



COMUNICATO ANDROMEDA n. 78/2000

CHI SI OSSIDA SI INTOSSICA

(GLI EFFETTI DELLE OSSIDAZIONI DELLE LEGHE PREZIOSE,
IN PARTICOLARE NEI DENTI,
E UN SISTEMA PER LA LORO ELIMINAZIONE)

La scelta delle leghe metalliche per uso odontoiatrico è stata sempre condizionata da fattori inerenti l'uso delle stesse in un ambiente aggressivo come quello della bocca.

La preferenza è caduta senz'altro sulle leghe a base aurea, essendo l'oro un metallo altamente stabile e scarsamente aggredibile da altre sostanze. Le esigenze tecniche legate alla realizzazione di protesi dentarie ha costretto i produttori di leghe metalliche ad associare all'oro altri metalli come il Platino, sostituito dal Palladio perché meno costoso, Argento ma anche Indio, Iridio, Gallio, e addirittura Ferro e Rame in varie percentuali; questi hanno la funzione di attribuire caratteristiche particolari alla lega, come il colore, la durezza, l'innalzamento del punto di fusione, la formazione di nuclei di cristallizzazione per la formazione del reticolo cristallino stabile e compatto. Purtroppo c'è il rovescio della medaglia: infatti alcuni dei metalli impiegati come l'Argento, il Gallio, ma soprattutto il Rame e il Ferro, impiegati nelle leghe di qualità scadente, ossidano fortemente durante il processo di fusione e di raffreddamento.

La formazione di questi ossidi avviene sia in superficie che in profondità, limitando in qualche maniera la corretta formazione del reticolo cristallino anche durante il trattamento termico successivo. Secondo quanto riportato anche in una ricerca condotta per conto del C.N.R. e pubblicata nel Settembre 1996 gli ossidi sono il presupposto per i fenomeni di corrosione mediante il rilascio di ioni potenzialmente tossici¹, e di fenomeni elettrolitici responsabili di elettrocorrosione.

Da questa premessa possiamo comprendere come la presenza degli ossidi sulla superficie metallica delle nostre leghe ma soprattutto nel suo interno siano responsabili di microfessurazioni del reticolo cristallino e attraverso queste i processi di corrosione possono attivarsi anche in profondità rendendo quindi la lega metallica preziosa un supporto microporoso in grado di favorire la formazione di placca batterica responsabile a sua volta della formazione di bassi valori di PH che favoriscono i processi di corrosione mediante gli ossidi presenti nel metallo; a questi si aggiungono

sostanze particolarmente aggressive come i cloruri e i solfuri contenuti negli alimenti che innescano, anche sulle superfici metalliche ad alto titolo aureo, fenomeni di "Tarnish" o discolorazione a macchie, espressione di un, se pur minimo, fenomeno di ossidazione.

L'uso di leghe ad alto titolo aureo al di sopra degli 800 millesimi, e tecniche di fusione rigorosamente corrette sotto vuoto riducono sensibilmente questi problemi, ma non del tutto e a costi piuttosto elevati sia per l'Odontoiatra che giustamente pretende un prodotto di elevata qualità, ma anche da parte dell'Odontotecnico che acquista materiali molto costosi e utilizza tecnologie altrettanto costose. Ciononostante non si ottengono i risultati sperati.

La presenza di tecniche "auro galvano" ha in effetti ridotto al minimo qualsiasi fenomeno ossidativo, ma tutti conosciamo i limiti meccanici di questa tecnica. L'introduzione del Titanio² invece, sembra aver superato la limitazione per la costruzione di strutture metalliche, sia dal punto di vista di carico meccanico, sia dal punto di vista di rilascio di ioni potenzialmente tossici ma solo se puro e non legato ad altri metalli come invece viene utilizzato nell'uso corrente.

L'uso di questo metallo però non è esente da problemi in quanto a fronte di un basso costo intrinseco, richiede procedure di fusione e lavorazione complesse e costose che scoraggiano non pochi laboratori.

Da qualche anno è stato sperimentato e testato un prodotto che utilizzato secondo un protocollo rigoroso sulle leghe auree di più vasta utilizzazione ha dimostrato di risolvere i problemi che come abbiamo visto sono a queste legati. Il TTSV gel (trattamento termico sotto strato vetroso) è un composto realizzato in laboratorio e che nasce dall'esperienza e dalla conoscenza della metallurgia che sono state premiate dalla conferma della reale validità nel trattamento delle leghe preziose a base aurea.

Questo prodotto interviene durante i punti critici della costruzione di una struttura protesica: il trattamento termico per la riorganizzazione del reticolo cristallino della lega e le successive fasi della cottura

della ceramica sul metallo. L'applicazione di una certa quantità di questo gel sul metallo da trattare vetrifica sulla superficie quando con il riscaldamento la struttura viene portata alla temperatura necessaria prevista dal protocollo tecnico isolando completamente il metallo dall'aria e quindi dall'ossigeno, intrappolando nel suo contesto gli ossidi che si sono formati durante la fusione e che si riformano in continuazione in presenza di ossigeno. Al termine di questo procedimento la sostanza vetrificata viene allontanata secondo il protocollo tecnico allegato al prodotto e la superficie della lega si presenta molto compatta, lucente e chiara.

Il trattamento con TTSV gel rimuove quindi efficacemente lo strato di ossidi superficiali.

L'assenza di ossidi ha suggerito che la lega in quello stato presenta un grado di corrosione inferiore al metallo non trattato in quanto non si possono verificare i fenomeni di elettrocorrosione che si svolgono in una soluzione salina come la saliva mediante un processo di ossido - riduzione in cui l'ossidazione avviene all'anodo (parodonto) e la riduzione al catodo (protesi) con il rilascio di ioni metallici potenzialmente tossici.

Il test sulla corrosione è stato condotto secondo le indicazioni della norma 4-15-78 modificata secondo le norme ISO. La corrosione si manifesta mediante corrente elettrica (causata da rilascio di ioni); misurando quindi la corrente che passa attraverso il metallo ad una data differenza di potenziale, si può capire se e quanto il metallo si stia corrodendo.

Sono stati commissionati tests di ricerca per verificare l'efficacia del prodotto usato nell'impedire la formazione di ossidi e della sua capacità di rimuoverli. L'incarico è stato affidato alla Nobil Bio Ricerche cui sono stati inviati campioni di metallo con titolo 450 millesimi con presenza di Pd 38,82 - Ag 6.0 - In 1.5 - Ga 1.5 fusi nella maniera tradizionale, alcuni non trattati, ed alcuni trattati con TTSV gel. Sottoposti ad osservazione con microscopio elettronico a scansione a 1500 ingrandimenti è risultato che la superficie della lega trattata si presenta molto più liscia e levigata rispetto a quella non trattata; a questa differente morfologia corrisponde una differente composizione chimica: l'analisi EDX condotta sul campione trattato evidenzia la pressoché totale assenza di ossidi di Indio, Gallio e Ossigeno (Fig. 1) abbondantemente presenti nell'analisi della lega non trattata (Fig. 2).

I risultati evidenziano che la lega trattata con TTSV gel mostra, nelle condizioni sperimentali utilizzate, una resistenza alla corrosione superiore rispetto alla non trattata; infatti il suo potenziale di rottura, il potenziale cioè a cui si inizia ad osservare un aumento di corrente è di circa 100 mV superiore alla lega non trattata. Il dato ottenuto riflette la maggiore "nobiltà" della lega trattata che non presenta la copertura di ossidi della lega convenzionale. È verosimile affermare che nei siti di saldatura, dove sia per il tipo del metallo usato, sia per i componenti del saldame, sia per la tecnica di saldatura a cannello che tende ad inglobare ossigeno, la concentrazione degli ossidi sia ancora più elevata e che quindi il trattamento con

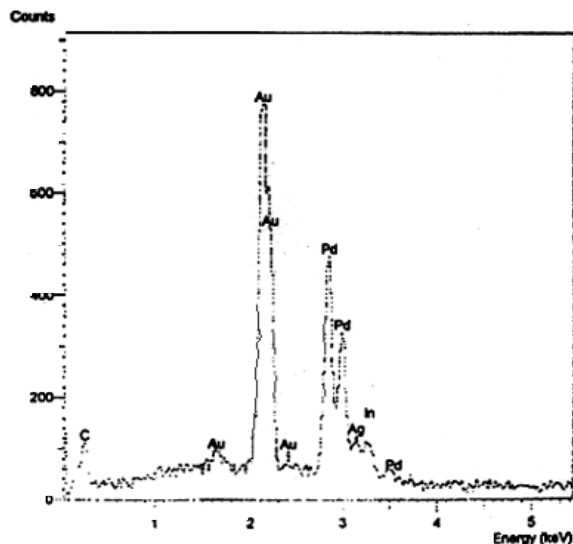


Fig. 1 - Lega trattata

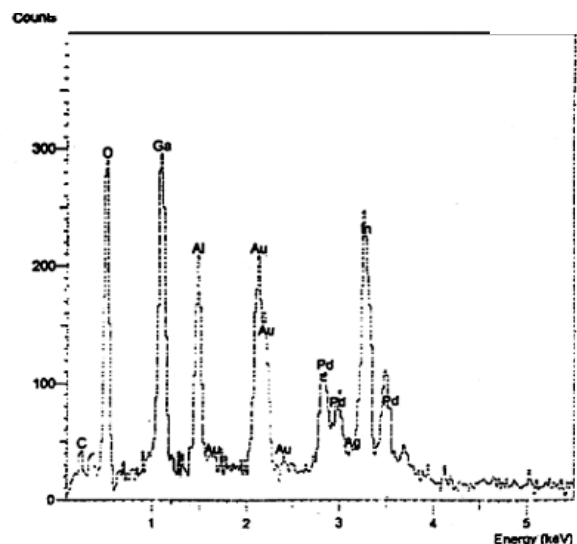


Fig. 2 - Lega non trattata

TTSV gel riesca a rimuoverli totalmente equiparando la qualità del metallo da saldare a quello che compone la saldatura risolvendo anche qui un noto problema. La valutazione di citotossicità è stata rilevata attraverso l'indagine microscopica di fibroblasti di topo L-29 e il test MTT che individua la presenza di effetti tossici mediante il rilievo della diminuzione dell'attività dell'enzima mitocondriale Succinato Deidrogenasi (SDH). Anche in questo caso i risultati sono stati incoraggianti: la superficie della lega trattata è stata omogeneamente colonizzata da cellule in buono stato metabolico, analogamente alla lega non trattata che pur rilascia elementi potenzialmente tossici anche se in concentrazioni non misurabili.

Va ricordato però che l'indagine è stata condotta in vitro dove non vengono riprodotte le condizioni in vivo, dove il PH e sostanze aggressive come cloruri e solfuri possono attivare lo scambio ionico legato alla presenza di ossidi. Una ulteriore indagine è stata svolta per valutare il potenziale elettrochimico dei metalli per uso odontoiatrico trattati con TTSV gel.

Le misurazioni sono state effettuate con l'apparecchio CSM Amalgamometro. Con questo apparecchio si misura il potenziale elettrico che si produce tra metallo e tessuto parodontale, ovvero il flusso di ioni.

I valori vanno misurati in microampère. Quelli superiori a 6 sono considerati patologici. Tutti i metalli non trattati testati hanno fatto rilevare valori altissimi, da 20 a 70 microampère mentre quelli trattati con TTSV fanno rilevare valori uguali a 0 confermando l'assenza di flusso di ioni.

Questi tests che sono stati effettuati confermano che le leghe preziose trattate con TTSV gel sono quindi più stabili, non liberano ioni potenzialmente tossici ed acquistano una biocompatibilità più elevata di quelle non trattate.

Nella maggioranza dei casi, l'idea che lo strato di ossidi superficiale favorisca il legame metallo ceramica potrebbe indurre a pensare che questo si riduca dopo che il metallo viene trattato con TTSV gel.

Molte ditte produttrici di metallo sostengono questa teoria, sopravvalutando la funzione dei legami elettrochimici delle forze di Van der Waals ma sappiamo che il 98% del legame metallo/ceramica è dovuto alla capacità meccanica aggrappante dell'interfaccia e che questa capacità può essere ridotta o da scorretto protocollo di lavorazione o da incompatibilità tra metallo e ceramica che possono avere coefficienti di dilatazione diversi.

Eliminando questo tipo di problemi, l'incidenza delle forze di Van der Waals può essere considerata trascurabile.

Al Joint Research Centre finanziato dalla European Commission, presso lo Institute for Health and Consumer Protection, sono stati condotti tests comparativi sul legame metallo/ceramica che confermano la bontà dell'interfaccia metallo/ceramica dei campioni trattati con TTSV gel messi a confronto con campioni non trattati.

Altre prove per il legame metallo/ceramica sono state effettuate con test comparativi di rottura a taglio su campioni parzialmente ceramizzati; sono risultati valori medi di 30,46 MPa per il non trattato, e 29,16 MPa per il trattato, confermando la sovrapposibilità del grado di resistenza del legame.

Tutti questi test comparativi³ ci dimostrano quindi che il trattamento con TTSV gel delle leghe preziose anche a basso titolo aureo eleva in maniera assoluta la biocompatibilità e la resistenza alla corrosione dei manufatti protesici a cominciare dal perno moncone fino alle strutture più sofisticate, in special modo quelle che si avvalgono di riabilitazioni implantologiche, che giornalmente vengono installate in bocca ai pazienti.

È inutile dire quanto sia importante contare sulla inalterabilità ed innocuità di questi presidi riabilitativi, che sono finalizzati a migliorare in ogni senso la qualità della vita quotidiana dei pazienti che si rivolgono agli specialisti soprattutto come medici.

Essi adesso possono contare non solo sulla capacità professionale di chi conosce e pratica questa metodica antiossidativa, ma anche sull'acquisizione di una protesi che garantisce la massima biocompatibilità con assenza di fenomeni secondari (che potrebbero fra l'altro essere assicurati sul certificato di conformità qualificando maggiormente il lavoro degli specialisti del settore).

1) Si possono ascrivere all'azione tossica locale fenomeni come: sanguinamento delle gengive, tatuaggi gengivali, afte, stomatiti, arrossamento della lingua, alterazioni del gusto, iperplasie gengivali associate a parodontiti croniche responsabili di riassorbimento osseo ed eccessiva produzione di placca, dovuta a ben 41 tipi di batteri diversi, alcuni dei quali, ritenuti responsabili di malattie cardiache, sono stati isolati anche in sede di infarto miocardico. Gli effetti sistemici invece possono manifestarsi in varie parti del corpo con allergie, eczemi, disturbi oftalmici, disturbi neurologici, patologie gastroenteriche, riniti, faringiti, acufeni e via dicendo soprattutto a contatto con oggetti di provenienza dall'industria orafa, come anelli, orecchini, collane, monili per il *piercing*, adesso così di moda, e oggetti simili.

2) Ricordiamo che il titanio che viene comunemente usato si presenta sotto forma di leghe con altri metalli che presentano anch'esse un alto potenziale elettrochimico e i cui valori, scarsamente controllabili in ambiente ad alto livello tecnologico, a maggior ragione non lo sono nei laboratori dei piccoli artigiani.

La provenienza di queste leghe è Russa (da lì spesso arriva metallo con caratteristiche radioattive, e nessuno ci garantisce che non venga immesso sul mercato attraverso canali paralleli), Americana, Giapponese e Tedesca.

Gli interessi commerciali della globalizzazione impongono sul mercato mondiale l'uso delle leghe al titanio perché oltre ai costi molto bassi del metallo si rende necessario il rinnovo di tutto il parco attrezzature per la nuova tecnologia (come a dire che l'interesse primario non è certo la salute pubblica!).

3) La grave e persistente problematica legata alla corrosione delle leghe di uso sanitario è stata oggetto di non poche discussioni e ricerche continue a livello internazionale, affrontata e pubblicata dal ICFAM-CNR in Internet <http://rigel.icfam.ge.cnr.it/prog04.h>; http://summa.intosquare.it/dentista/dm_0796/01.htm, e da illustri ricercatori come il Dr. MED. MARKUS GREWE, Specialista in Dermatologia Heinrich-Heine University Dusseldorf - Department of Dermatology - Moorenstraße 5 D-40225 Dü.

In relazione alla tossicità delle leghe metalliche preziose per uso odontoiatrico ed orafa è stato richiesto al Consiglio Superiore della Sanità un parere tecnico, e al Ministro della Sanità un Provvedimento legislativo, e per conoscenza è stata inviata nota informativa all'Ordine dei Medici e degli Odontoiatri e A.N.D.I. Sede Centrale Roma, Associazione per la promozione e la tutela della salute, a tutte le Associazioni a difesa del Consumatore, ed infine anche alla Commissione Europea.