste sunt adecvate, căci o expunere sau un contact chiar și în cantități minime de substanță potențial extractibilă, poate să conducă la reacții de sensibilizare sau alergie.
3. Potențial iritant	Aceste teste evaluează potențialul iritant al dispozitivelor, materialelor și/sau extractele lor, utilizând zone corespunzătoare sau țesuturi de implantare ca pielea, ochiul și mucoasele, pe un model adecvat. Testul (testele) realizat(e) trebuie să adapteze zona de aplicare (piele, ochi, mucoasă) și durata expunerii cu scopul de a determina efectele iritante ale dispozitivelor, materialelor și substanțelor potențial extractibile.
4. Reactivitate intracutanată	Aceste teste evaluează reacția locală a țesutului la extracte cu dispozitiv. Ele sunt aplicabile atunci când determinarea potențialului iritant prin testări cutanate sau pe mucoase sunt neadecvate (de exemplu, pentru dispozitivele cu acces la circuitul sanguin). De asemenea, aceste teste pot fi utile atunci când substanțele extractibile sunt hidrofobe.
5. Toxicitate sistemică (acută)	Aceste teste evaluează pe un model animal potențialele efecte dăunătoare datorate expunerii unice sau multiple, într-un timp mai mic de 24 h, a dispozitivelor, materialelor și/sau al extractelor lor. Ele sunt adecvate atunci când contactul antrenează o absorbție posibilă de substanță extractibilă toxică și produsele de degradare. Testele de pirogenicitate sunt incluse pentru a detecta pirogenicitatea extractelor, dispozitivelor sau materialelor. O singură testare nu poate diferenția pirogenicitatea indusă de către material, datorită contaminării cu endotoxine.
6. Toxicitate subcronică (subacută)	Aceste teste determină efectele unei expuneri simple sau multiple a dispozitivelor, materialelor și/sau extractelor lor pe o perioadă de timp de cel puțin 24 h, la cel mult 10% din durata de viață a animalului de experiență (de exemplu, până la 90 zile).
7. Genotoxicitate	Aceste teste utilizează culturi de celule de mamifere sau nemamifere, sau altfel de tehnici pentru a determina mutațiile genetice, modificări ale numărului și structurii cromozomiale precum și alte efecte toxice asupra ADN-ului sau genelor, provocate de către dispozitivele, materialelor și/sau extractele lor.
8. Implantare	Aceste teste evaluează efectele patologice locale asupra țesuturilor vii,

	atât la nivel macroscopic cât și microscopic, ale unui eșantion de material sau produs finit plasat sau implantat într-o zonă de implantare sau un țesut corespunzător pentru aplicația prevăzută. Se convine ca aceste teste să fie adaptate zonei și duratei de implantare. Pentru un material, aceste teste sunt echivalente celor de toxicitate subcutată, dacă se studiază și efectele sistemice.
9. Hemocompatibilitate	Aceste teste evaluează, pe un model sau sistem corespunzător, efectele dispozitivelor sau materialelor în contact cu sângele, asupra sângelui sau componentelor sanguine. Testele specifice de hemocompatibilitate pot fi, de asemenea, imaginat pentru a simula geometria, condițiile de contact și dinamica fluidelor, în dispozitivul sau materialul supus aplicațiilor clinice. Testele de hemoliză determină gradul de liză a globulelor roșii și eliberarea hemoglobinei provocată de către dispozitiv, materiale și/sau extractelor in vitro.
(B) Teste de evaluare complementare	
1. Toxicitate cronică	Aceste teste determină efectele unei sau mai multor expuneri ale dispozitivelor, materialelor și/sau extractelor lor pe durata unei perioade de cel puțin 10% din durata de viață a animalului de experiență (de exemplu, peste 90 de zile pentru un șobolan). Se convine ca aceste teste să fie adaptate zonei de aplicare și duratei de expunere.
2. Carcinogenitate	Aceste teste determină potențialul onconogen al dispozitivelor, materialelor și/sau extractelor lor, în urma unei sau mai multor expuneri sau contacte pe o perioadă de timp acoperind toată viața animalului supus testării. Aceste teste pot fi concepute în scopul examinării toxicității cronice și caracterul oncogen în cursul unui experiment. Testele de carcinogenitate nu sunt în general efectuate decât dacă există rezultate care converg și care provin din alte surse. Se convine ca aceste teste să fie adaptate zonei de aplicare și duratei de expunere.
3. Toxicitatea asupra producerii și dezvoltării (creșterii)	Aceste teste evaluează efectele potențiale ale dispozitivelor, materialelor și/sau extractelor lor asupra funcției de reproducere, dezvoltării embrionare (teratogenitate) și dezvoltarea prenatală și postnatală precoce. Testele de toxicitate sau testele biologice asupra producerii și creșterii nu sunt în general efectuate decât în cazul unde dispozitivul are o posibilitate de impact asupra capacității de reproducere a subiectului. Trebuie să se țină seama de locul de aplicare a dispozitivului.
4. Biodegradare	Atunci când există posibilitatea de degradare și/sau resorbție, aceste teste pot pune în evidență procesele de absorbție, distribuție, biotransformare și eliminare a substanțelor extractabile și produsele de degradare a dispozitivelor, materialelor și/sau extractelor lor.

Conform tendinței manifestată în ultima vreme, conceptul de biocompatibilitate trebuie conjugat cu acela de biofuncționalitate. Apar deci două componente. Prima este siguranța din punct de vedere biologic, care implică evitarea efectelor dăunătoare, iar a doua se referă la performanța funcțională in vivo a implantului, pentru realizarea cu succes a funcției pentru care a fost implantat.

Trebuie însă menționat faptul că măsurătorile experimentale sunt limitate deoarece realizarea condițiilor modelului de experimentare *in vitro*, astfel încât să fie cât mai aproape de condițiile *in vivo*, reale, este foarte greu, datorită compoziției extrem de complexe a mediului uman, în care unele substanțe prezente în concentrații foarte mici au un efect deosebit asupra degradării biomaterialelor. De cele mai multe ori rezultatele obținute reprezintă o colecție de „instantanee”, obținute în condiții foarte variate.

Bibliografie

- [1] Popa C., Căndea V., Șimon V., Lucaciu D., Rotaru O., Știința biomaterialelor, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [2] Minciună M.G., Contribuții privind îmbunătățirea proprietăților aliajelor de cobalt utilizate în aplicații medicale-Teză de doctorat, Iași, 2014.
- [3] Chen Q., Thouas G.A., Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering R*, vol.87, 2015, p. 1–57.
- [4] Leyens C., Peters M., Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications, Ed. Wiley-VCH, 2003, p. 423-431.
- [5] Baier R.E., Surface behavior of biomaterials: the theta surface for biocompatibility, *Journal of material science: Materials in medicine*, 17(11), 2006, p. 1057-1062.
- [6] Miculescu F., Tehnici de analiză și control a biomaterialelor, Ed. Printech, București, 2009.
- [7] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Țierean M.H., Minciună M.G., Achiței D.C., Ti-Mo Alloys used in medical applications, *Advanced Materials Research*, vol. 1128, 2015, p. 105-111.

- [8] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Istrate B., Physical and structural characterization of Ti-based alloy, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, (2015), Vol. VII, No. 2, pp.12-17.
- [9] Bălțatu M.S., Cimpoeșu R., Vizureanu P., Achitei D.C., Minciuna M.G., Microstructural characterization of TiMoZrTa alloy, (2015), *The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle IX. Metallurgy and materials science*, nr. 4, pp. 23-26.
- [10] Bălțatu M. S., Vizureanu P., Benchea M., Minciună M.G., Achitei A.C., Istrate B., Ti-Mo-Zr-Ta Alloy for Biomedical Applications: Microstructures and Mechanical Properties, *Key Engineering Materials*, Vol. 750, pp 184-188.
- [11] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Mareci D., Burtan L.C., Chiruță C., Trincă L.C., Effect of Ta on the electrochemical behavior of new TiMoZrTa alloys in artificial physiological solution simulating in vitro inflammatory conditions, *Materials and Corrosion*, vol. 67 , nr. 12, 2016, p. 1314-1320.
- [12] ***<http://www.scrigroup.com>
- [13] ***<http://www.rasfoiesc.com>
- [14] Minciună M.G., Contribuții privind îmbunătățirea proprietăților aliajelor de cobalt utilizate în aplicații medicale-Teză de doctorat, Iași, 2014.

7

Aplicații ale biomaterialelor

Domeniile de aplicații ale biomaterialelor sunt: ortopedia, chirurgia cardiovasculară, oftalmologia, stomatologia, urologia, chirurgia estetică, neurologia, material de sutură pentru vindecarea rănilor, sisteme cu eliberare controlată a medicamentelor. În figura 7.1 sunt evidențiate principalele aplicații ale biomaterialelor în corpul uman [1-3].

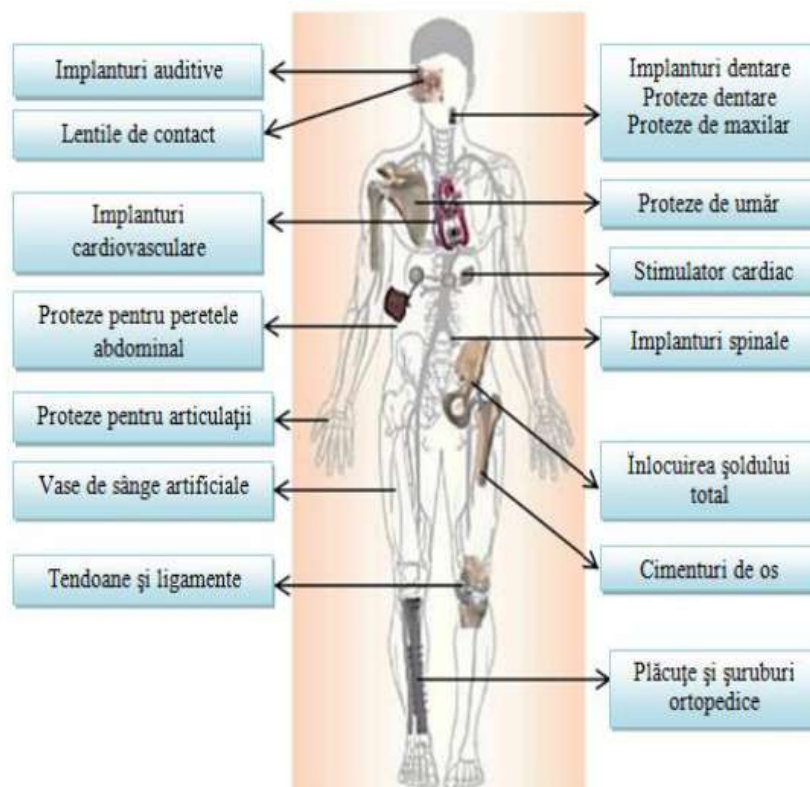


Figura 7.1. Diverse aplicații ale biomaterialelor în corpul uman [4-7]

Fiecare biomaterial sau dispozitiv trebuie să îndeplinească cerințe mecanice și de performanță, care își au originea în nevoia de a îndeplini funcția fiziologică potrivită cu proprietățile fizice ale materialului. Aceste cerințe se pot împărți în trei categorii:

- performanțe mecanice;
- durabilitate;
- proprietăți fizice.

În tabelul 7.1 sunt exemplificate biomaterialele utilizate pentru execuția implaturilor și exemple de astfel de implanturi.

Aplicarea diferitelor materiale în cadrul corpului uman poate fi privită din mai multe perspective conceptual diferite.

Un material biocompatibil poate fi privit din punct de vedere al scopului urmărit. Astfel, utilizarea materialelor biocompatibile presupune:

- menținerea vieții sau viabilității unui anumit organ uman (valve de inimă, filtre cardiovasculare, suturi cerebrale);
- înlocuirea unor părți bolnave sau distruse din corpul uman, care și-au pierdut funcționalitatea datorită unor maladii sau traume (endoproteze, implante dentare);
- asistarea în vindecarea unor părți din corpul uman (suturi, plăci osoase bioresorbabile);
- corectarea unor anormalități funcționale (pacemaker cardiac);
- îmbunătățirea funcțiilor umane (lentile intraoculare);
- corectarea problemelor cosmetice (piele artificială, implant de sân);
- ajutor în diagnostic și tratament (catetere, tub de dren) [8-10].

Tabelul 7.1. Biomateriale și implanturi pentru sistemele corpului uman

Biomateriale	Exemple de implanturi	Tip de implant
Metalice Oțeluri inoxidabile austenitice Titan și aliaje de titan Aliaj Co-Cr Aliaje dentare Aliaje cu memoria formei Aliaje neferoase (tantal, niobiu, zirconiu)	Plăci osoase, șuruburi, tije, sârme, dispozitive intramedulare, endoproteze	Ortopedic
	Implante și proteze dentare	Dentar
	Plăcuțe craniene	Neural
	Valve de inimă, filtre cardiovasculare	Cardiovascular
Polimerice Poliетенă Nylon Silicon Teflon Polipropilenă Acid polilactic Acid poliglicolic Polimetacrilat de metil Poliuretan	Proteze faciale; nas, ureche, sân și alte țesuturi moi artificiale	Plastic
	Implanturi și proteze dentare	Dentar
	Componente ale endoprotezelor, ciment osos	Ortopedic
	Inimi artificiale, vase de sânge	Cardiovascular
	Lentile intraoculare	Oftalmologice
	Suturi biodegradabile, segmente gastrointestinale	Reconstructiv
Ceramice Alumină Sticle ceramice Porțelan Carbon (grafit) Hidroxiapatită	Componente ale endoprotezelor	Ortopedic
	Implanturi dentare	Dentar
Compozite Carbon pirolitic-fibre de carbon Alumină-titan Compozite dentare Fosfat de calciu-acid polilactic	Endoproteze	Ortopedic
	Implanturi dentare	Dentar
	Valve de inimă	Cardiovascular

Luând în considerare criteriul temporal, contactul cu biomaterialele, prin intermediul aplicațiilor acestora, poate avea loc în moduri diferite:

- permanent (valve de inimă, organe artificiale);

- pe termen lung (implante neuronale, endoproteze, implante și proteze dentare);
- temporar (implante pentru osteosinteză).

De asemenea, în funcție de modul de implantare a materialului biocompatibil în organism, se pot întâlni următoarele situații:

- implantat în corp (endoproteze, tije centromedulare, plăci);
- în interiorul unei cavități a corpului uman (proteze dentare);
- în afara corpului uman, cu posibilitatea accesării unor țesuturi interne (tub de dren, fixatoare externe pentru osteosinteză).

Biomaterialele metalice sunt cele mai utilizate în diverse aplicații dintre care mai importante sunt cele ortopedice, dentare și cardiovasculare. Acestea sunt cunoscute pentru rezistența mare la uzură, ductibilitate și duritate ridicată. Metalele au fost în mod tradițional folosite pentru realizarea implanturilor supuse unor sarcini ridicate în corpul uman.

Metalele în stare pură sunt mai rar utilizate, aliajele acestora fiind mai des folosite datorită faptului că îmbunătățesc unele dintre proprietăți, cum ar fi rezistența la coroziune și duritatea. Majoritatea materialelor metalice, Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo și W, sunt tolerate de țesuturile vii în cantități foarte mici, deși unele elemente metalice sunt esențiale pentru funcțiile celulare [11-14].

Trei grupe de materiale (Tabelul 7.2) domină grupa biomaterialelor metalice: oțelurile inoxidabile 316 L, aliajele de cobalt-crom-molibden și titanul pur sau aliaje de titan.

Tabelul 7.2. Biomateriale metalice utilizate în chirurgie [15-19]

Element	Oțel 316 L	Aliajul Co-Cr- Mo	Titan	Aliaj Ti-6Al-4V
C	0,03%	0,035%	0,010%	5,5-6,5%
Co	-	ponderat	-	0,08%
Cr	17-20%	26-30%	-	-
Fe	ponderat	0,75%	0,3-0,5%	-
H	-	-	0,0125- 0,015%	0,25%
Mo	2-4%	5-7%	-	0,0125%
Mn	2%	1%	-	-
N	-	0,25%	0,03-0,05%	-
Ni	12-14%	1%	-	0,05%
O	-	-	0,18-0,40%	-
P	0,03%	-	-	0,13%
S	0,03%	-	-	-
Si	0,75	1%	-	-
Ti	-	-	ponderat	-
V	-	-	-	ponderat
W	-	-	-	3,5-4,5%

Aplicațiile biomaterialelor metalice utilizate în chirurgie sunt descrise în cele ce urmează.

7.1.Dispozitive metalice de fixare internă

Tehnicile chirurgicale folosesc dispozitive de fixare sub formă de sârmă, ace, tije, șuruburi, etc. care au constituit primele implante metalice, de la cele mai simple forme (ace) până la cele mai complexe (șuruburi, tije). Aproape toate aceste dispozitive sunt confecționate din materiale metalice biocompatibile.

Sârmele sunt utilizate pentru fixarea și refacerea fragmentelor de oase. Sunt folosite pentru reatașarea marelui trohanter în protezele de șold sau în fixarea fracturilor de oase lungi apărute la nivel diafizar.

*Tije*le sunt implanturi metalice folosite în fixări interne, mai ales în cazurile în care plăcile sunt greu de aplicat sau când stabilitatea oaselor nu se poate realiza prin alte soluții. Vârful tije este destinat să penetreze ușor osul, având forma și unghiurile realizate după un design corespunzător. Cele mai utilizate tije sunt cele de tip Steinman.

Șuruburile pot fi utilizate pentru fixarea oaselor în mod individual sau cu ajutorul plăcilor metalice. În practica curentă sunt folosite două tipuri de șuruburi, cu autofiletare sau normale.

Plăcile de fixare (Figura 7.2) a fracturilor sunt utilizate frecvent în procesul de vindecare a oaselor fracturate. Majoritatea plăcilor se execută din oțel inoxidabil și aliaje Co-Cr sau Ti [20-24].



Figura 7.2. Plăci de fixare [1-3]

Dispozitivele intramedulare sunt utilizate pentru fixarea fracturilor de-a lungul osului, prin inserția acestora în cavitatea intramedulară. Aceste implanturi trebuie să posede elasticitate în cavitatea osului, care să prevină rotirea și să asigure o fixare rigidă a fracturii. Dispozitivele intramedulare pot poziționa mai bine osul decât prin fixarea cu plăci față

de solicitarea de încovoiere și mai ales în fixarea central-axială a osului. Totuși, au ca dezavantaj rezistența slabă la torsiune, motiv pentru care utilizarea lor este limitată. Există mai multe tipuri de dispozitive de fixare intramedulară, deosebindu-se prin forma geometrică a secțiunii. Dispozitivele intramedulare se execută din oțel inoxidabil sau aliaje de Co-Cr.

Dispozitivele de fixare spinală se utilizează pentru corectarea curburii spinării. Cel mai utilizat astfel de dispozitiv este tija Harrington (Figura 7.3). Are construcția mult simplificată față de aparatele clasice, cu cârlige din oțel care se atașează de coloana vertebrală de cele două părți ale curburii scoliotice. La tijele din Ni-Ti, după perioada de relaxare se aplică o încălzire externă, ceea ce determină revenirea la lungimea inițială, în urma unei alungiri de aproximativ 1 cm, restabilindu-se forța corectă de întindere a vertebrelor.



Figura 7.3. Tija Harrington [1-3]

7.2. Clipuri anevrismale

Clipurile sunt dispozitive medicale metalice, utilizate în neurochirurgie, cu scopul de a scoate din circulația sanguină anevrismele cerebrale. Clipurile se fixează pe anevrism în timpul operației chirurgicale cu ajutorul unor aplicatoare speciale pentru fiecare tip de clip.

Materialele metalice utilizate în procesarea clipurilor anevrismale sunt cele impuse de standardele de specialitate pentru domeniul medical și anume: oțel inoxidabil austenitic, aliaje pe bază de Co-Cr și aliaje de

titan. Pe lângă condiția de perfectă biocompatibilitate cu țesuturile neurologice, aceste aliaje trebuie să posede o elasticitate controlată, pentru a asigura forța de strângere cerută în tehnica de clipare, fără a distruge celulele și țesuturile din zona în care a fost aplicat.

Oțelul inoxidabil austenitic este utilizat sub formă laminată, în bandă lată sau sârme de diverse diametre. Clasele de oțel inoxidabil care pot fi utilizate sunt 316, 316L și 317 caracterizate prin conținut foarte scăzut de carbon (max 0,1%) și total nemagnetice, aspect asigurat prin prezența structurii austenitice [25-28].

7.3. Proteze de disc intervertebral

Tehnica protezării discului intervertebral urmărește refacerea structurii naturale a discului și asigurarea unei perioade de utilizare a implantului îndelungată.

Studiile făcute în domeniul protezei de disc intervertebral au scos în evidență faptul că materialele utilizate în producerea protezei de disc (Figura 7.4) trebuie să se caracterizeze printr-o înaltă rezistență la oboseală dinamică, echivalentă cu durata de utilizare de aproximativ 40 ani, ceea ce ar corespunde la 107 cicluri de extensie-flexie. Materialele metalice și mai ales cele cu matrice metalică corespund unor asemenea utilizări. Cele mai frecvente astfel de materiale sunt aliajele de Co-Cr, titanul și aliajele de titan.

Cea mai cunoscută astfel de proteză este proteza tip Hedman (Figura 7.4), care constă din două plăci metalice unite printr-o balama.



Figura 7.4. Proteză de disc intervertebral tip Hedman [1-3]

Între plăci se găsesc dispuse două arcuri din aliaje de titan, care furnizează elasticitatea necesară.

Plăcile metalice se fixează de țesutul vertebrelor învecinate prin patru perechi de pinteni și două urechi tip placă, fixate prin șuruburi. Dezavantajul major al acestei proteze îl constituie distrugerea țesutului fibros în zona arcurilor.

7.4. Proteze articulare ortopedice

Încheieturile articulare ridică probleme suplimentare în comparație cu fracturile de oase ca uzură și coroziunea, precum și probleme suplimentare în ceea ce privește riscul de infecție.

Șoldul și umărul au articulații sferice, în timp ce genunchiul și cotul au articulații tip balama. Toate articulațiile posedă

suprafețecartilaginoase, care sunt lubrificate de fluidul tisular, ce reduce frecareadintre elementele articulației.

Materialele utilizate pentru realizarea protezelor articulare sunt metalice, ceramice, polimerice sau compozite.

Materialele metalice folosite pentru fabricarea protezelor articulare sunt redate în tabelul 7.3 [29-33].

Tabelul 7.3. Materiale metalice utilizate frecvent în articulațiile protetice

Metal/aliaj	Aplicație
Oțeluri inoxidabile 316 L	Tijă femurală, cap femural;
Aliaje pe bază de cobalt - aliaj Co-Cr-Mo turnat - aliaj Co-Ni-Cr-Mo forjat - aliaj Co-Cr-W-Ni forjat	Tijă femurală, capul femural, componente tibiale, componente femurale, straturi poroase;
Titan și aliaje pe bază de titan - titan de puritate chimică - aliaj Ti-6Al-4V - aliaje Ti-5Al-2,5Fe și Ti-6Al-7Nb	Straturi poroase, faze secundare în compozite ceramice și polimerice; Tijă femurală, capul femurului, componente tibiale, acoperiri; Tijă femurală, capul femurului.

7.4.1. Proteză de șold

Acestea constituie soluția chirurgicală de înlocuire a articulației coxo-femorale care asigură pacientului grade de mișcare apropiate de cea anatomică, cu o perioadă de utilizare îndelungată.

Componentele metalice ale protezei totale de șold sunt tija femurală (Figura 7.5), capul femural sferic, cupa acetabulară și suportul cupei acetabulare.

Din punct de vedere al modului de asamblare al capului sferic cu tija, protezele de șold pot fi clasificate în:

- proteze monobloc, la care tija face corp comun cu capul sferic;

- proteze modulare, la care capul sferic este realizat separat de tijă și se assemblează fie prin înfiletare, fie prin presare între suprafețe tronconice.

Din punct de vedere al modului de asamblare al capului sferic cu tijă, protezele de șold pot fi clasificate în:

- proteze monobloc, la care tijă face corp comun cu capul sferic;
- proteze modulare, la care capul sferic este realizat separat de tijă și se assemblează fie prin înfiletare, fie prin presare între suprafețe tronconice.



Figura 7.5. Tije protetice monobloc [32]

Tija femurală se realizează doar din materiale metalice, de tipul aliajelor de Co, Ti, sau oțel inoxidabil. Tijele prezintă mai multe variante constructive, ca de exemplu tija cu pivot sau tija Duh. Tija Duh este contruită din mai multe elemente care se assemblează între ele, acestea fiind tija propriu-zisă, trunchiul tije acoperit cu material ceramic și pivotul pentru fixarea capului sferic.

Capul femural sferic se execută din oțel sau aliaje de Ti și Co prin operații de matrițare la cald, după care urmează operații de prelucrări mecanice, tratamente termice și de finisare.

Cupa acetabulară (Figura 7.6) reprezintă al doilea element al articulației sferice, în care se rotește capul sferic. Cupa metalică se realizează din aliaje de titan sau cobalt, prin operații de ambutisare și prelucrări mecanice [31-36].

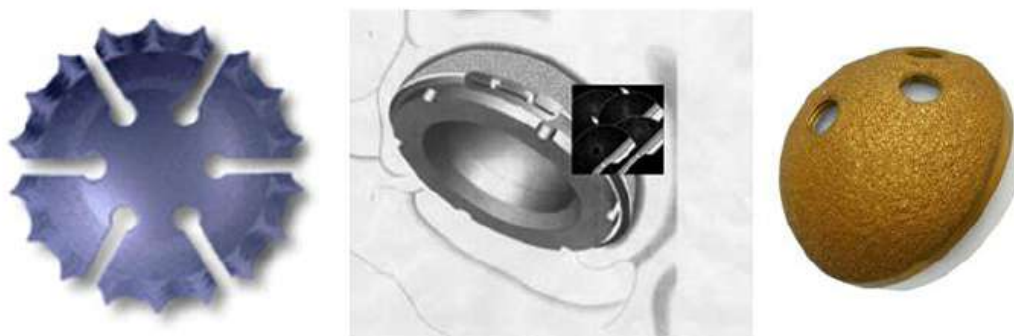


Figura 7.6. Cupa acetabulară [32]

Materialele folosite pentru realizarea protezei pot fi clasificate astfel:

- aliaje Co-Cr matrițate sau turnate;
- aliaje Co-Cr pentru capul tijei și capul femural combinate cu cupa acetabulară din polietilenă de mare densitate;
- oțel inoxidabil matrițat;
- aliaje pe bază de titan matrițate în combinație cu cupa din polietilenă de mare densitate.

7.4.2. Proteză articulară de genunchi

Protezele articulare de genunchi (Figura 7.7) înlocuiesc articulația naturală a genunchiului. Aceasta este alcătuită dintr-o componentă

superioară care se fixează la capătul inferior al osului femural și o componentă inferioară fixată la capătul superior al osului tibial.



Figura 7.7. Proteză articulară de genunchi [35]

Din punct de vedere al realizării articulației, protezele de gheenuchi se clasifică în:

- proteze cu articulație rabatabilă tip balama;
- proteză complexă sferocentrică.

Elementele constitutive ale articulației sunt platoul metalic, cu o parte implantată în cavitatea osului tibial, componenta superioară fixată de osul femural, articulată prin diferite procedee de platoul tibial. Pentru o mai bună fixare a tijelor în cavitatea osoasă și a dezvoltării țesutului osos pe componentele implantabile, componentele sunt acoperite cu straturi superficiale de materiale poroase.

Componentele metalice ale protezei de genunchi sunt realizate din aliaje Co-Cr sau din aliaje pe bază de titan, prin procedee de matrițare la cald, urmate de tratamente termice.

7.4.3. Proteză articulară de gleznă

Acestea (Figura 7.8) este realizată în principiu din două componente aflate în contact: componenta superioară, care este fixată la

capătul inferior al osului tibial și componenta inferioară, fixată pe osul talusului.



Figura 7.8.Proteză articulară de gleznă [1-3]

Din punct de vedere constructiv, protezele articulare de gleznă pot fi congruente sau incongruente. Protezele congruente au o stabilitate mai ridicată în articulație și reduc efectul de concentrare a efortului datorită suprafețelor de contact mai mari în comparație cu protezele incongruente.

Pentru realizarea protezelor de gleznă se folosesc aliaje Co-Cr în combinații cu polietilena de mare densitate [37-40].

7.4.4. Proteză articulară de cot

Protezele articulare de cot (Figura 7.9) sunt concepute pe principiul articulației rabatabile tip balama, care permite efectuarea mișcărilor de flexie și extensie. Proteza de cot este mai simplă de procesat și implantat în comparație cu protezele articulare sferice (șold și umăr), datorită mișcărilor mai simple pe care le asigură și a facilităților anatomice date de cele două oase lungi care constituie articulația anatomică a cotului.

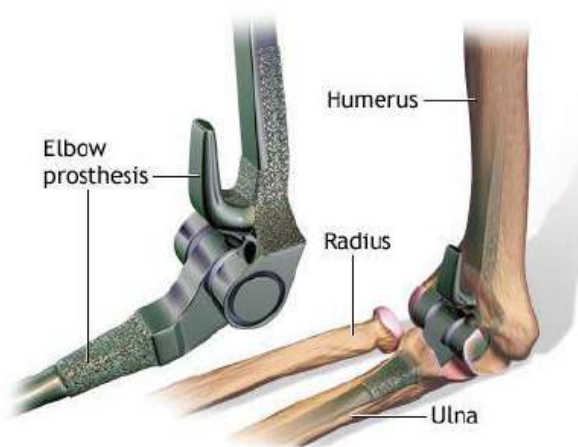


Figura 7.9. Proteză articulară de cot [1-3]

Materialele metalice folosite pentru confecționarea protezelor de cot sunt aliajele pe bază de cobalt-crom, oțelul inoxidabil și aliajele de titan. Componenta ulnară poate fi realizată și din materiale polimerice.

7.4.5. Protezele articulare de umăr

Acestea sunt realizate pe principiul articulației sferice, asemănătoare articulației șoldului (Figura 7.10). Componentele metalice ale acestei articulații se fac pe principiul concepției articulației de șold, elementele principale sunt tija humerală cu cap sferic și cupa, care se fixează în glenoid.



Figura 7.10. Proteză articulară de umăr [35]

7.4.6. Proteze articulare ale falangelor mâinii

Tratamentul clasic pentru artrozele interfalangiene este rezecția capului articular și solidarizarea resturilor rămase, cu dispariția în acest fel a deformațiilor și durerii, dar cu reducerea în același timp a mobilității și diminuarea stabilității și a rezistenței articulare (Figura 7.11).



Figura 7.11. Proteze articulare ale falangelor

7.5. Proteze cardiovasculare

Materialele care sunt utilizate în protezele cardiovasculare sunt în contact permanent cu sângele, motiv pentru care trebuie să prezinte și proprietăți de biocompatibilitate.

Materialele metalice utilizate în **protezele de valve cardiace** (Figura 7.12) constituie suportul rigid al valvei inelare artificiale. În afară de acesta, din material metalic este alcătuit și discul valvei [41-43].



Figura 7.12. Valvă cardiacă [7]

Cele mai utilizate metale pentru protezele cardiovasculare sunt aliajele pe bază de titan bifazice (Ti-Al-V) și aliajele pe bază de cobalt (Co-Cr-Mo). Îmbunătățirea rezistenței la coroziunea electrochimică a acestor componente se face prin acoperirea suprafeței metalice cu un strat de carbon pirolitic.

De asemenea materialele metalice intră și în alcătuirea **stimulatoarelor cardiace** (Figura 7.13). Cele mai utilizate biomateriale metalice în acest caz sunt platina și aliajele de platină (Pt-Ir), din care se confecționează electrozii stimulatorului cardiac și titanul de puritate comercială, care este materialul principal folosit la confecționarea carcasei stimulatorului, ce conține bateria și circuitul generatorului de puls.



Figura 7.13. Stimulator cardiac [35]

7.6. Materiale metalice utilizate în implantologia stomatologică

Principalele materiale metalice folosite în implantologia stomatologică sunt titanul și aliajele lui și zirconiu.

Titanul prezintă proprietatea de a acționa în cavitatea osoasă ca un catod și tinde să atragă ioni de calciu în jurul lui. Această proprietate permite apariția unor nuclee de hidroxiapatită în jurul implantului.

Biocompatibilitatea titanului ca material implantologic este dată de proprietatea oxidului de titan care se formează la suprafața metalului. Tratatul suprafețelor implantului de titan pentru îmbunătățirea biocompatibilității se poate realiza prin oxidare anodică pe cale electrolitică, prin oxidare în jet de plasmă de oxigen sau prin tratament prin evaporarea unor atomi metalici de suprafață. Astfel, la ora actuală majoritatea implantelor osteointegrante se execută din titan pur, care este tratat superficial în plasmă, cu formarea unui film protector, micronic, de oxizi de titan sau de hidroxiapatită, ce îi conferă proprietăți ideale de osteointegrare.

După forma lor, implantele endoosoase se împart în:

- implant spirală; implant cu șurub;
- implant cilindric;
- implant arc;
- implant lamă;
- implant degetar;
- implant în formă de arc zăvorât;
- implant în formă de diapason [43-45].

Dintre acestea, cele mai folosite sunt cele cu șurub, cilindrice și în formă de lamă.

Bibliografie

- [1] ***<https://www.ortopedie-arcalife.ro>
- [2] ***<https://www.ortopedumar.ro/artroplastia-de-cot/>
- [3] ***<http://www.ortokinetic.ro>
- [4] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Țierean M.H., Minciună M.G., Achitei D.C., Ti-Mo Alloys used in medical applications, *Advanced Materials Research*, vol. 1128, 2015, p. 105-111.
- [5] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Istrate B., Physical and structural characterization of Ti-based alloy, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, (2015), Vol. VII, No. 2, pp.12-17.
- [6] Bălțatu M.S., Cimpoeșu R., Vizureanu P., Achitei D.C., Minciuna M.G., Microstructural characterization of TiMoZrTa alloy, (2015), *The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle IX. Metallurgy and materials science*, nr. 4, pp. 23-26.
- [7] Bălțatu M. S., Vizureanu P., Benchea M., Minciună M.G., Achitei A.C., Istrate B., Ti-Mo-Zr-Ta Alloy for Biomedical Applications: Microstructures and Mechanical Properties, *Key Engineering Materials*, Vol. 750, pp 184-188.
- [8] Song Y., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T., Guo Z.X., et al. *Mater Sci Eng A*, vol. 260, 1999, p. 269–74.
- [9] Li S.J., Yang R., Li S., Hao Y.L., Cui Y.Y., Niinomi M., et al. *Wear* 257. 2004, p. 869–876.
- [10] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Mareci D., Burtan L.C., Chiruță C., Trincă L.C., Effect of Ta on the electrochemical behavior of new

TiMoZrTa alloys in artificial physiological solution simulating in vitro inflammatory conditions, *Materials and Corrosion*, vol. 67 , nr. 12, 2016, p. 1314-1320.

[11] Oliveira NT.C., Guastaldi A.C., Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 5, 2009, p. 399–405.

[12] Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., Ungureanu G., Gloriant T., Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, 2009, p. 3625–3639.

[13] Bălțatu M.S., Vizureanu P., Cimpoeșu R., Abdullah M.M.A.B., Sandu A.V., The Corrosion Behavior of TiMoZrTa Alloys Used for Medical Applications, *Revista de Chimie*, vol. 67, nr. 10, 2016, p. 2100-2002.

[14] Antoniac I., Biomateriale metalice utilizate la executia componentelor endoprotezelor totale de sold, Ed. Printech, București, 2007.

[15] Bombac D.M., Brojan M., Fajfar P., Kosel F., Turk R., Review of materials in medical applications, *Materials and Geoenvironment*, vol.54(4), 2007, p. 471-499.

[16] Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A., Biomedical applications of titanium and its alloys, *Biological Materials Science*, 2008, p. 46- 49.

[17] Niinomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, vol.243, 1998, p. 231-236.

[18] Linkow L.I., Prefabricated mandibular prostheses for intraosseous implants, *J Prosthet Dent.*, 20(4), 1968, p. 367–375.

- [19] Linkow L.I., The blade vent-a new dimension in endosseous implantology, *Dent Concepts*, 11 (2), 1968, p.3-12.
- [20] Lütjering G., Williams J.C., *Titanium-Second Edition*, Springer Science + Business Media, Germany, 2000.
- [21] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Mater. Sci.*, vol. 54, 2009, p. 397-425.
- [22] Bunea D., Nocivin, A., *Materiale biocompatibile*, Ed. și Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.
- [23] Vermeșan H., *Cercetări privind comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile supuse deformării plastice și nitrurării ionice - teza de doctorat*, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, 1998.
- [24] Popa C., Căndea V., Șimon V., Lucaciu D., Rotaru O., *Știința biomaterialelor*, Ed. U.T. Press, Cluj-Napoca, 2008.
- [25] Minciună M.G., *Contribuții privind îmbunătățirea proprietăților aliajelor de cobalt utilizate în aplicații medicale-Teză de doctorat*, Iași, 2014.
- [26] Chen Q., Thouas G.A., *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R*, vol.87, 2015, p. 1–57.
- [27] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications*, Ed. Wiley-VCH, 2003, p. 423-431.
- [28] Baier R.E., Surface behavior of biomaterials: the theta surface for biocompatibility, *Journal of material science: Materials in medicine*, 17(11), 2006, p. 1057-1062.
- [29] Miculescu F., *Tehnici de analiză și control a biomaterialelor*, Ed. Printech, București, 2009.

- [30] Bărbîntă A.C., Îmbunătățirea proprietăților aliajelor de Ti-Nb-Zr-Ta utilizate la fabricarea protezelor ortopedice-teză de doctorat, Iași, 2003.
- [31] Roșu R.A., Metode de obținere și de prelucrarea biomaterialelor pentru proteze umane-teză de doctorat, Universitatea “Politehnica”, Timișoara, 2008.
- [32] Davis J.R., Handbook of materials for medical devices, ASM International, United States of America, 2003.
- [33] Cumpătă C. N., Implaturi acoperite chimic cu hidroxiapatita biologică, Ed. Printech, București, 2012.
- [34] Pincovski E., Florea C.M., Compuși anorganici biocompatibili cu aplicații în implantologie, Ed. Printech, București, 1997.
- [35] *** <http://ro.wikipedia.org>
- [36] Țuculescu S.U., Bratu E., Lakatos S., Titanul în stomatologie, Ed. Signata, Timișoara, 2001.
- [37] Dobrescu M., Dumitrescu C., Vasilescu M., Titan și aliaje de titan, Ed. Printech, București, 2000.
- [38] Wang K., The use of titanium for medical applications in the USA, Mater. Sci. Eng. A, vol. 223, 1996, p. 134-137.
- [39] Dumitrașcu N., Biomateriale și biocompatibilitate, Ed. Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2007.
- [40] Balaban D.P., Biomateriale, Ed. Ovidius University Press, Constanța, 2005.
- [41] Mihăilescu C., Mihăilescu A., Georgescu N., Biomateriale de uz chirurgical, Ed. Tehnopress, Iași, 2011.
- [42] Lipșa C., Lipșa D.S., Biomateriale-Curs pentru anul I, Iași, 2009.