

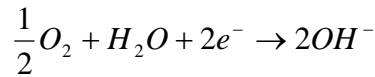
Processo di corrosione e reazione allergica

Un processo di corrosione comporta il verificarsi contemporaneo di:

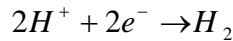
- un processo di ossidazione(dissoluzione del metallo)



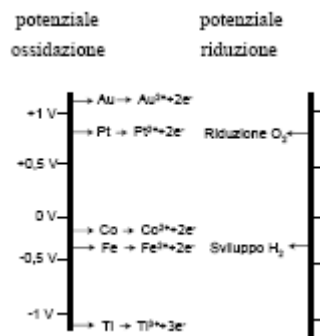
- un processo complementare di riduzione legato all'aggressività dell'ambiente:
 - generalmente in presenza di ossigeno(riduzione di ossigeno):



- in assenza di ossigeno(sviluppo di idrogeno):



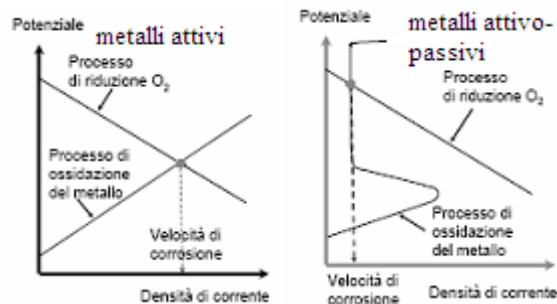
Perché un processo di corrosione possa avvenire, l'aggressività dell'ambiente(*potenziale di riduzione*) deve superare la resistenza del metallo a essere ossidato(*potenziale di ossidazione*):



Solo i metalli nobili(Au, Pt) non sono corrodibili in soluzioni neutre aerate, ma tali metalli hanno caratteristiche meccaniche insufficienti; tutti gli altri metalli(compresi Ti, Fe, Co, Ni, Cr) sono termodinamicamente suscettibili di corrosione in soluzione neutra aerata.

Se $E_{riduzione} \gg E_{ossidazione}$, cioè quando l'ambiente ha forte tendenza ad ossidare i metalli(alto lavoro motore termodinamico disponibile) si hanno due situazioni:

- *metalli attivi*: la velocità di corrosione è molto alta(perché la dissipazione cinetica del lavoro motore disponibile è bassa)
- *metalli attivo-passivi*: formano un ossido protettivo aderente(passivazione), che ostacola l'ossidazione del metallo sottostante(dissipando cineticamente molto lavoro motore disponibile); in questi casi la velocità di corrosione è pertanto molto bassa, anche se non nulla



I metalli attivo-passivi(acciai inossidabili, titanio e leghe, leghe di cobalto) in condizioni di passività hanno una velocità di corrosione apparentemente nulla, ma in realtà comunque presente($<0,03 \mu g / dm^2 \cdot giorno$), ad esempio:

- un mezzo di osteosintesi(in acciaio inossidabile) può subire un rilascio ionico pari a circa $500 \mu g/anno$
- un impianto dentale osteointegrato(in titanio) può subire un rilascio ionico pari a circa $2 \mu g/anno$

Considerando superati i fenomeni di corrosione generalizzata, i moderni biomateriali subiscono *corrosione localizzata*:

- *in fessura*(cervice corrosion)⇒ si verifica in presenza di piccole fessure tra superfici a contatto, fenomeno tipico per gli acciai inossidabili
- *per sfregamento*(fretting corrosion)⇒ quando due superfici sono soggette a carico di compressione con presenza di micromovimenti locali(tra chiodi endomidollari, nei coni morse delle protesi multicomponenti), fenomeno tipico delle leghe di titanio(ed in parte anche acciaio inox)
- *per vaiolatura*(pitting corrosion)⇒ tipico delle viti nei mezzi di osteosintesi(vedi pag.43)

In presenza di questi fenomeni di corrosione l'entità del rilascio ionico può aumentare notevolmente, fino a 100 volte⇒ si determinano:

- trascurabili effetti sull'integrità del dispositivo
- passaggio nei tessuti circostanti di ioni metallici, quindi attivazione della reazione infiammatoria locale e fenomeni allergici o sensibilizzazione(soprattutto per nickel, 30-40% della popolazione femminile)
- ostacolo ai processi di osteointegrazione

Ricerche condotte per verificare i fenomeni allergici hanno confermato che:

- la reazione allergica al nichel è strettamente legata all'entità del rilascio
- un *acciaio inossidabile austenitico* non suscettibile a corrosione localizzata(in fessura) può essere utilizzato senza problemi
- insorgenza di corrosione localizzata(in fessura), che determina un grande aumento del rilascio ionico è da evitare, utilizzando acciai inossidabili non suscettibili a tale forma di corrosione

Acciaio	Resistenza alla corrosione (corrente di passività)	Ni rilasciato in sudore artificiale ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{settimana}$)	Pazienti con reazione allergica (%)
AISI 316L	alta ($< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$< 0,05$	0
AISI 303	media ($> 1 \text{mA}/\text{cm}^2$)	$\approx 0,5$	14
rivestimento di Ni	bassa ($>> 1 \text{mA}/\text{cm}^2$)	> 70	96