

RISERVATO RISERVATO RISERVATO RISERVATO

***RAPPORTO SULLE ANALISI ESEGUITE
PER LA VALUTAZIONE DI IMPIANTI BIOMECC S.r.l.***

Riferimento: Materiali descritti nei D.d.t. BIOMECC S.r.l n. 187044 del 18.12.2018 e n.
192112 del 01.04.2019

ns. riferimento: 2501801125

Valutazioni eseguite da:

Dr.a Clara CASSINELLI

Dr. Marco MORRA

Portacomaro, 18/04/2019

n. copie distribuite: 1

destinatario: Sig. Olivio Della Bella, Biomecc S.r.l., Via Nazionale Nord, 21/a 23823
COLICO (LC)

IL TESTO DI QUESTA RELAZIONE E' CONSERVATO SU DISCO PRESSO NBR . LE IMMAGINI VENGONO
FORNITE ANCHE COME SINGOLI FILES.TIF

RISERVATO RISERVATO RISERVATO RISERVATO

Scopo del lavoro

La valutazione eseguita aveva lo scopo di verificare il grado di pulizia superficiale, l'efficienza del processo di decontaminazione e le caratteristiche morfologiche di impianti in titanio forniti da Biomec S.r.l.. In particolare, le analisi sono state effettuate sulle superfici implantari

- prima del processo di confezionamento, cioè, in pratica, al termine delle operazioni di decontaminazione e assemblaggio effettuate da Nobil Bio Ricerche, prima del processo di confezionamento finale effettuato presso Biomec

- dopo il confezionamento finale svolto nella camera bianca Biomec e dopo sterilizzazione.

Obiettivo finale, quindi, era verificare che le caratteristiche superficiali precedenti le operazioni del confezionamento fossero rimaste inalterate al termine del processo di confezionamento.

In particolare, per ottenere le informazioni richieste, sono state utilizzate le seguenti tecniche:

- 1) Analisi della composizione superficiale mediante XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- 2) Valutazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) con modalità normale e con detector per elettroni retro diffusi (BSE=Back Scattered Electrons).

Materiali

Oggetto di analisi sono stati impianti in titanio commercialmente puro forniti da Biomec, in particolare, come riportato nel D.d.t. Biomec n. 187044 del 18.12.2018:

- 6 impianti vite conici D.6.5 L. 17 TM 2.0 articolo 705617, commessa 1851635;

-6 impianti F4G D. 4.50 0° L. 15 corti, articolo SF4G4500150S, commessa 1851634.

Le verifiche sono state effettuate:

- 1) al termine dei trattamenti di mordenzatura acida e decontaminazione effettuati presso Nobil Bio Ricerche (impianti D.d.t.n. Biomec n. 187044 del 18.12.2018). Si tratta, quindi, di impianti mordenzati e decontaminati ma non confezionati e non sterilizzati. Al termine dei processi di trattamento e decontaminazione Nobil Bio Ricerche, 3 esemplari per tipologia implantare sono stati estratti dalla carta in alluminio in cui erano conservati in camera bianca, immediatamente

prima dell'analisi, senza necessita' di preparazioni, riducendo, anzi, al minimo la manipolazione ed evitando ogni contatto con la superficie. Due esemplari sono stati sottoposti ad analisi XPS, uno ad analisi SEM.

2) dopo il processo di confezionamento finale effettuato da Biomec (impianti D.d.t. 192112 del 01.04.2017). Anche in questo caso 3 esemplari per tipologia sono stati estratti dalla confezione finale di vendita sigillata immediatamente prima dell'analisi, senza necessita' di preparazioni, riducendo sempre al minimo la manipolazione ed evitando ogni contatto con la superficie. Due esemplari sono stati sottoposti ad analisi XPS, uno ad analisi SEM.

Metodi

1. Valutazione della composizione superficiale mediante analisi XPS

La composizione chimica della superficie degli impianti oggetto di analisi e' stata valutata mediante analisi XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) o ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Entrambi i nomi, che indicano la stessa tecnica, sono usati nella letteratura scientifica a riguardo). Questo tipo di tecnica consente di ottenere la composizione qualitativa e quantitativa degli strati piu' esterni dei materiali (nel caso dei metalli, la profondita' analizzata e' di circa 5 nanometri (nm)) e fornisce quindi un'indicazione diretta della composizione chimica degli strati del materiale che vengono in contatto effettivo con il tessuto osseo.

L'analisi e' stata eseguita con uno strumento Perkin Elmer PHI 5600 ESCA System. Esso e' dotato di una sorgente di raggi X monocromatica con anodo di Al. La pressione all'interno della camera di analisi e' stata mantenuta a circa 10^{-9} Torr.

Il risultato dell'analisi e' espresso in % atomico.

2. Osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) con analisi degli elettroni retrodiffusi (BSE)

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM e SEM-BSE) con modalita' normale e con detector per elettroni retro diffusi (BSE=Back Scattered Electrons) e' stata eseguita

mediante uno strumento EVO MA 10 (ZEISS). I parametri salienti dell'analisi (potenziale di accelerazione degli elettroni= EHT, working distance= WD, ingrandimento= Mag, tipo di detector utilizzato= Signal A, riferimento dimensionale in micrometri, sono riportati direttamente sulla striscia bianca in basso di ciascuna fotografia). L'analisi SEM condotta utilizzando un detector in grado di rivelare gli elettroni retrodiffusi (Signal A= NTS BSD), fornisce indicazioni sulla presenza di elementi diversi dal titanio, poiche' l'efficienza di retrodiffusione e' funzione del numero atomico.

Un materiale composto da differenti elementi produrra' un'immagine con diversi livelli di grigio, in cui al numero atomico piu' basso corrisponde il grigio piu' scuro. L'applicazione di questa modalita' di osservazione risulta, quindi, di notevole utilita' nella valutazione dell'efficacia dei protocolli di decontaminazione di materiali metallici; tipico esempio e' rappresentato dall'immediata possibilita' di evidenziare residui carboniosi, che risultano piu' scuri della base metallica dell'impianto sulla quale si appoggiano. Quindi, l'analisi microscopica e' stata effettuata realizzando immagini a basso e medio ingrandimento con il detector per elettroni retrodiffusi (Signal A=CZ BSD) in modo da avere al contempo una visione d'insieme e un'informazione chimica qualitativa della superficie dell'impianto. Le immagini a piu' elevati ingrandimenti, invece, sono state acquisite con detector convenzionale (Signal A= SE1).

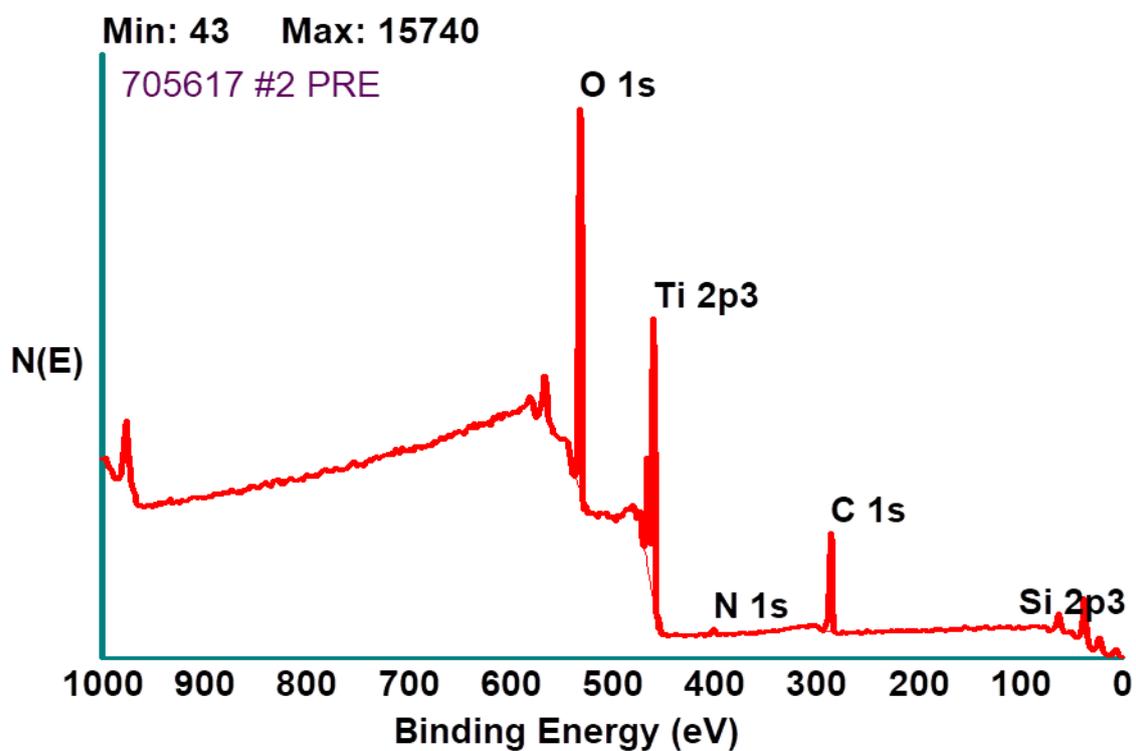
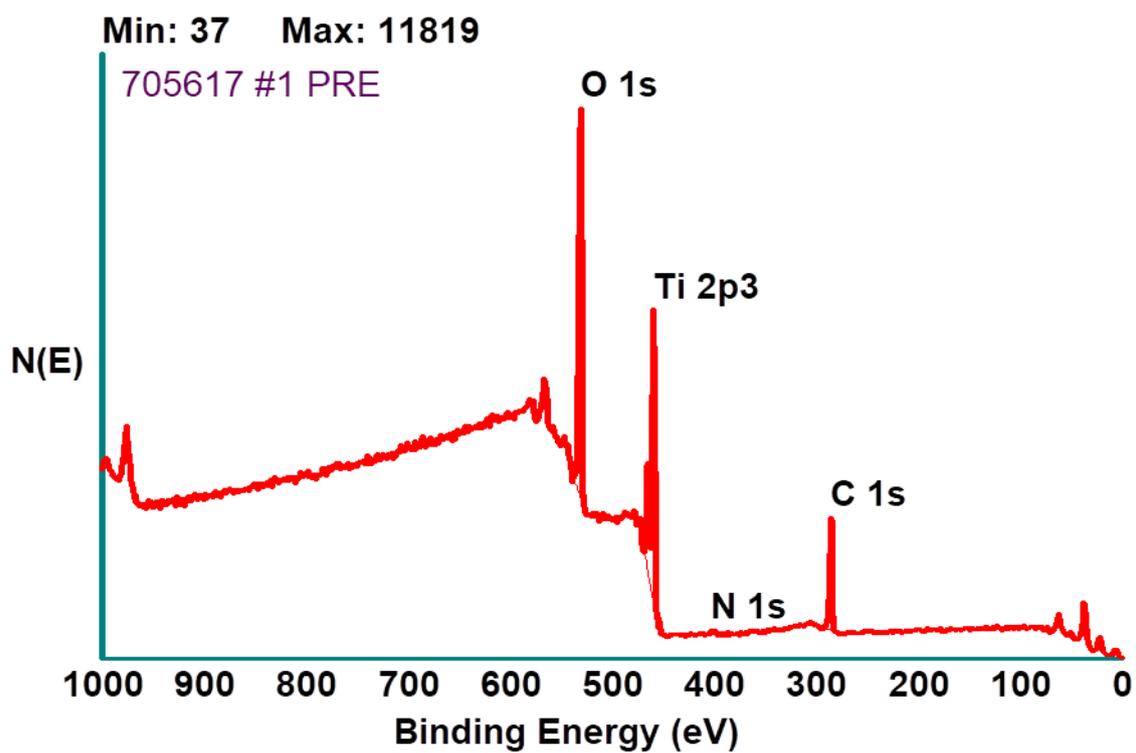
Risultati

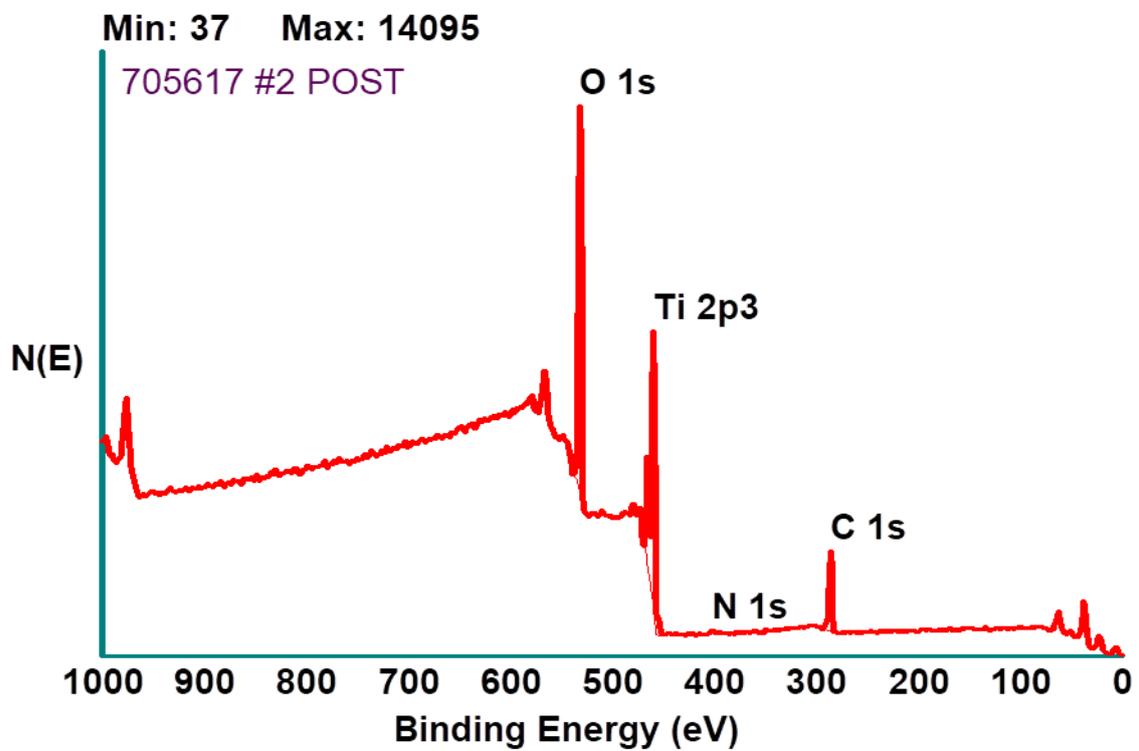
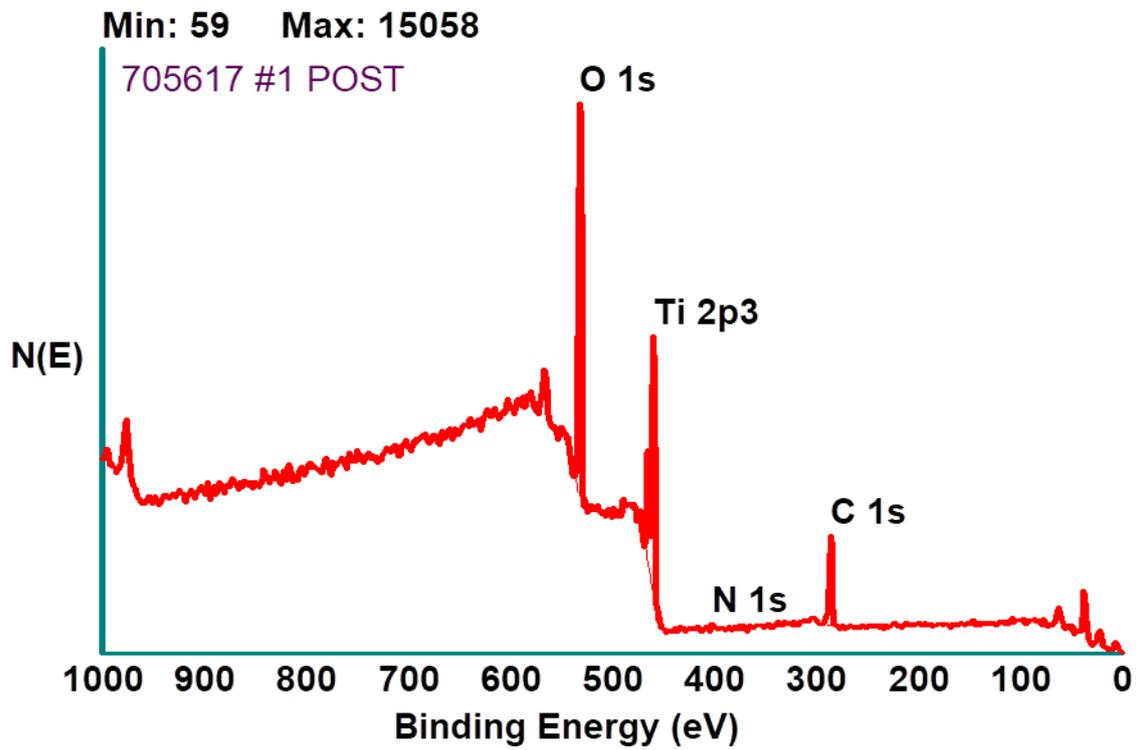
1. Analisi XPS

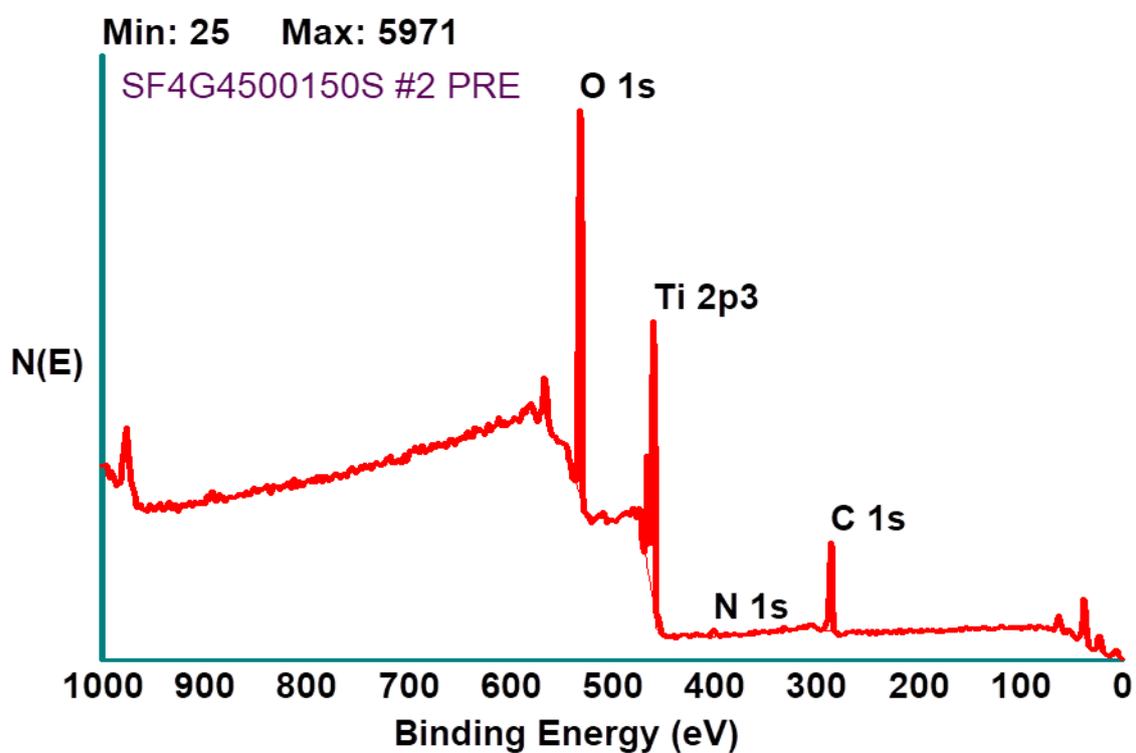
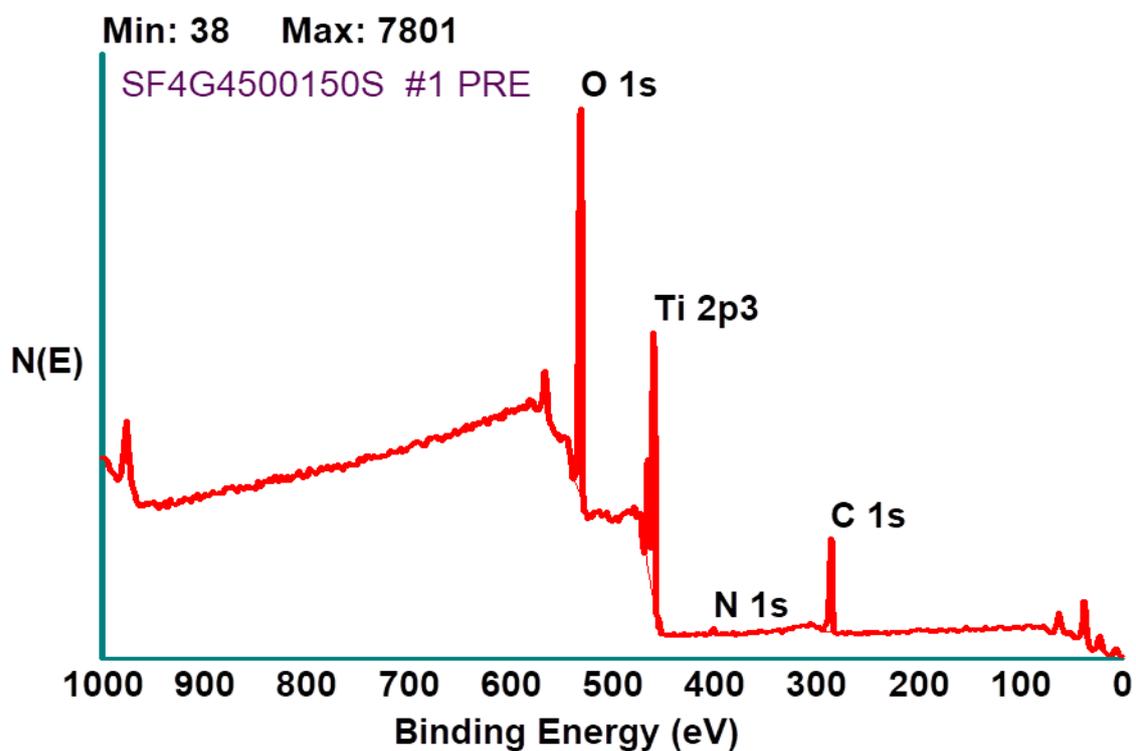
La composizione superficiale degli impianti Biomec analizzati e' riportata nella tabella sottostante. Gli spettri XPS sono riportati nelle pagine successive.

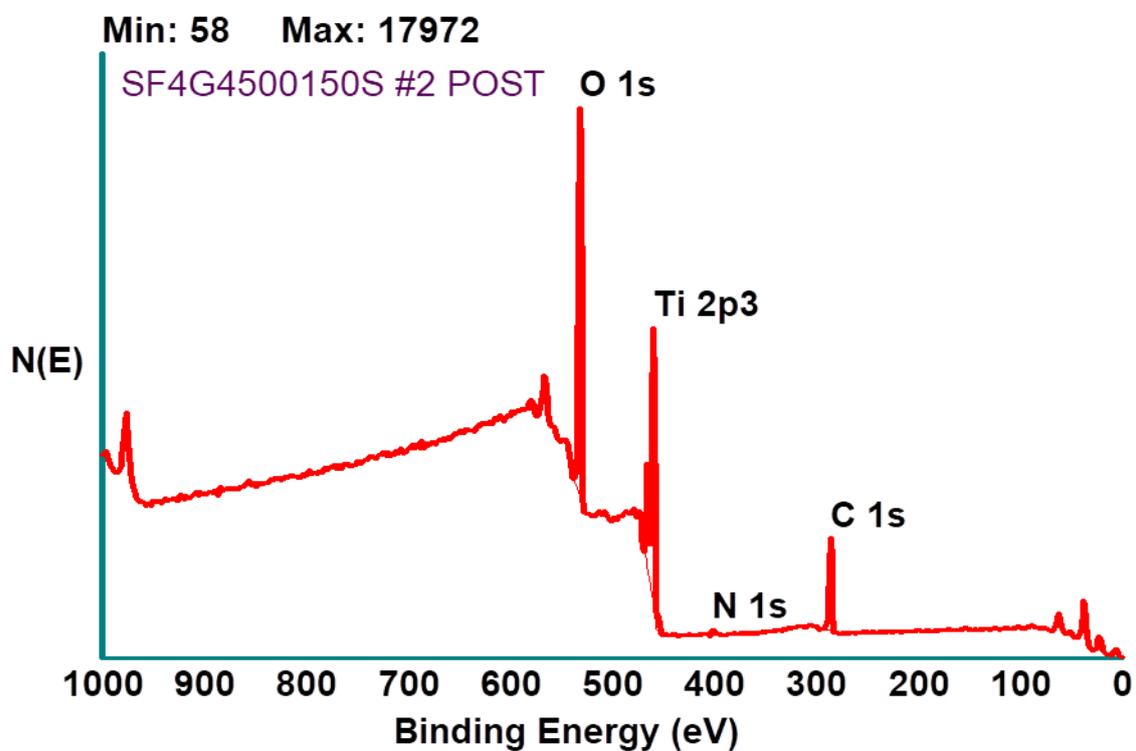
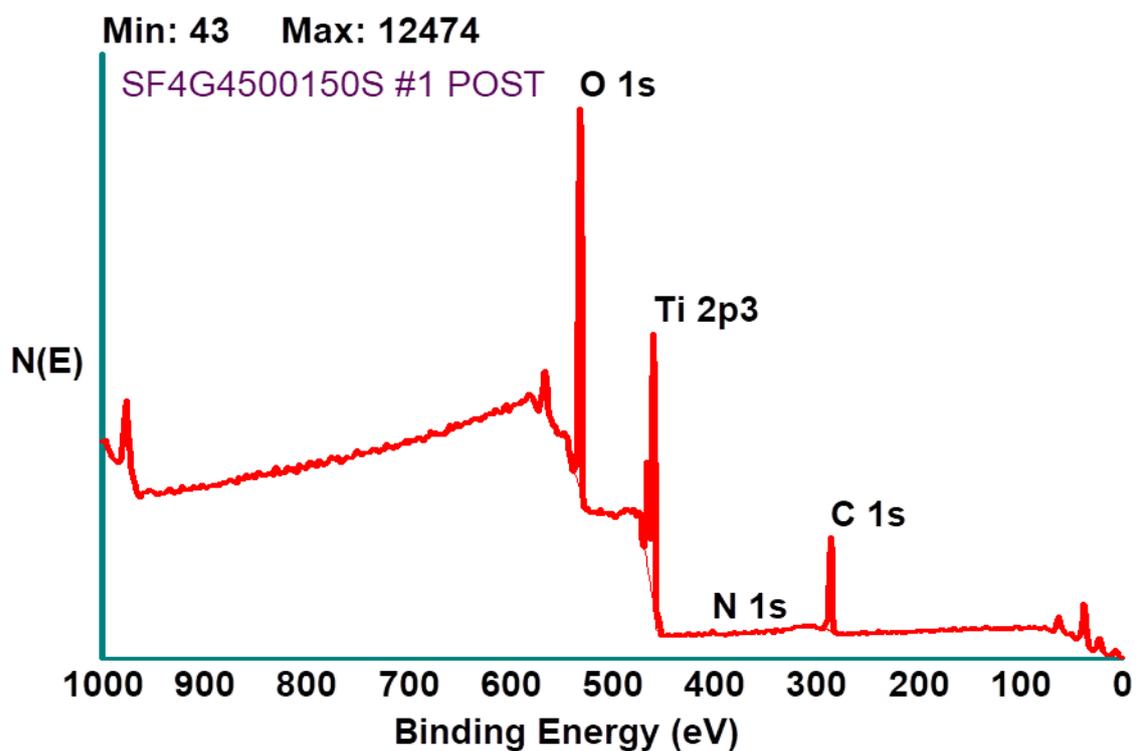
Composizione superficiale (% atomico) ottenuta mediante analisi XPS

Campione	O	Ti	C	N	Si
705617 #1 PRE	47.0	18.6	33.1	1.3	-
705617 #2 PRE	47.9	19.7	30.5	1.1	0.8
705617 #1 POST	51.3	18.8	28.9	1.0	-
705617 #2 POST	51.5	20.8	26.7	0.9	-
SF4G4500150S #1 PRE	49.9	18.7	30.3	1.1	-
SF4G4500150S #2 PRE	49.8	19.9	29.2	1.1	-
SF4G4500150S #1 POST	50.0	19.7	29.2	1.0	-
SF4G4500150S #2 POST	51.1	19.6	28.4	0.9	-









Le considerazioni generali sulle composizioni fornite dall'analisi XPS, in relazione alla valutazione del grado di pulizia superficiale, sono state discusse in precedenti relazioni. I dati ottenuti in questo caso indicano, sia per i campioni pre-confezionamento che per quelli confezionati, un ottimo livello di pulizia superficiale, con un rapporto C/Ti decisamente basso ed in linea con quanto atteso per superfici pulite. Il valore di concentrazione di Ti misurato e' prossimo al massimo riscontrabile su superfici di questo tipo, come riportato nell'ampia letteratura scientifica a riguardo. In nessun caso si osserva la presenza di elementi inattesi o di possibili contaminanti.

Per i campioni post-confezionamento non si osserva alcun deterioramento della composizione superficiale, a conferma che questa fase di lavorazione non introduce contaminanti inattesi sulla superfici degli impianti stessi. In sostanza, tutti gli elementi osservati sono, sia, per qualita' che per quantita', attesi e nella norma e confermano l'adeguatezza all'uso previsto sia del trattamento, che dei successivi processi di lavaggio, che della fase di confezionamento.

2. Osservazione al SEM

I risultati salienti dell'analisi SEM dell'impianto Biomec articolo 705617 **pre-confezionamento**, sono riassunti e riportati nelle 12 immagini allegate di seguito.

Fig. 1

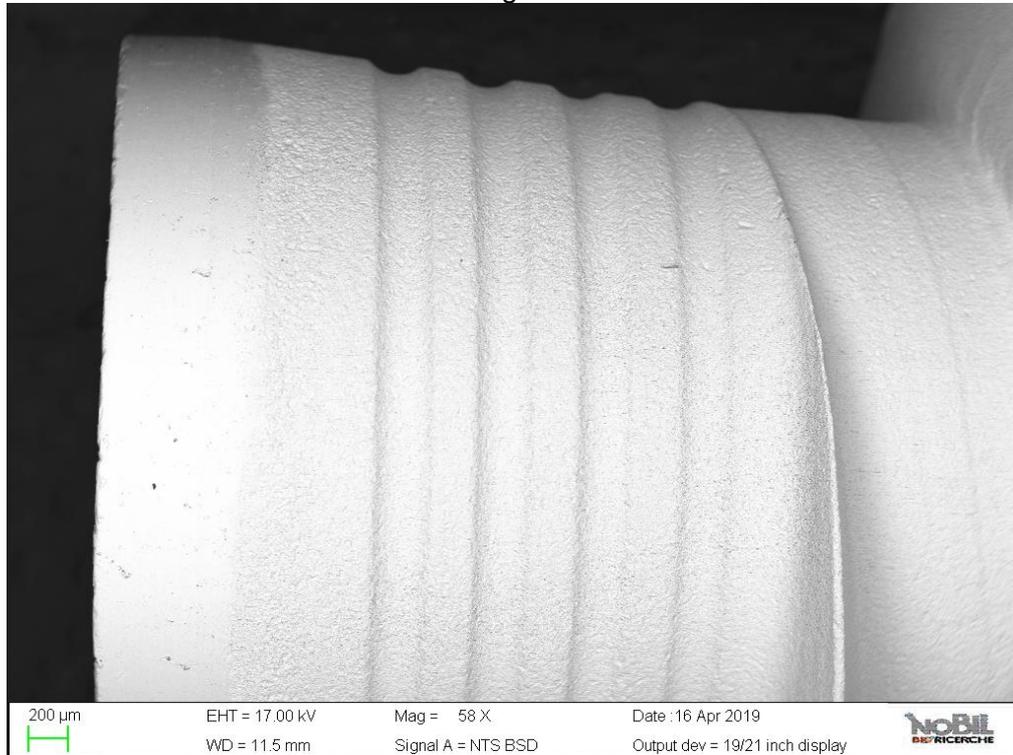


Fig. 2

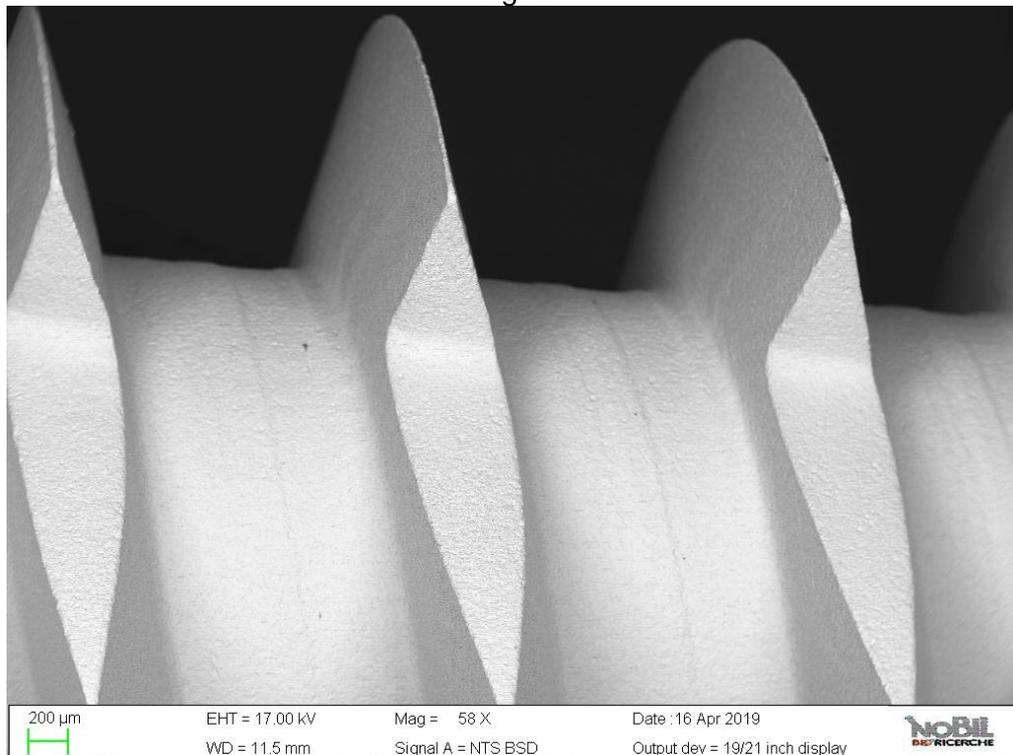


Fig. 3

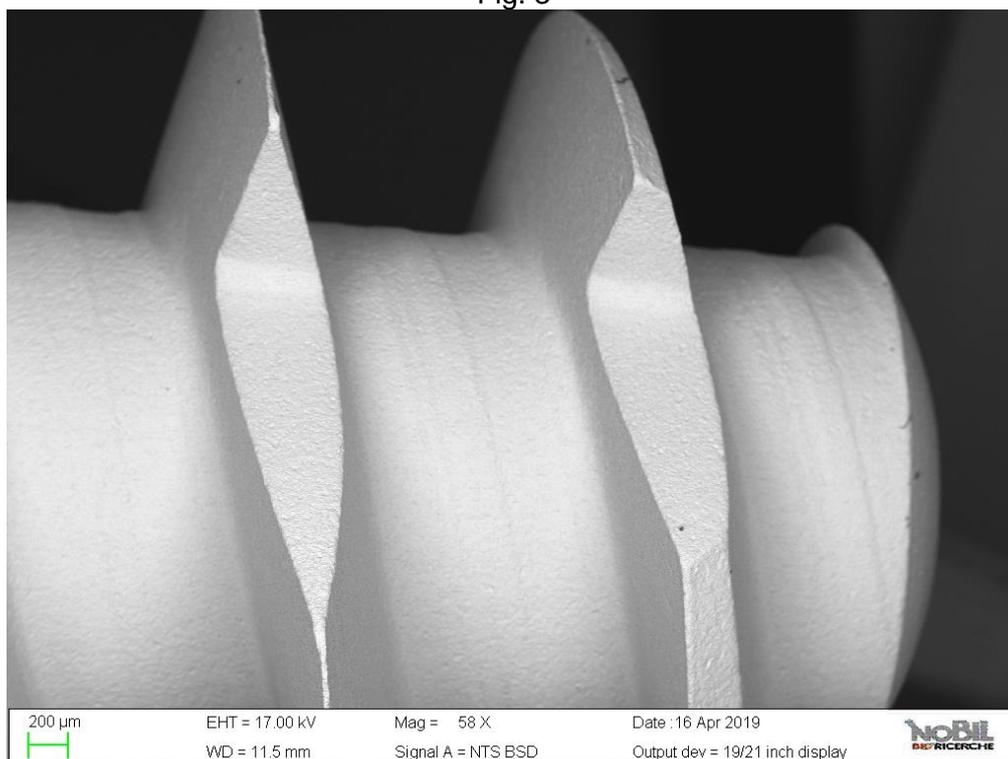


Fig. 4

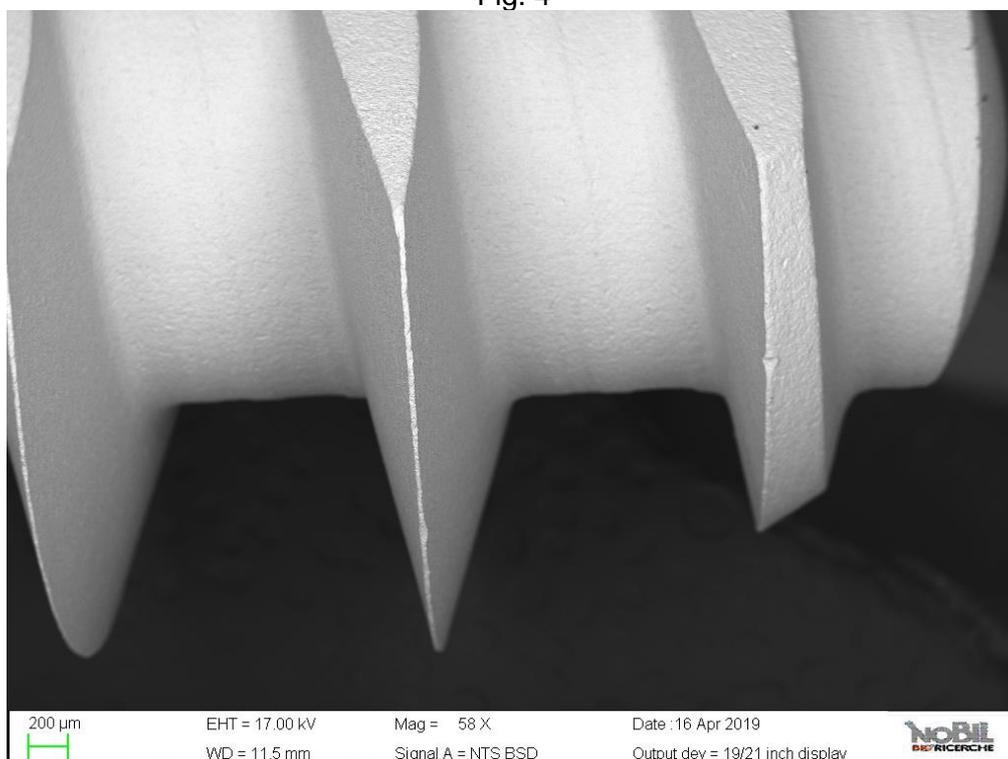


Fig. 5

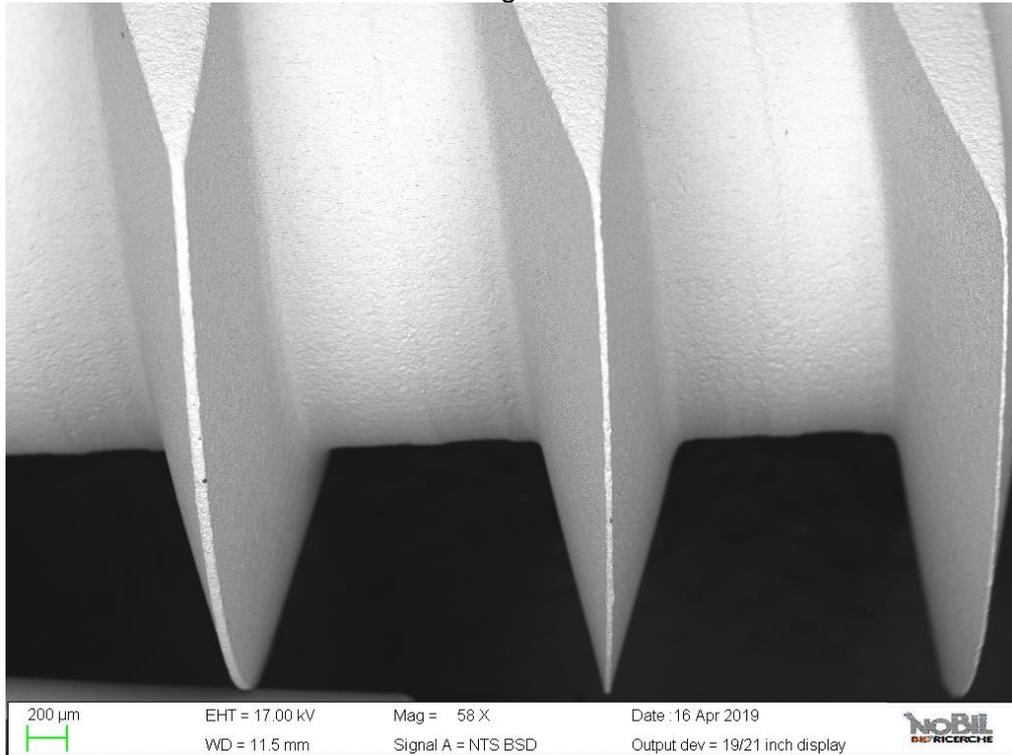
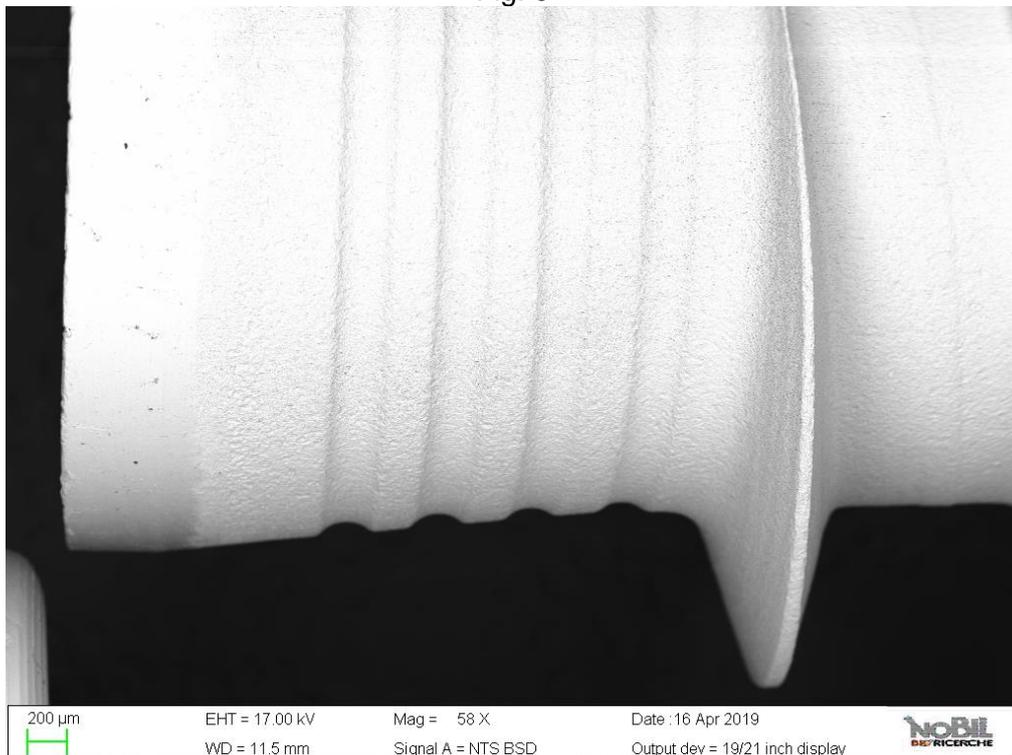


Fig. 6



Tutte le immagini realizzate con il detector per elettroni retro diffusi (fig. 1-6) evidenziano una superficie pulita, sostanzialmente priva di accumuli o residui o macchie, solo in pochissime zone

con piccolissimi punti neri e con un paio di esigue strutture filiformi (fig. 7 e 8), risultate a base di carbonio.

Fig. 7

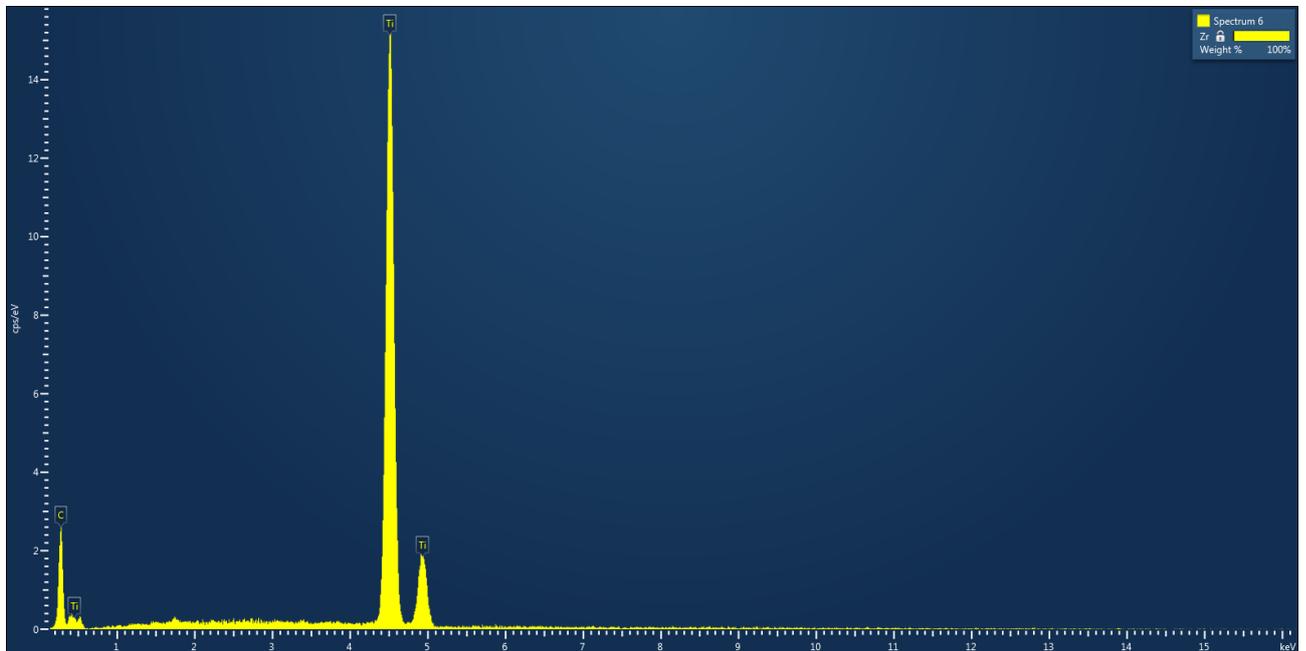
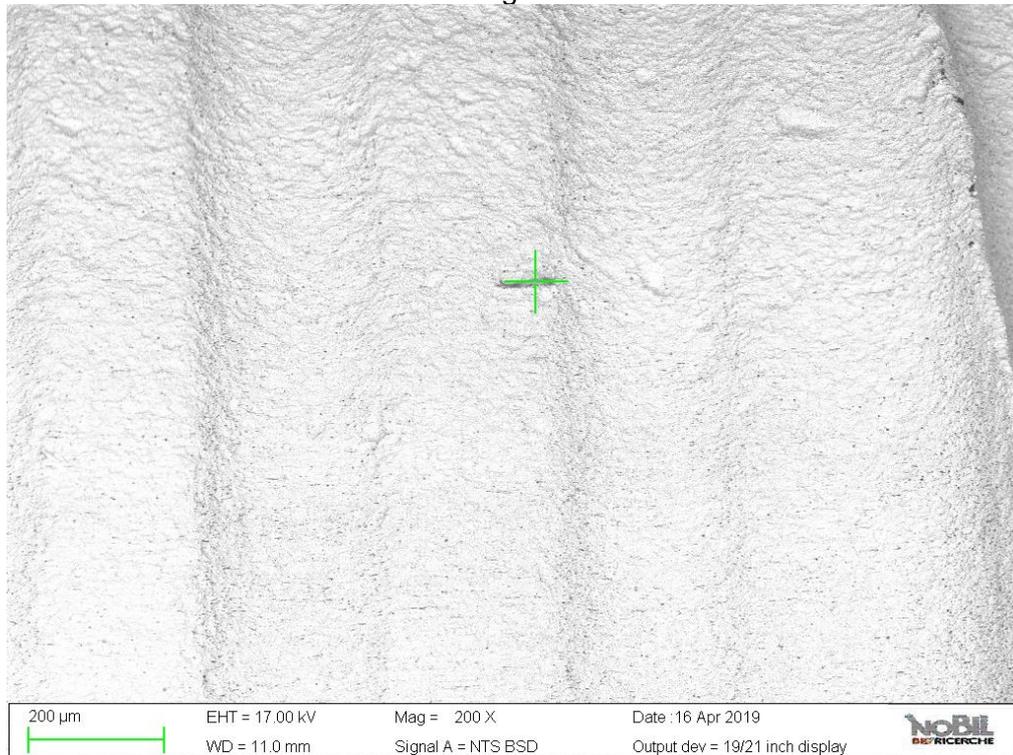


Fig. 8

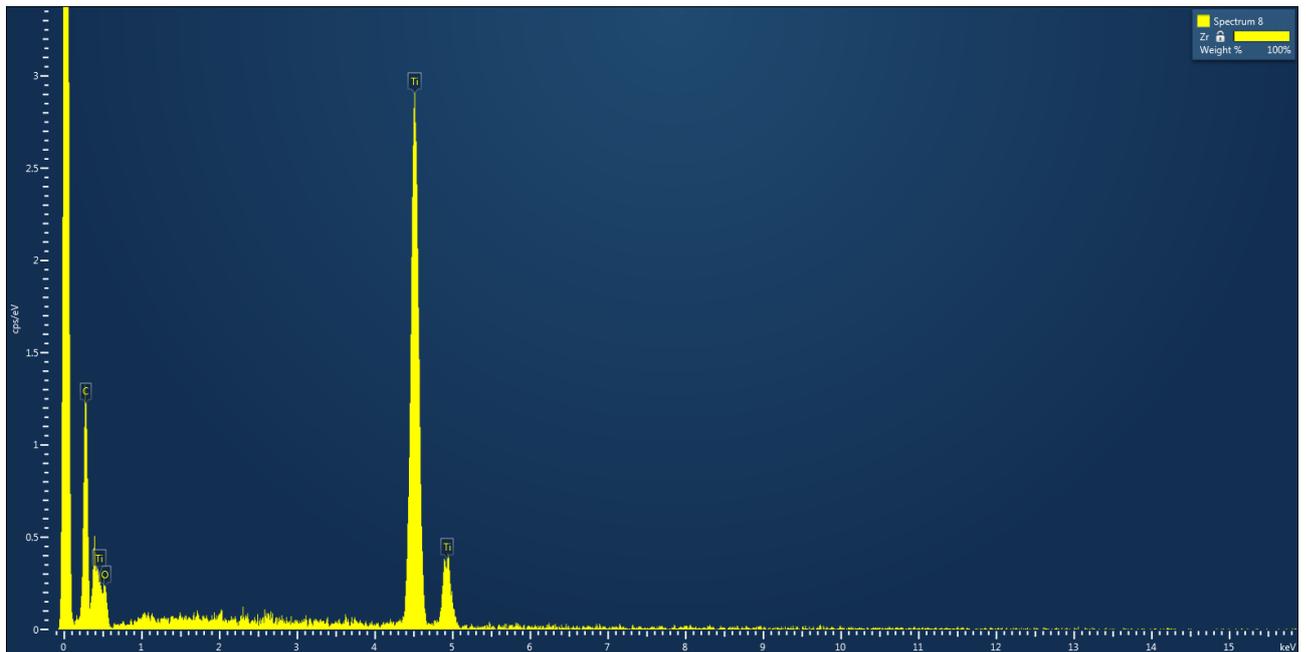
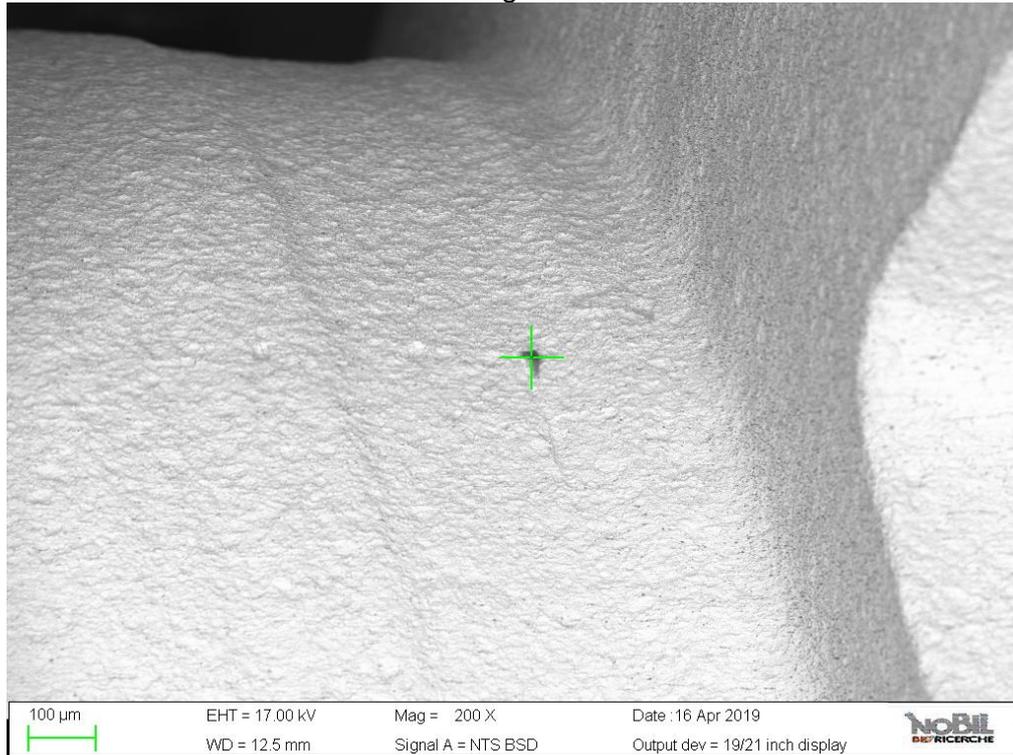
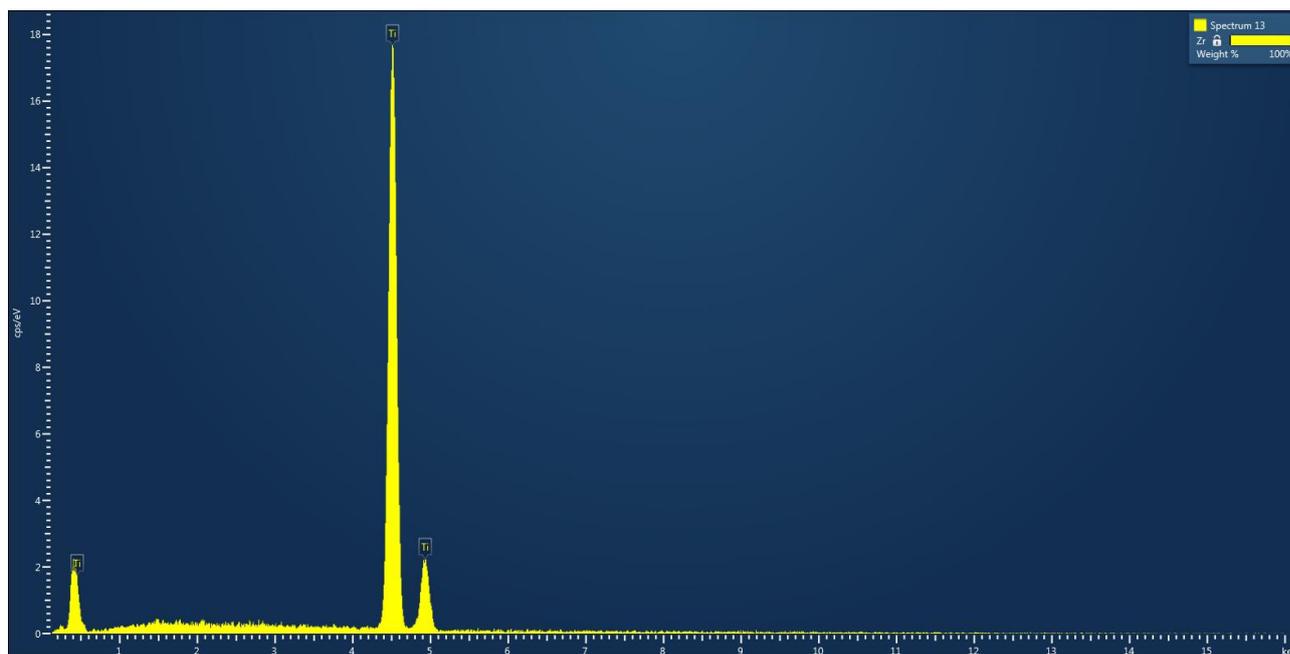
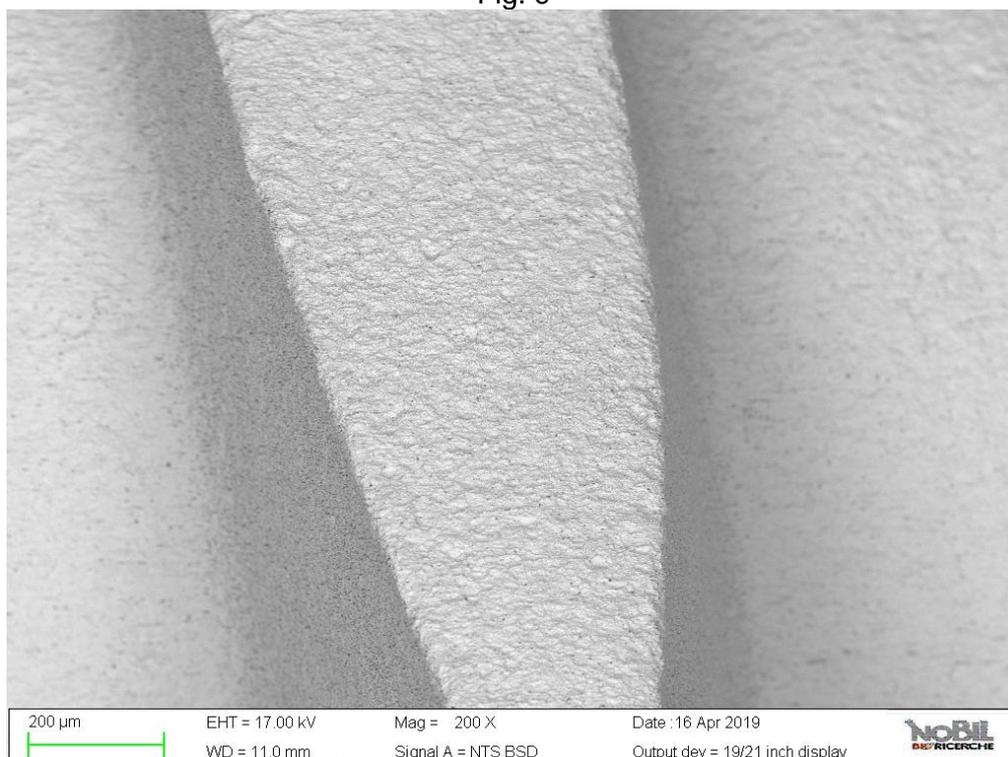


Fig. 9



La maggior parte della superficie appare come in fig. 9 e, considerate la severita' della modalita' di osservazione con gli elettroni retrodiffusi e le esperienze acquisite dall'osservazione di molte tipologie implantari, un risultato di questo genere configura una superficie decisamente pulita, come per altro suggerito dai dati XPS. Questo significa cioe', che sulla superficie in titanio, al

termine delle operazioni presso Nobil Bio Ricerche non ci sono elementi estranei. Aumentando gli ingrandimenti di osservazione a 2500x, 5000x e 10000, si può apprezzare la tipica morfologia irruvida impartita dal doppio trattamento di mordenzatura con acidi, mai offuscata o mascherata da presenze estranee (fig. 10-12).

Fig. 10

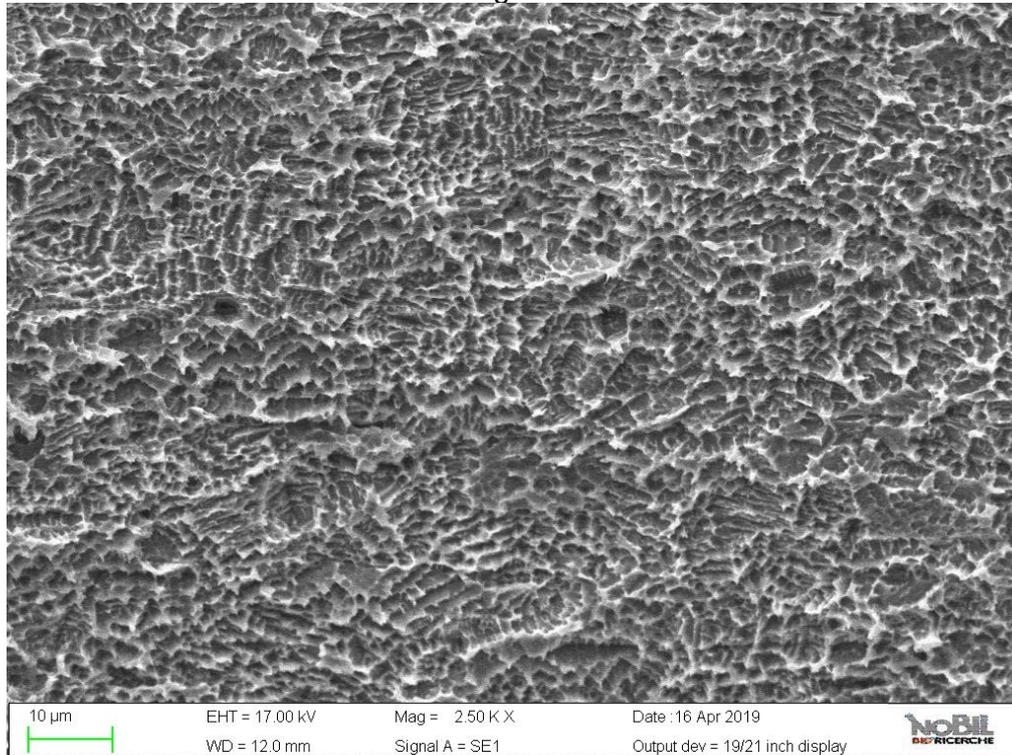


Fig. 11

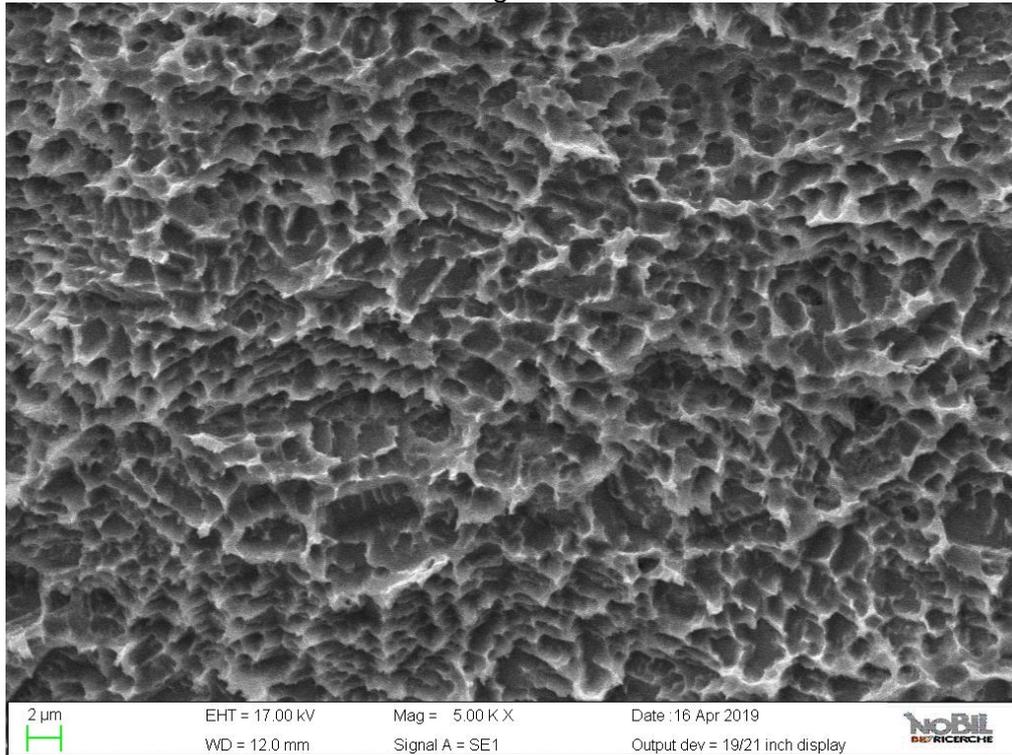
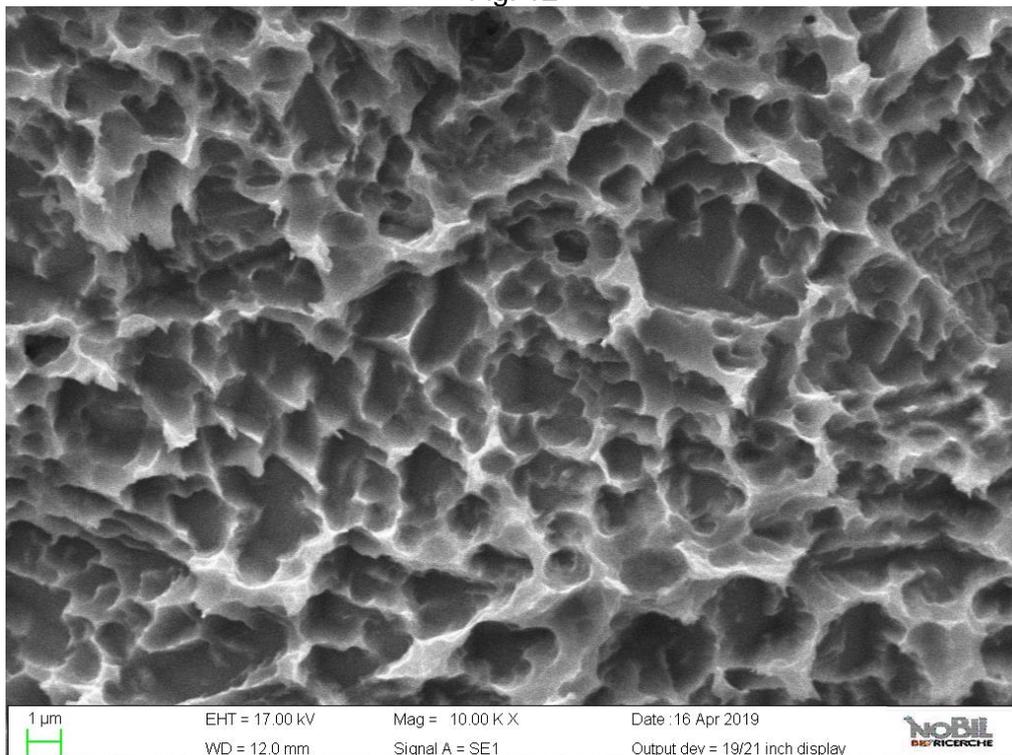


Fig. 12



I risultati salienti dell'analisi SEM dell'impianto Biomec articolo SF4G4500150S **pre-confezionamento**, sono riassunti e riportati nelle 16 immagini allegate di seguito.

Fig. 13

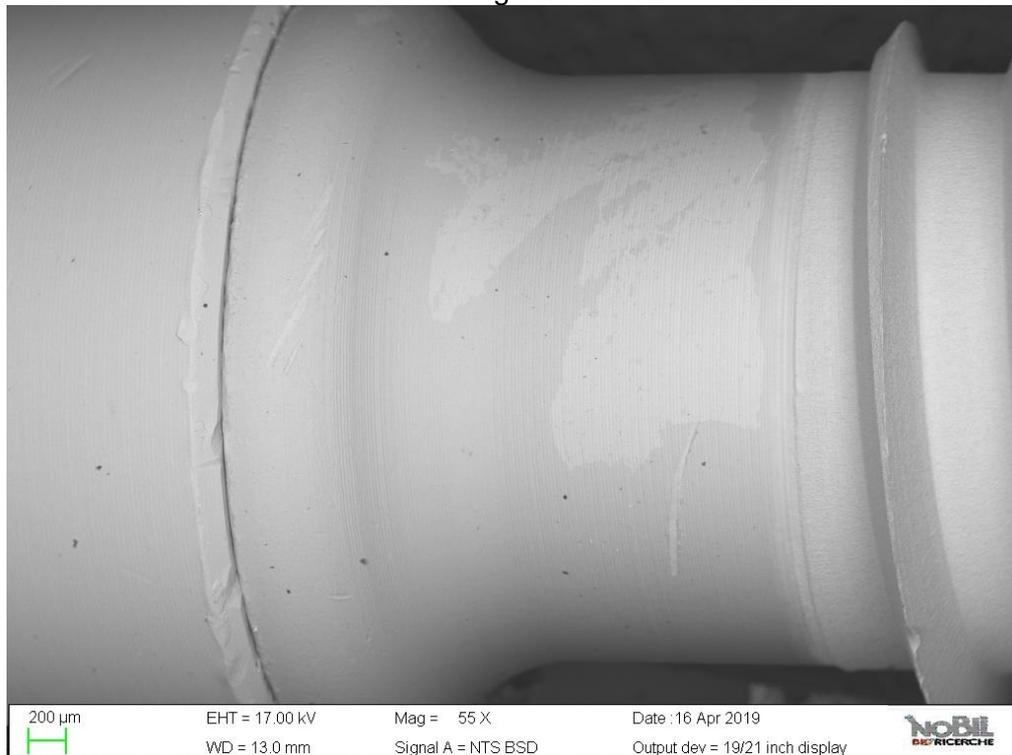


Fig. 14

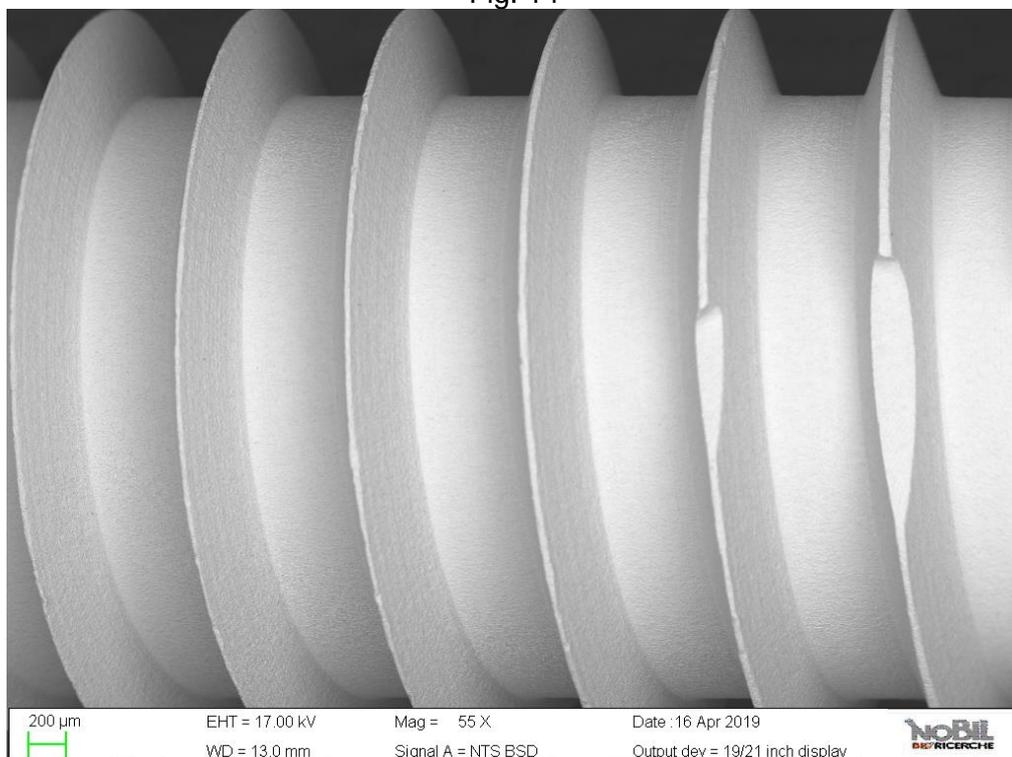
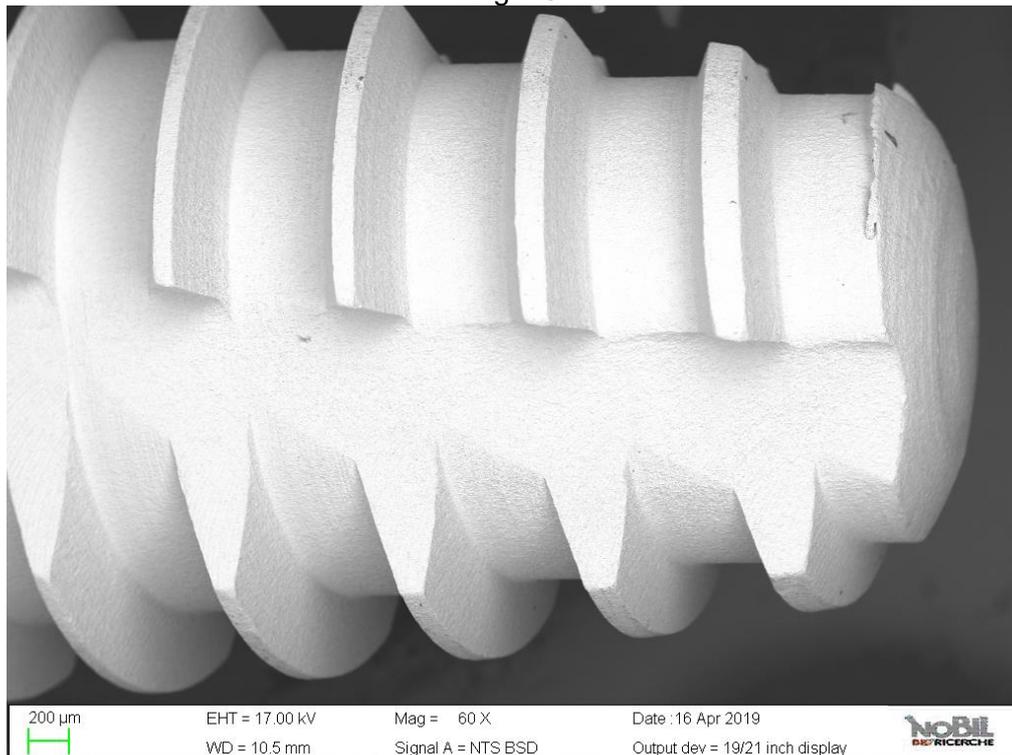


Fig. 15



Anche per questa tipologia implantare valgono le considerazioni fatte per l'impianto TM 2.0. La superficie e' sostanzialmente pulita, sono presenti pochi residui puntiformi e poche strutture filamentose carboniose (fig. 16).

La zona anodizzata del colletto, ben visibile in fig. 13, si presenta non omogenea.

La zona piu' apicale presenta qualche piccolo difetto meccanico.

Fig. 16

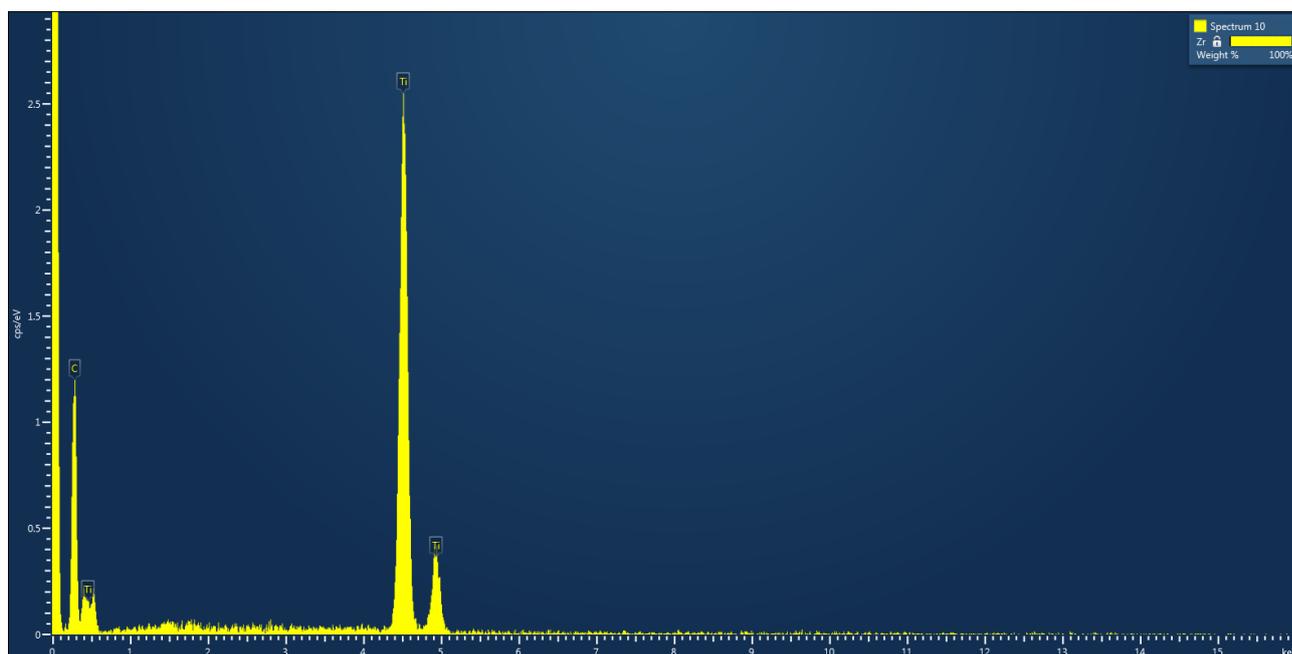
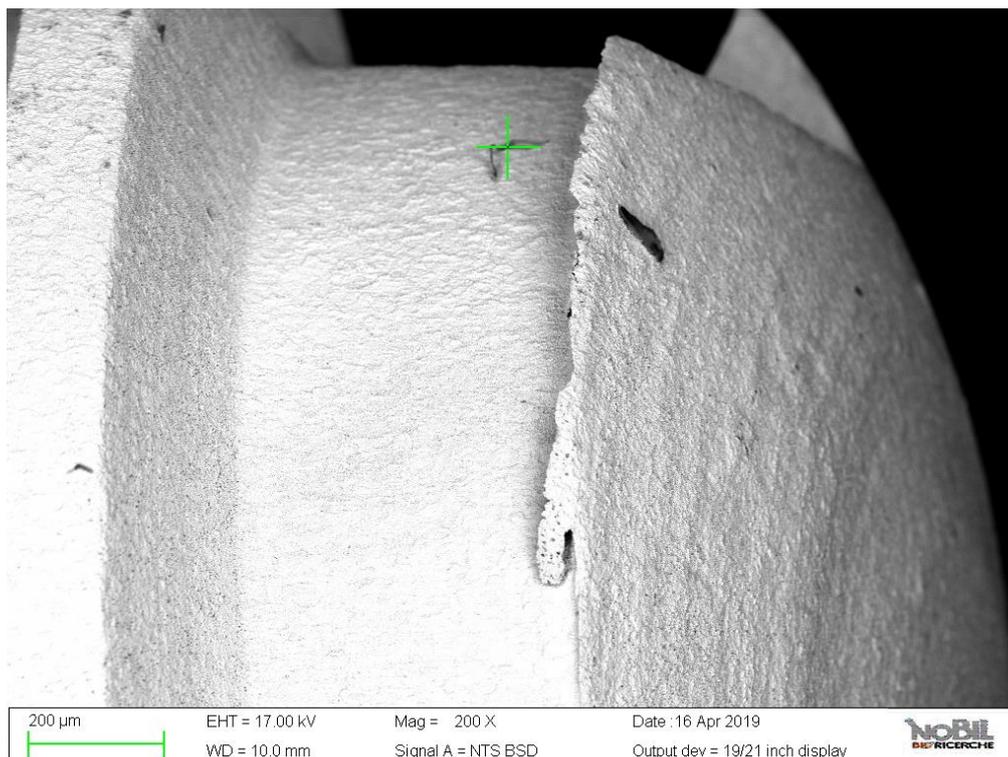


Fig. 17

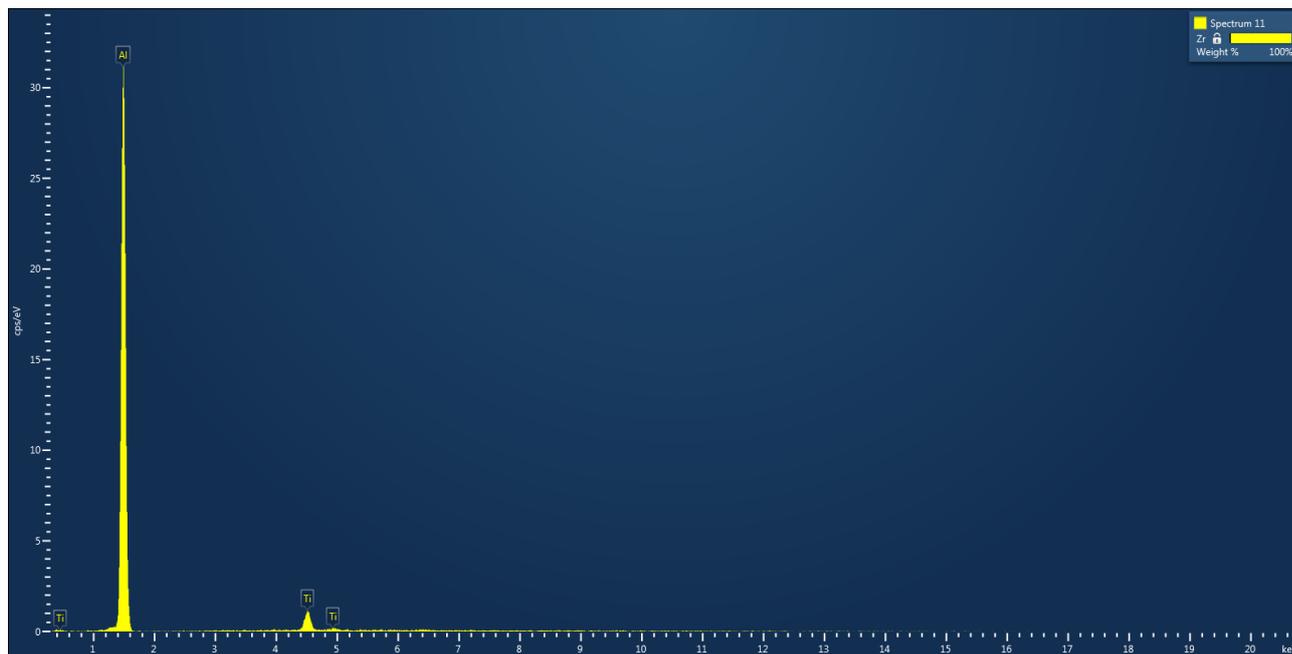
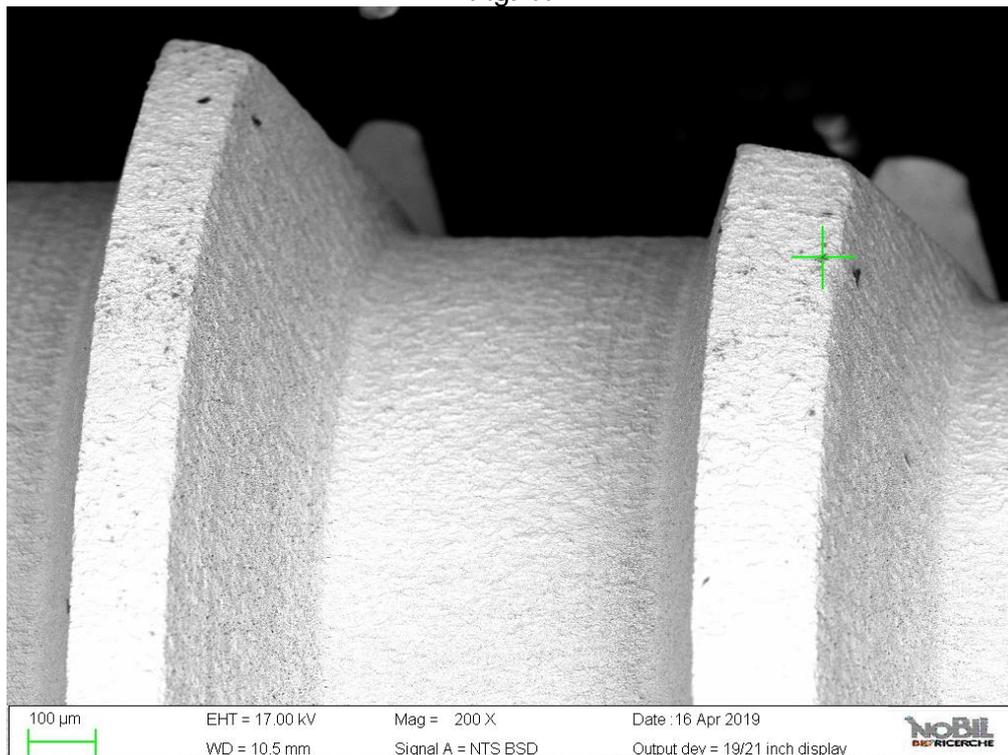
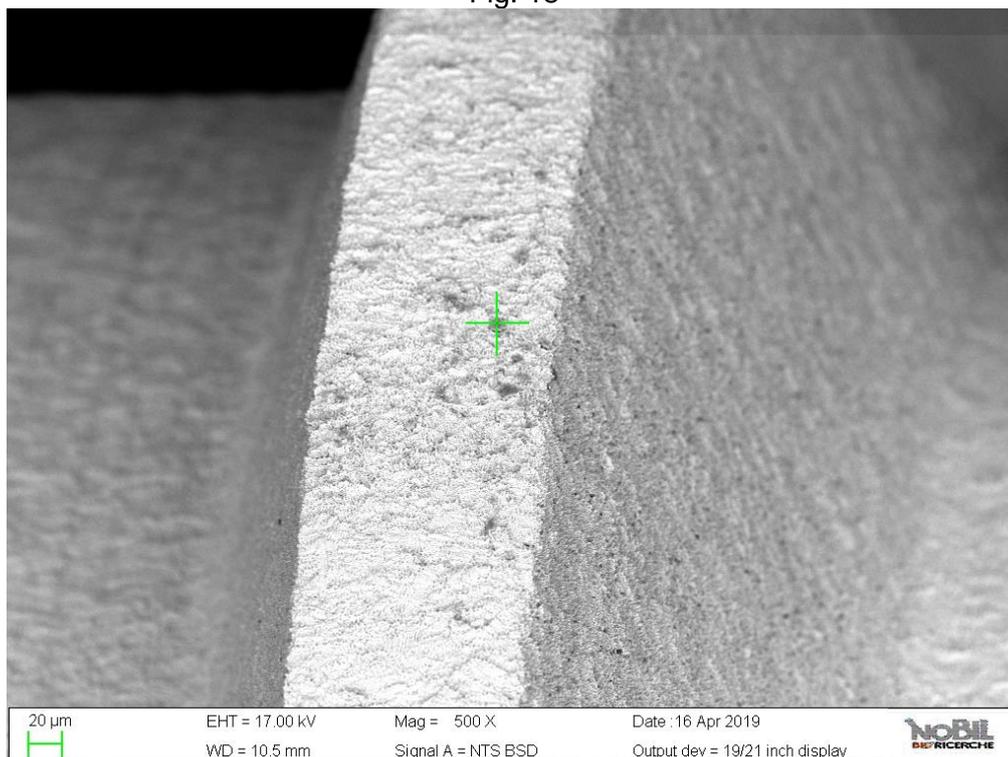


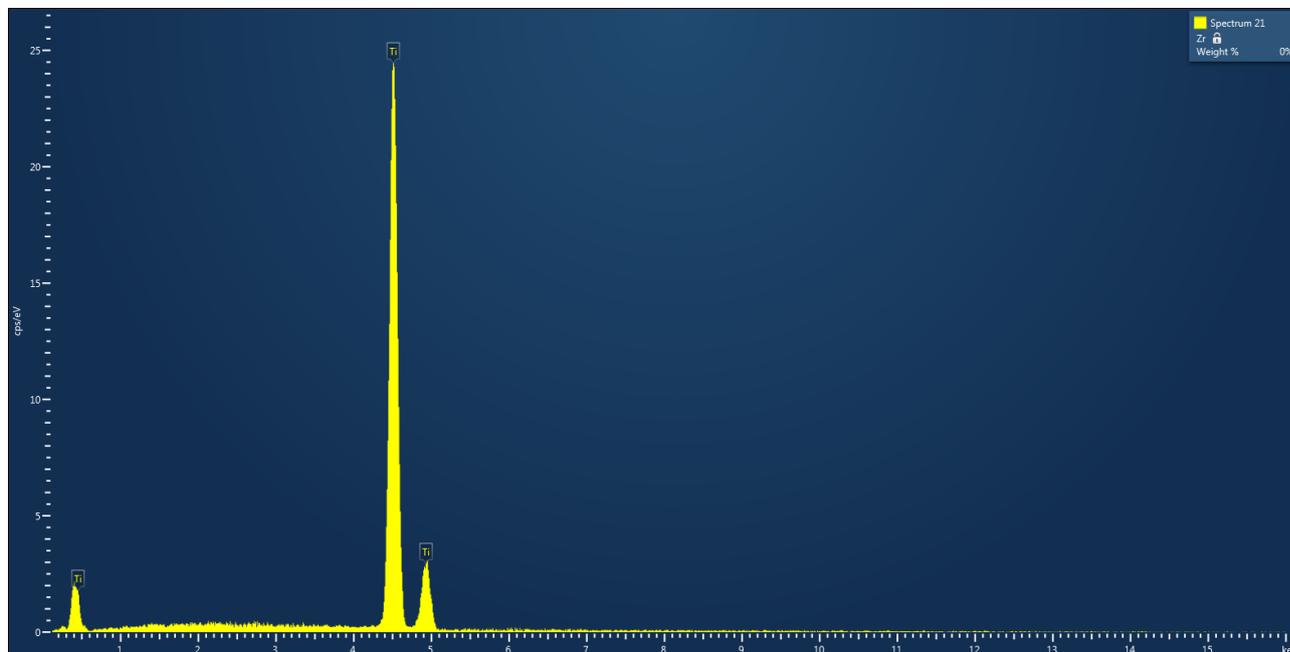
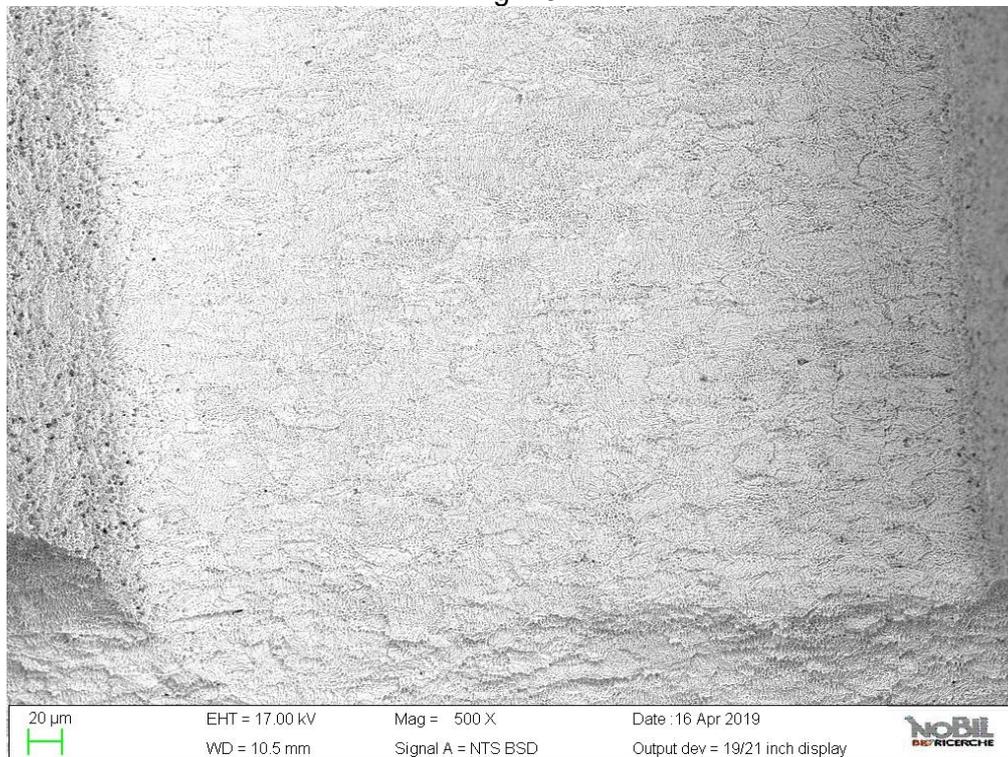
Fig. 18



I piccoli residui neri documentati nelle fig. 17 e 18 sono risultati frammenti di alluminio, verosimilmente del foglio di alluminio utilizzato per avvolgere gli impianti. Questo dato promuove ancora una volta la riflessione sulle criticita' delle modalita' di movimentazione delle superfici

mordenzate, estremamente delicate e influenzabili dalla natura dei materiali utilizzati per il loro packaging. Non si tratta, comunque, di apporti significativi per qualità e quantità'.

Fig. 19



La maggior parte della superficie di questo campione appare come in fig. 19, cioè, decisamente pulita, come per altro suggerito dai dati XPS. Questo significa cioè, che sulla superficie di questa

tipologia implantare, al termine delle operazioni presso Nobil Bio Ricerche non ci sono elementi estranei.

Fig. 20

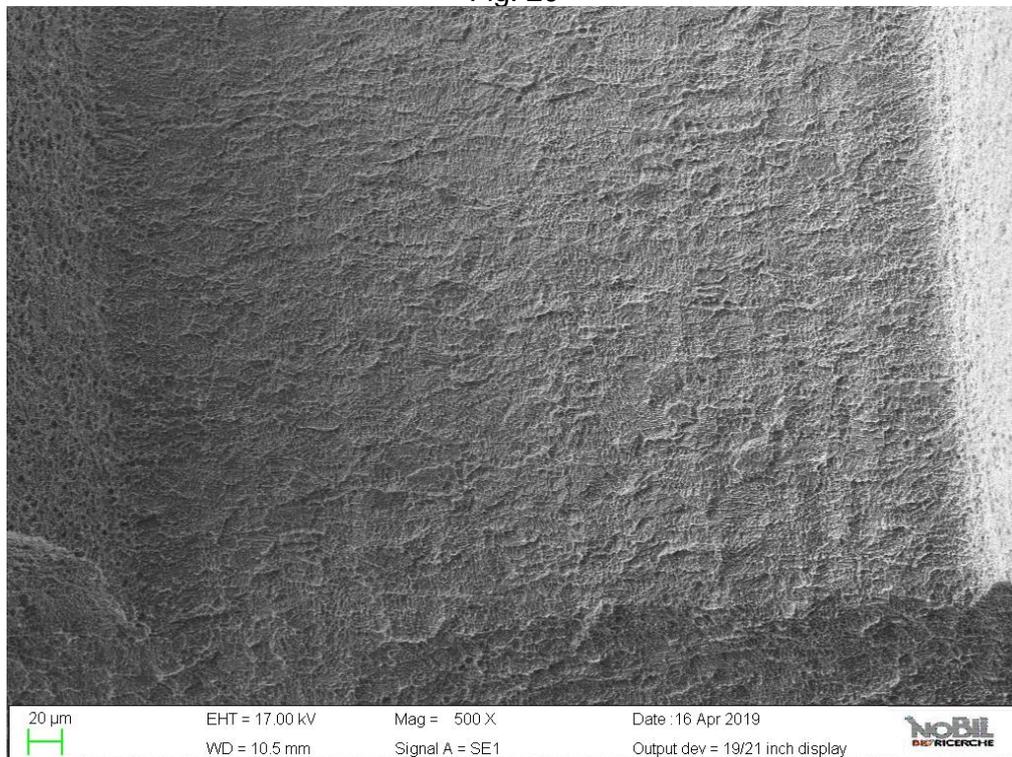
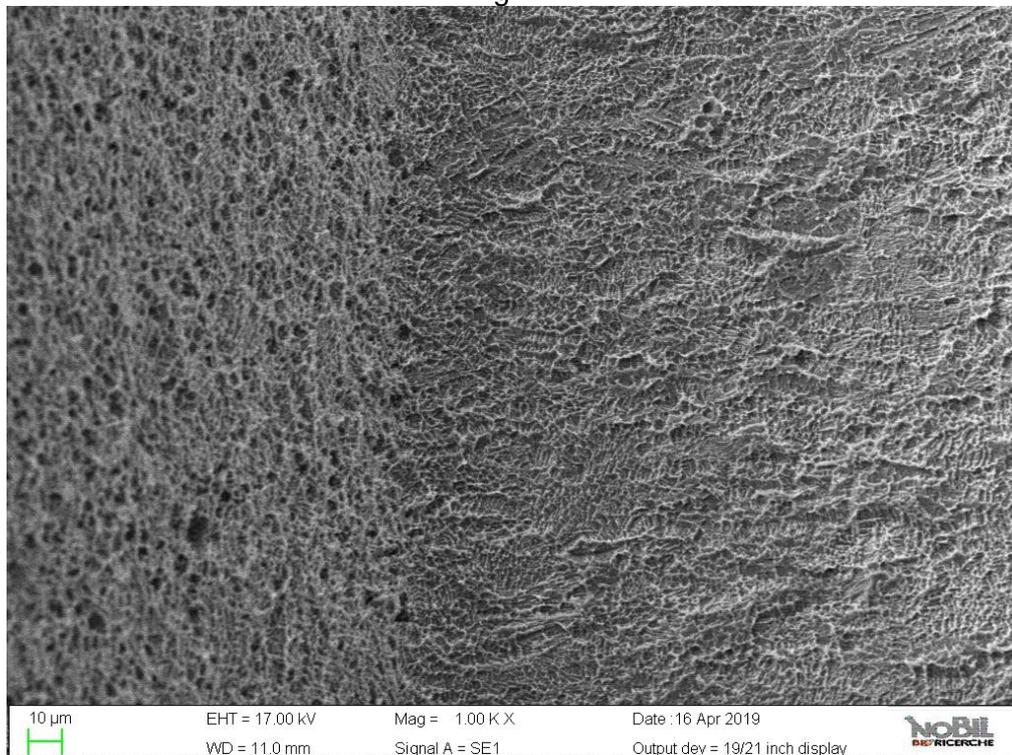


Fig. 21



Le immagini realizzate a 2500x, 5000x e 10000 (fig. 22-24), mostrano la tipica morfologia irruvidita impartita dal doppio trattamento di mordenzatura con acidi.

Fig. 22

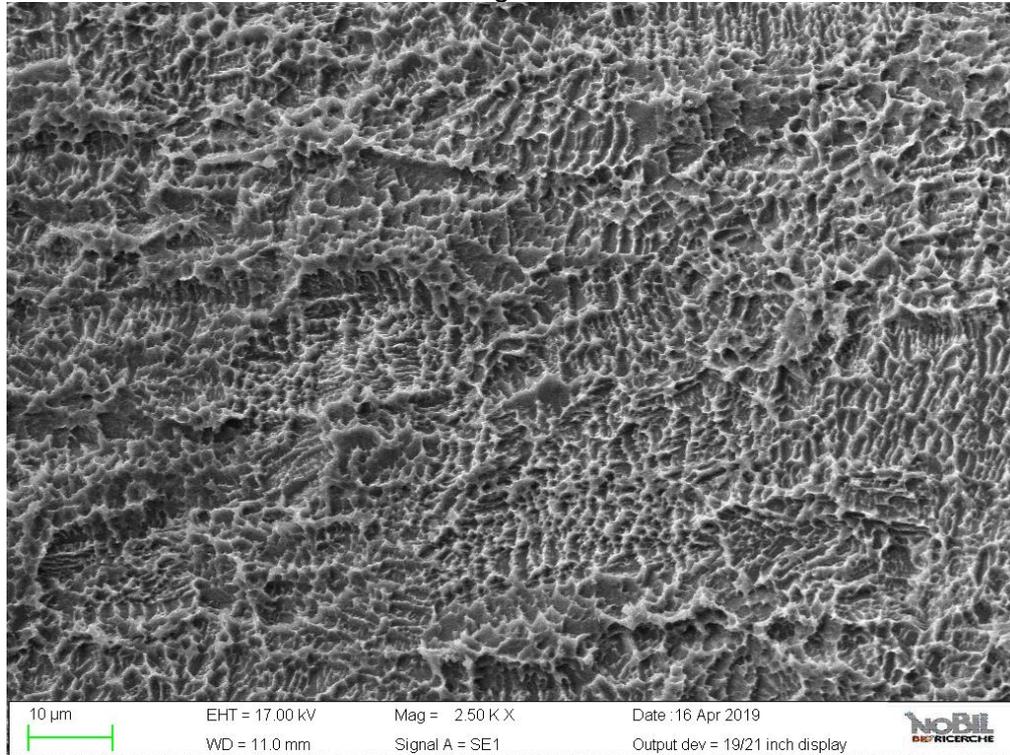


Fig. 23

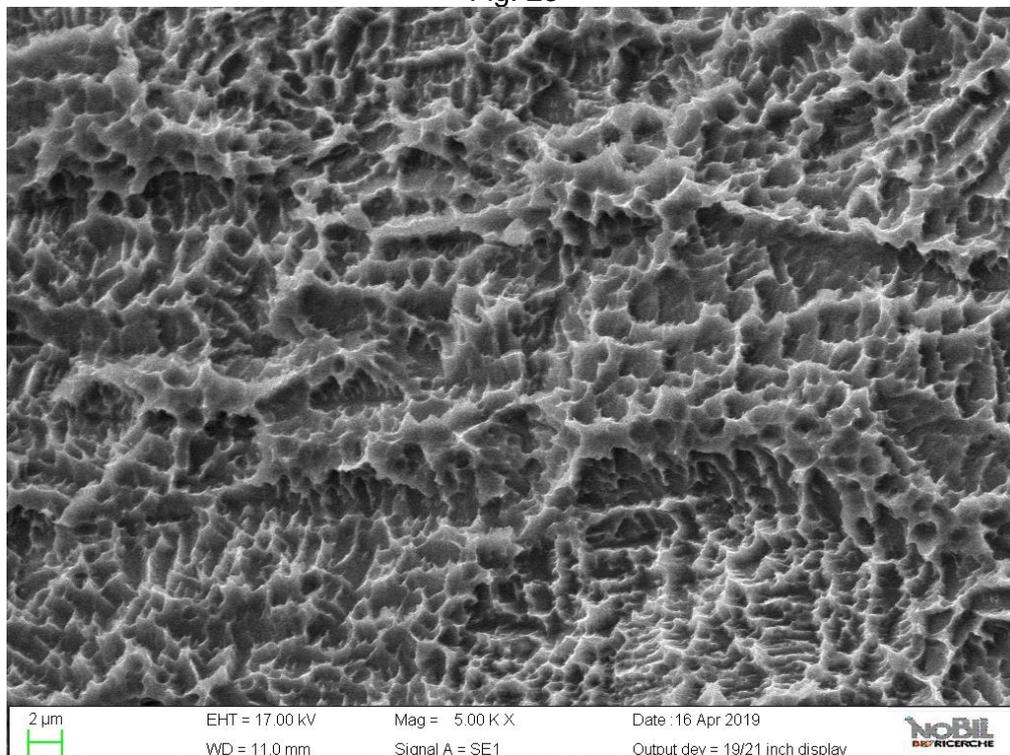
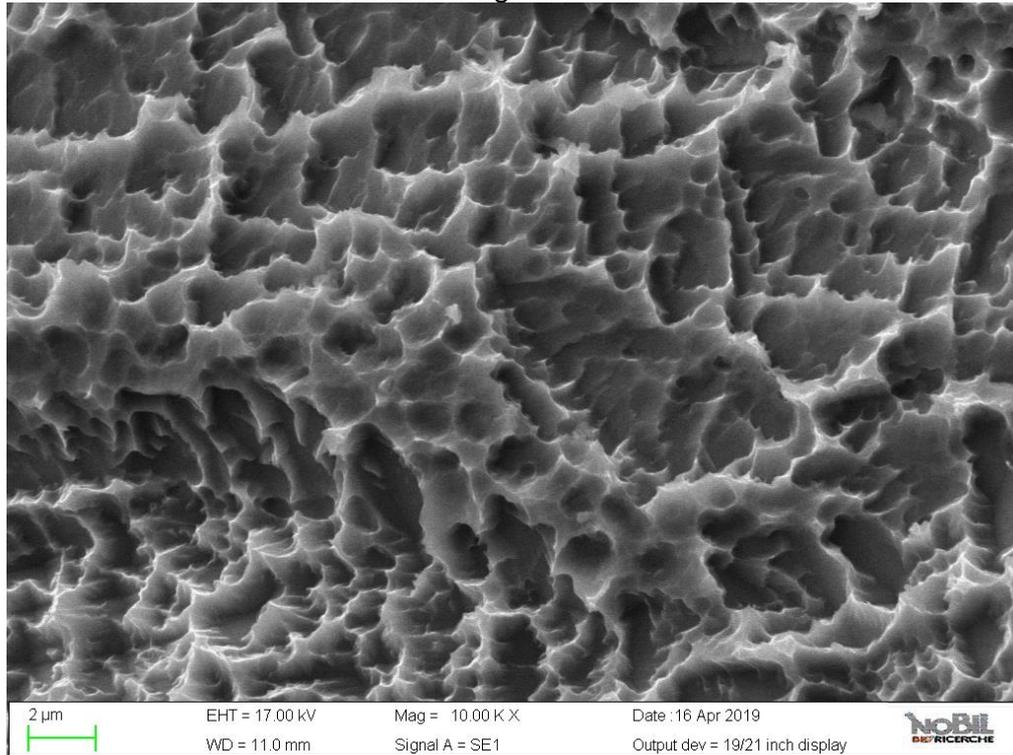


Fig. 24



Le figure 25-28 approfondiscono con il detector convenzionale l'osservazione della zona anodizzata del colletto: nelle figure a maggiori ingrandimenti e' ben visibile una certa disomogeneita' con isole di spessore maggiore.

Fig. 25

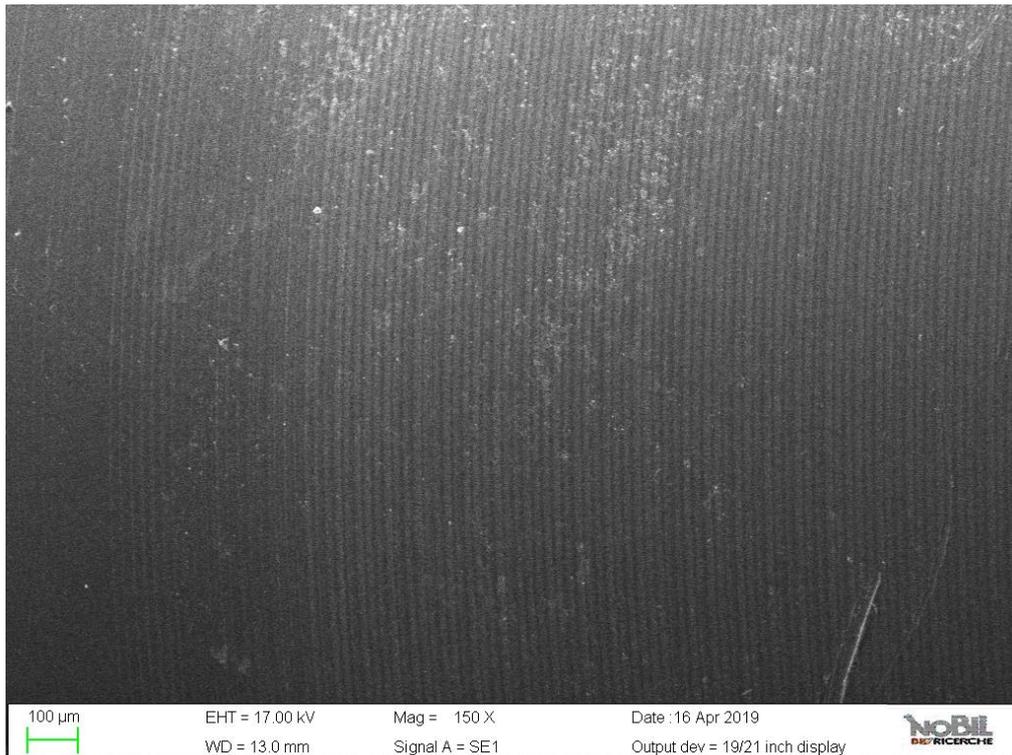


Fig. 26

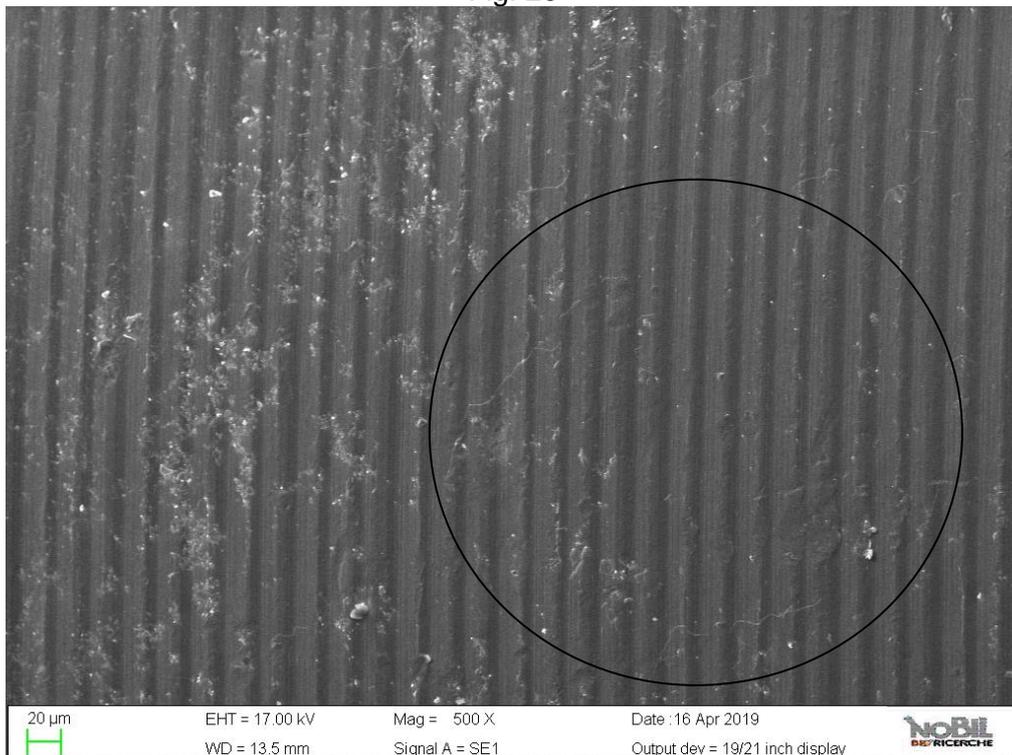


Fig. 27

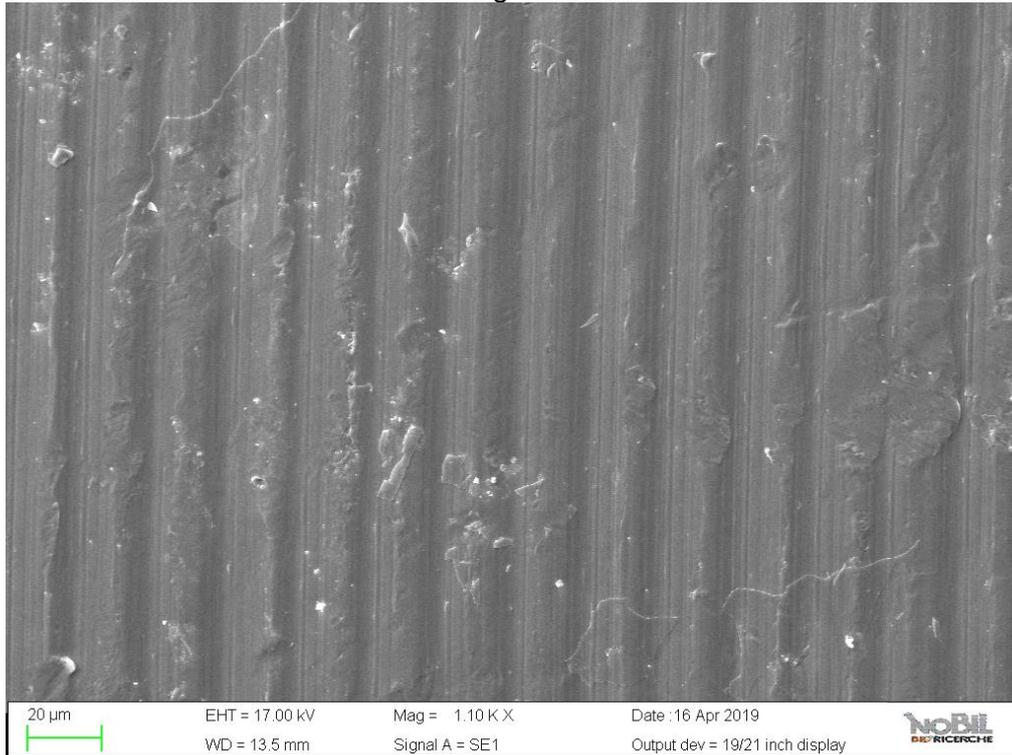
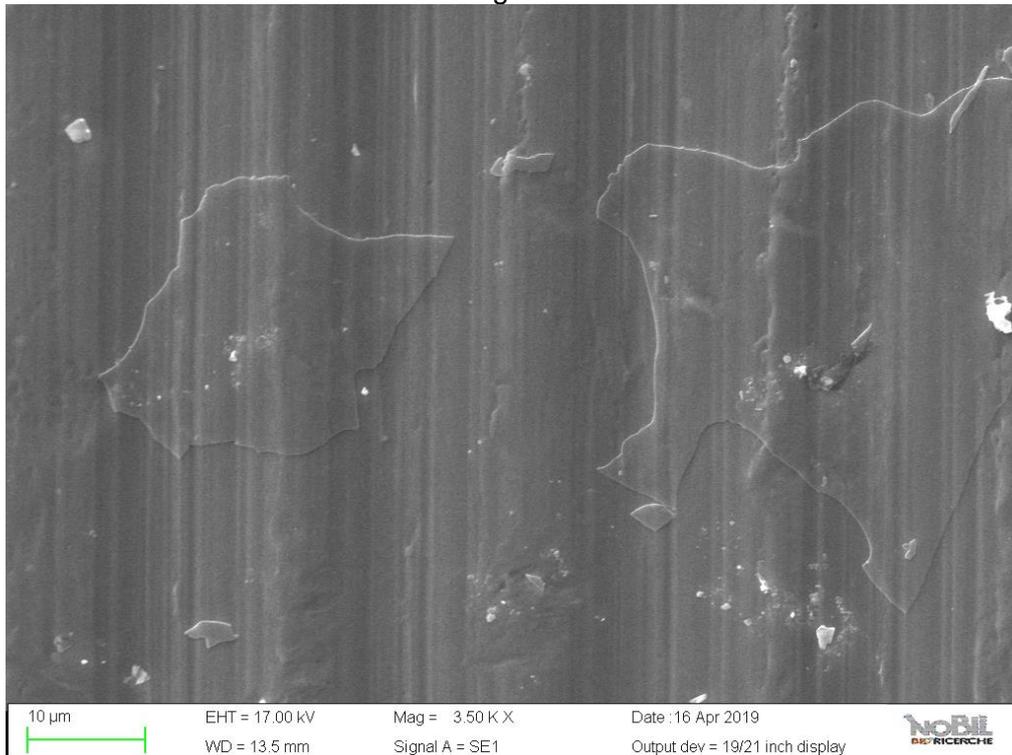


Fig. 28



I risultati piu' significativi dell'analisi SEM degli impianti TM 2.0, articolo 705617 **post-confezionamento**, sono riassunti e riportati nelle fig. 29- 42 di seguito riportate.

Fig. 29

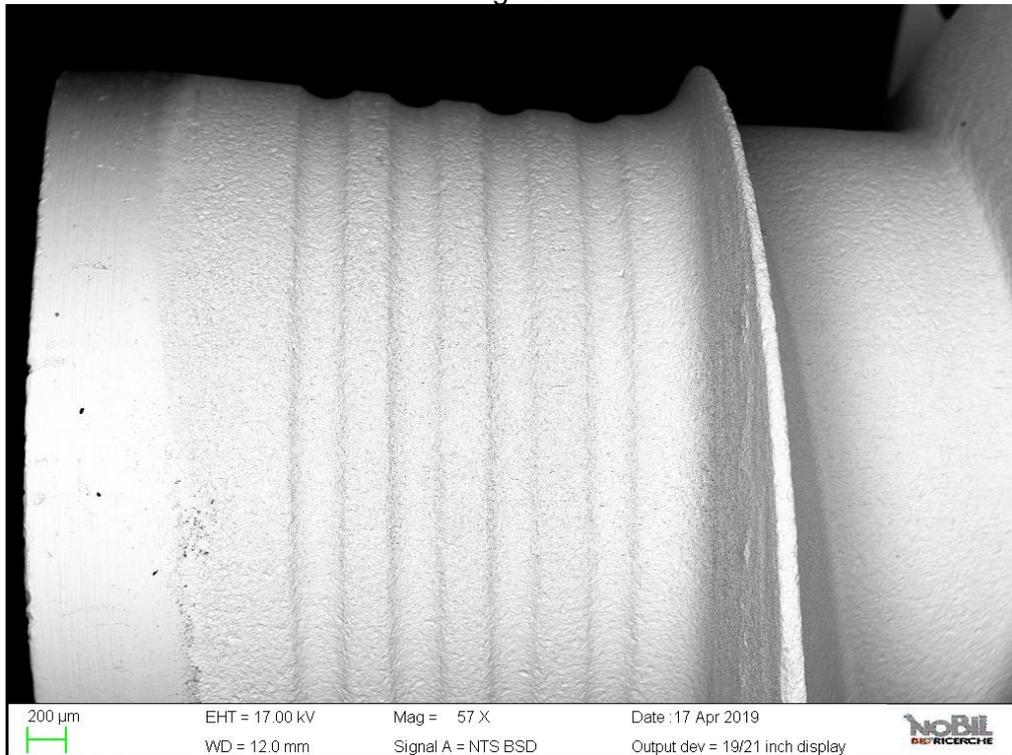


Fig. 30

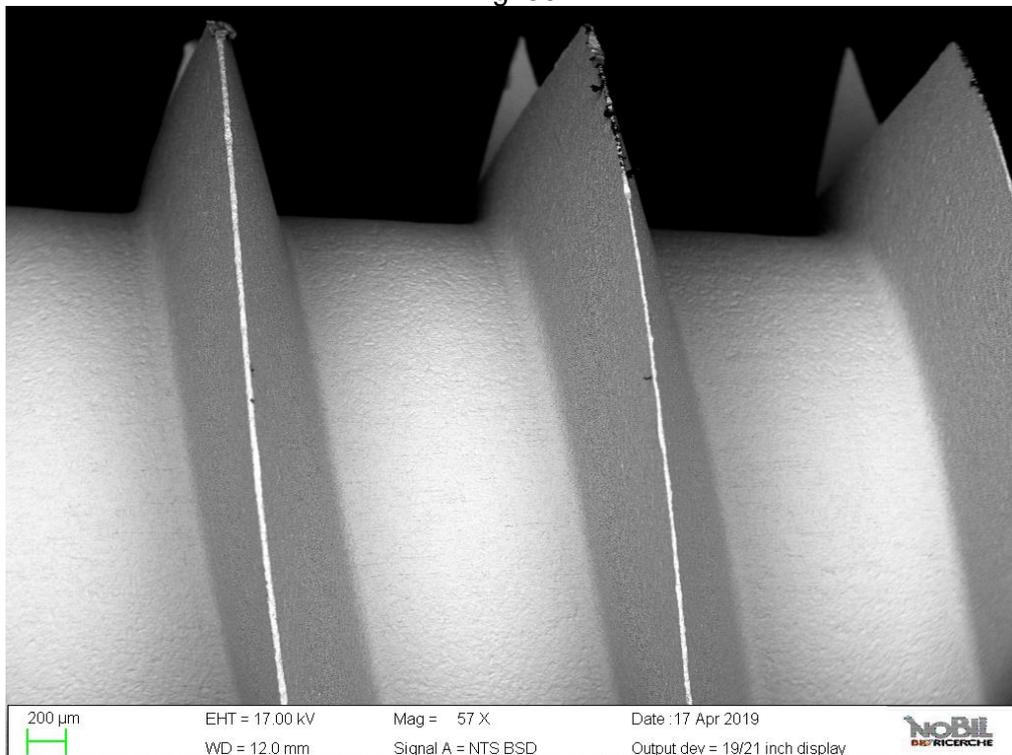


Fig. 31

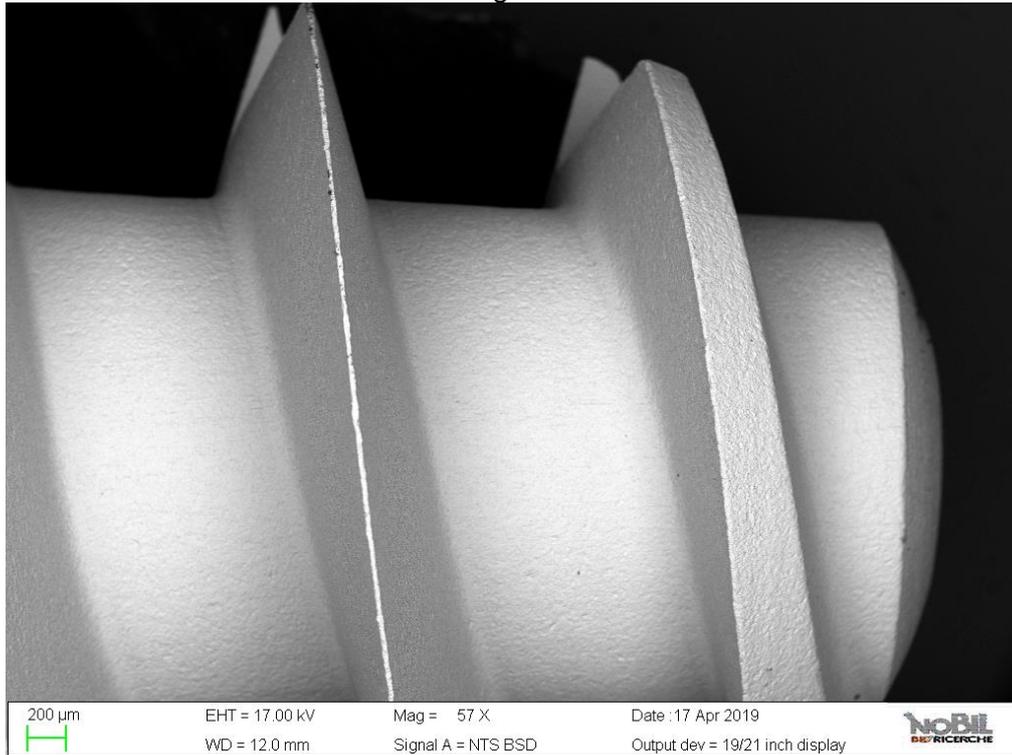


Fig. 32

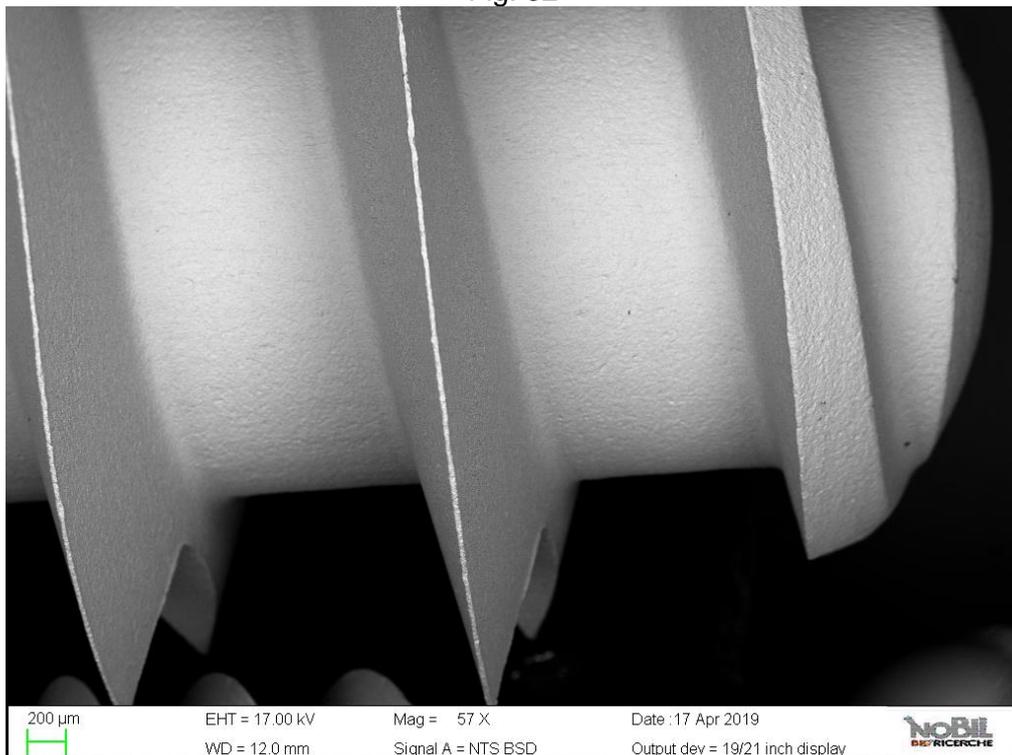


Fig. 33

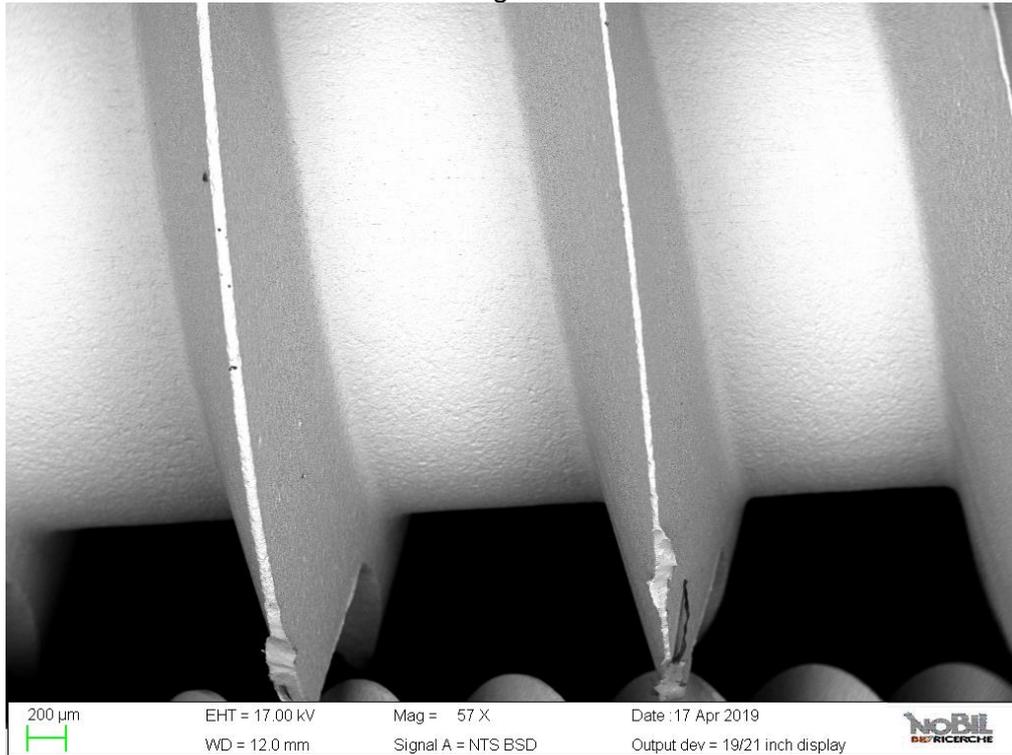
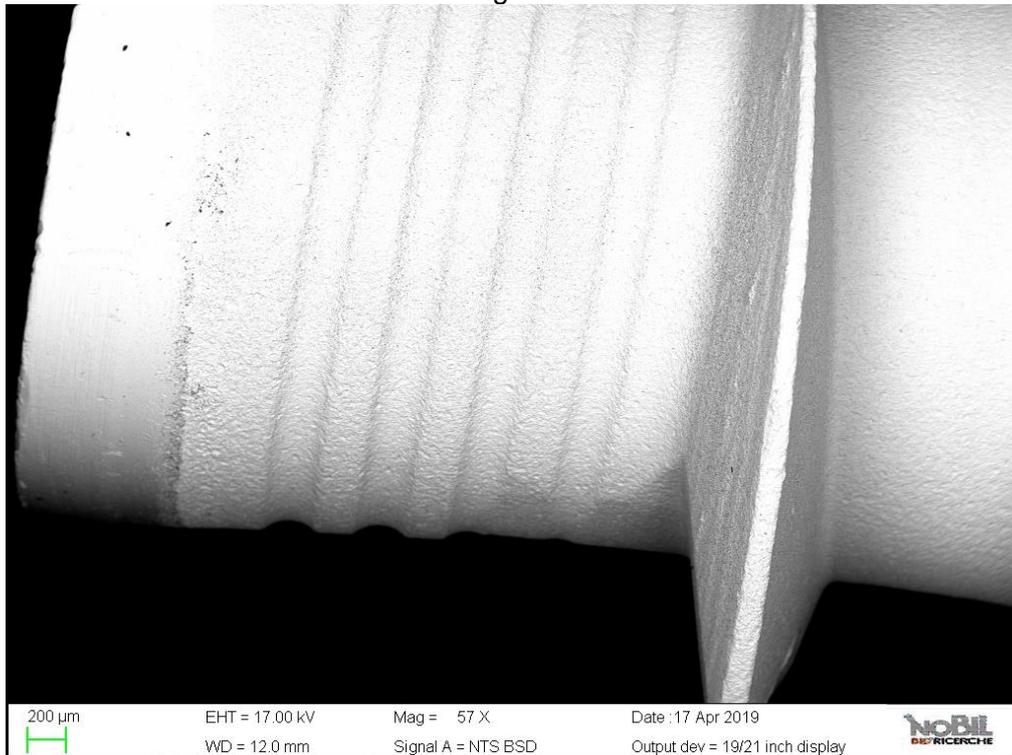


Fig. 34



Rispetto alla superficie preconfezionamento, la superficie dell'impianto confezionato presenta, nelle immagini a basso ingrandimento e con il detector per gli elettroni retrodiffusi, qualche punto

scuro e residuo di natura carboniosa in piu', nell'ambito, comunque, di poche unita' in piu', localizzati sulle creste delle spire e nella zona del colletto (verosimilmente, le aree di maggior contatto con i materiali del packaging).

Fig. 35

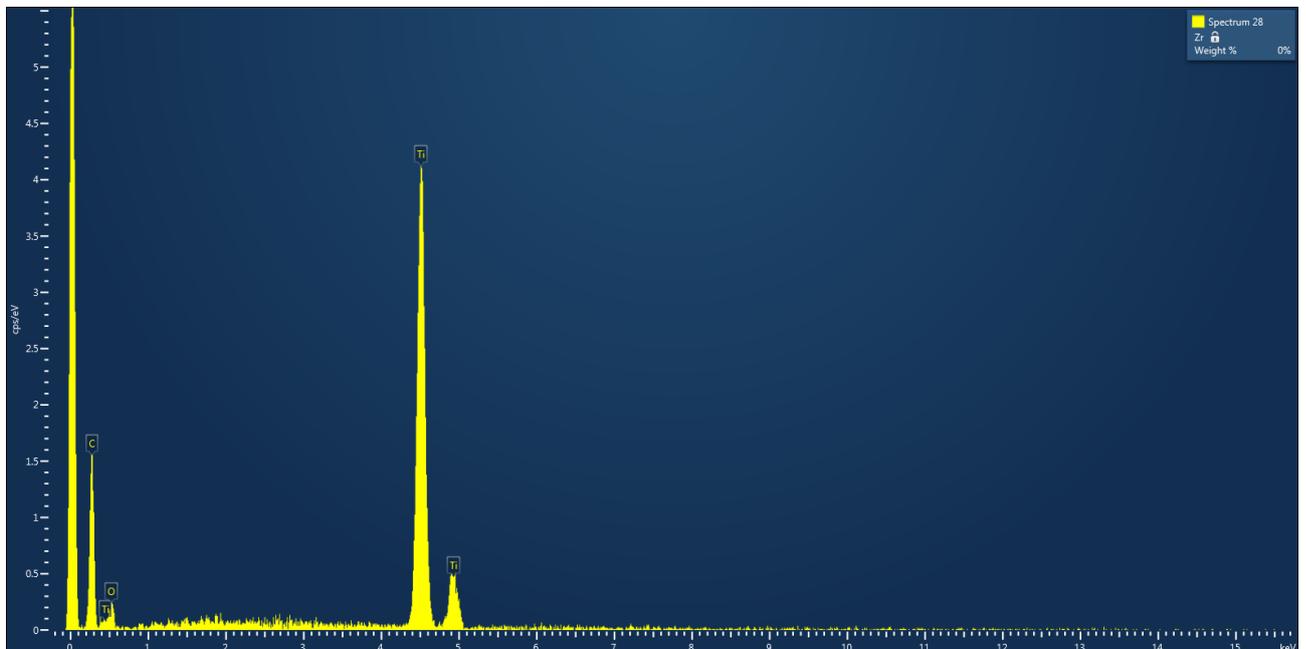
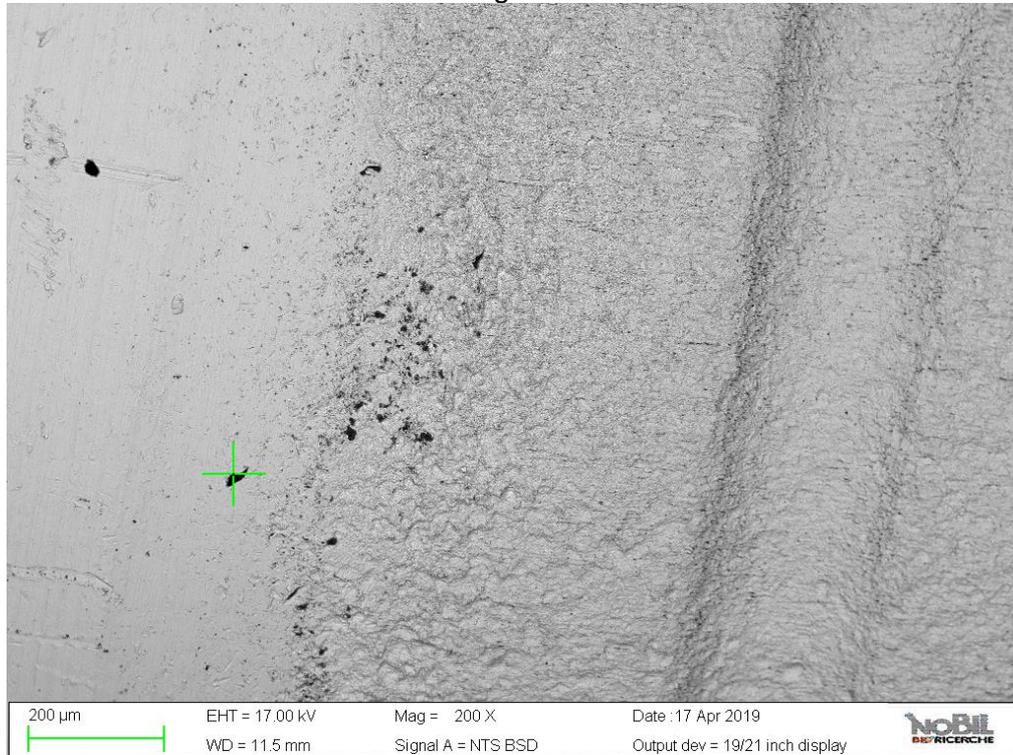


Fig. 36

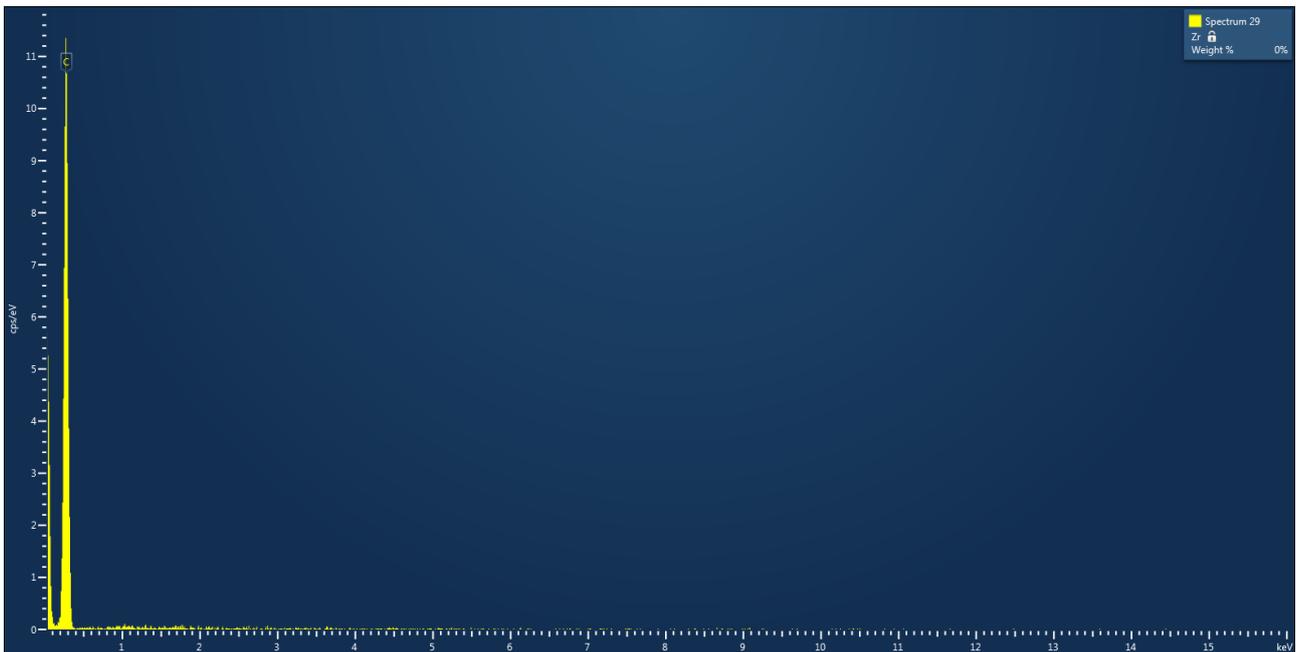
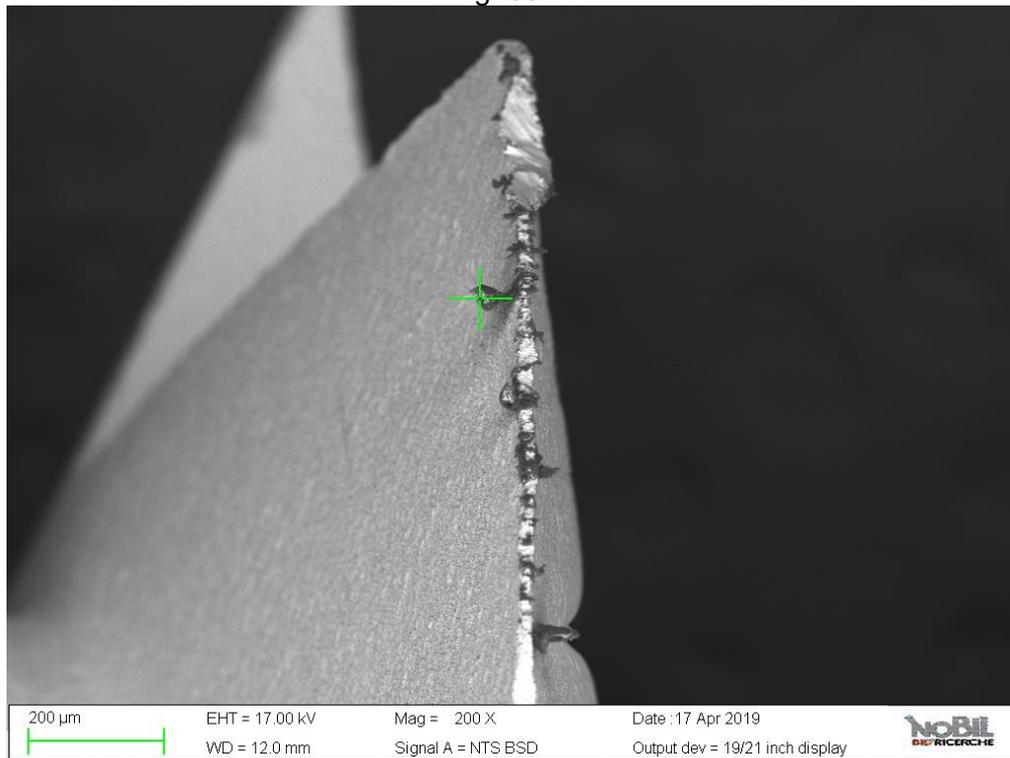


Fig. 37

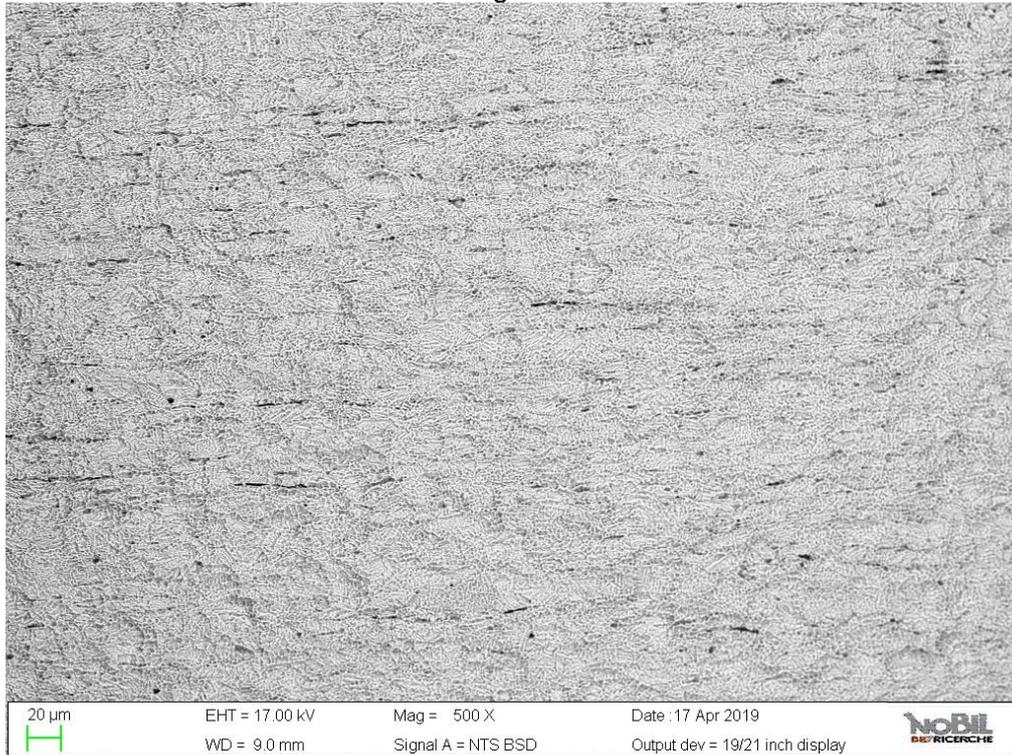


Fig. 38

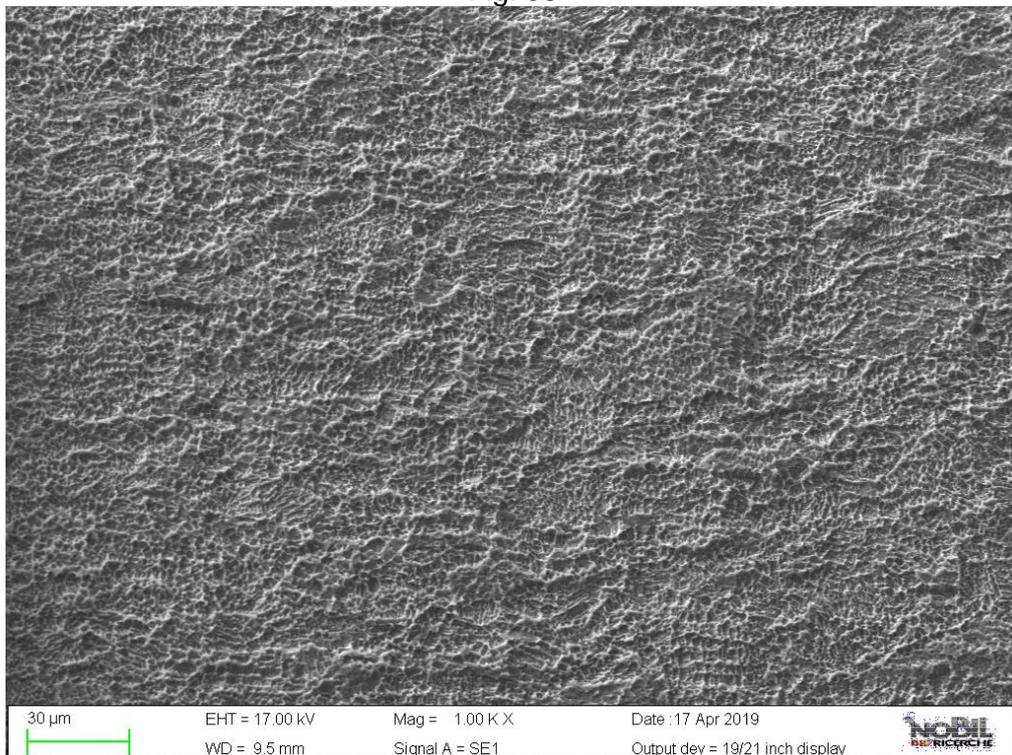


Fig. 39

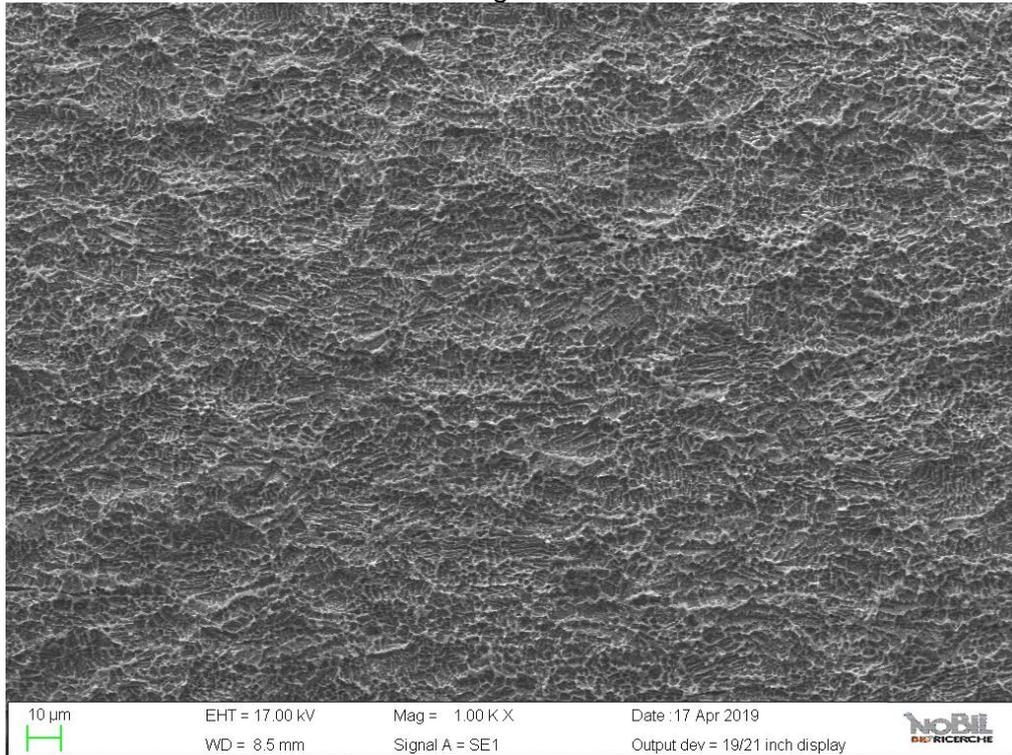


Fig. 40

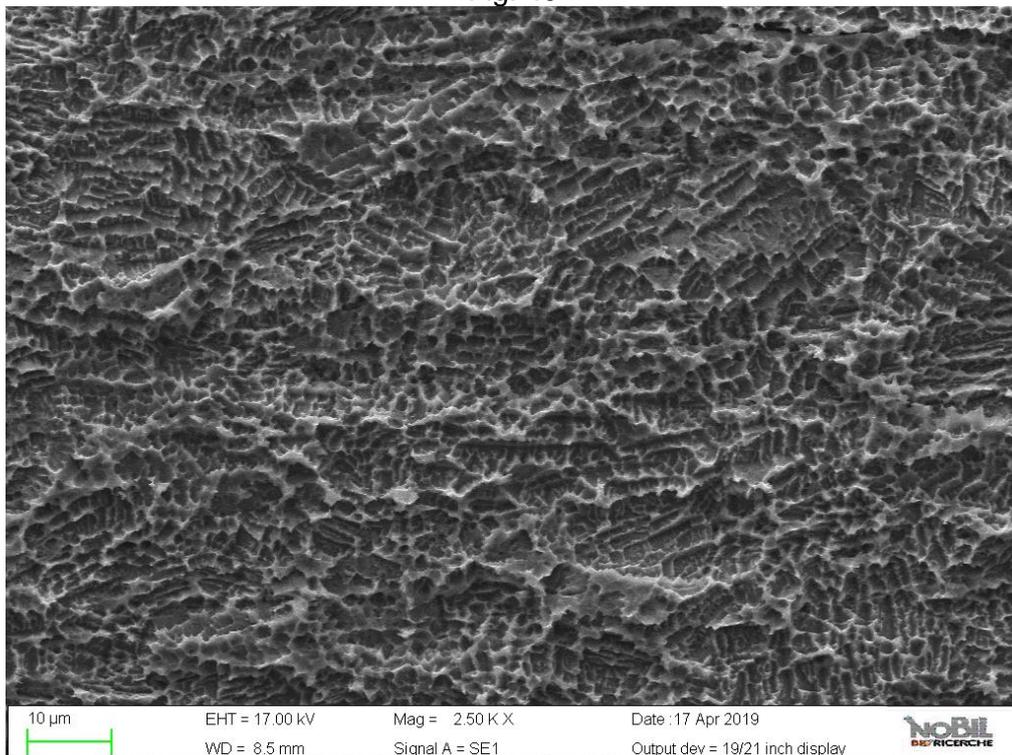


Fig. 41

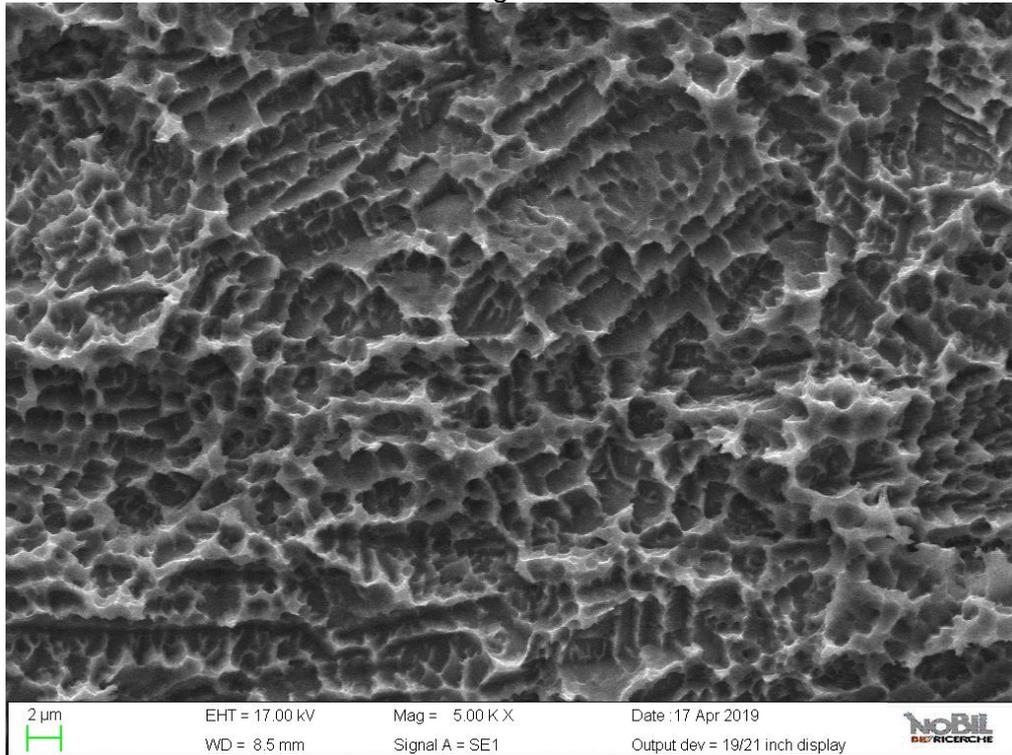
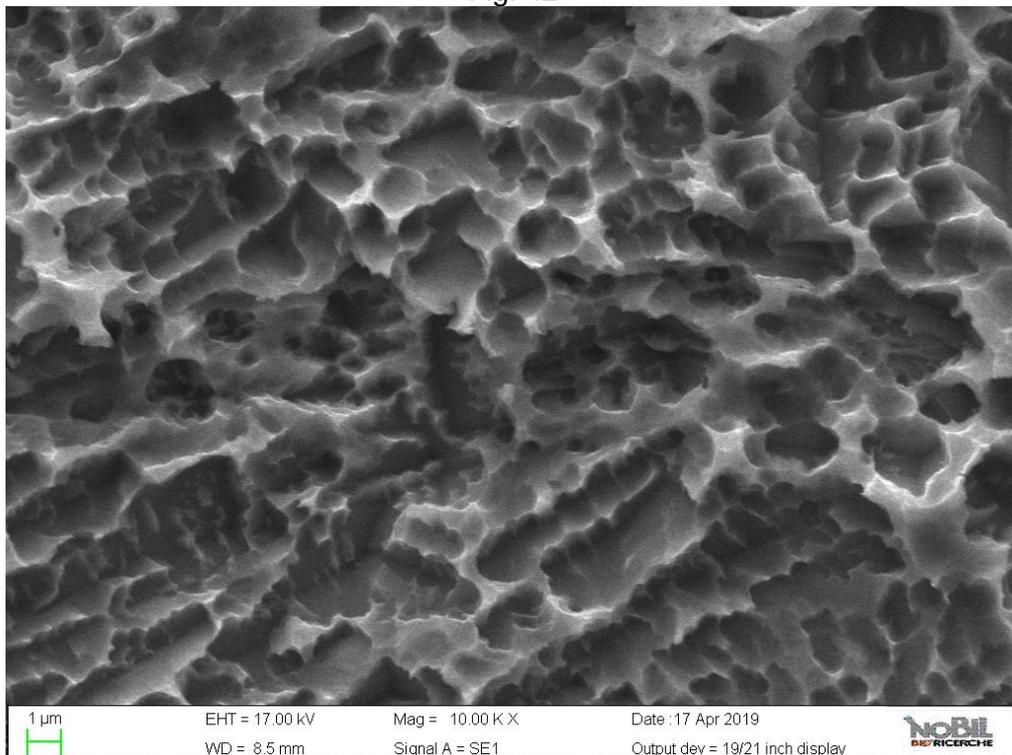


Fig. 42



I risultati piu' significativi dell'analisi SEM degli impianti SF4G4500150S **post-confezionamento**, sono riassunti e riportati nelle fig. 43- 53 di seguito riportate.

Fig. 43

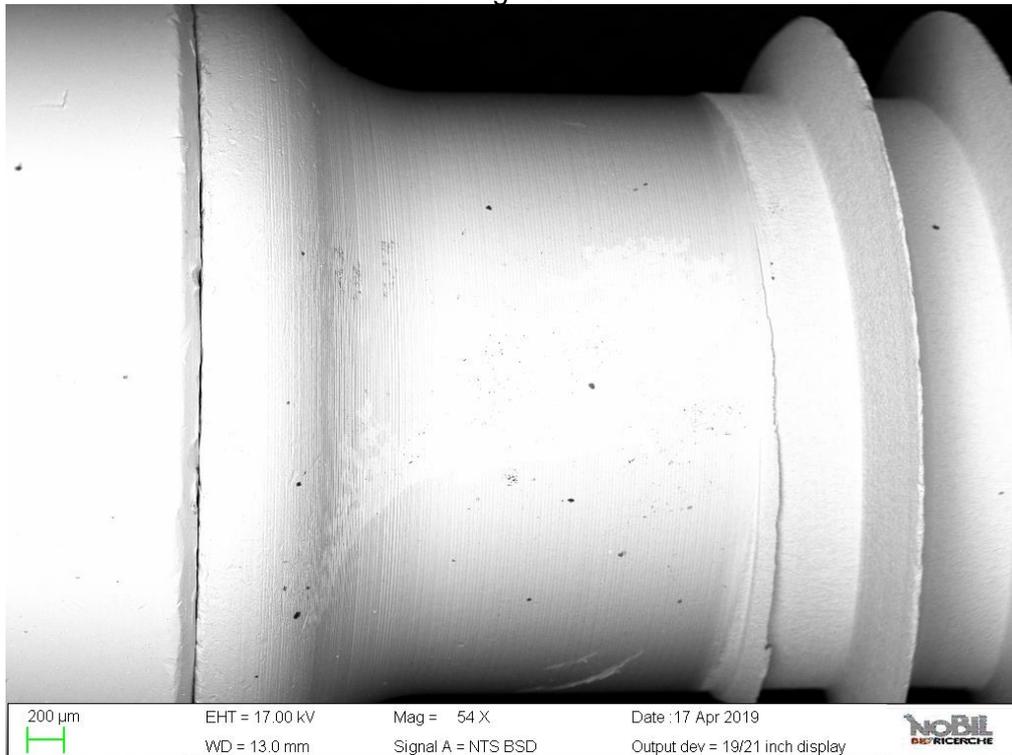


Fig. 44

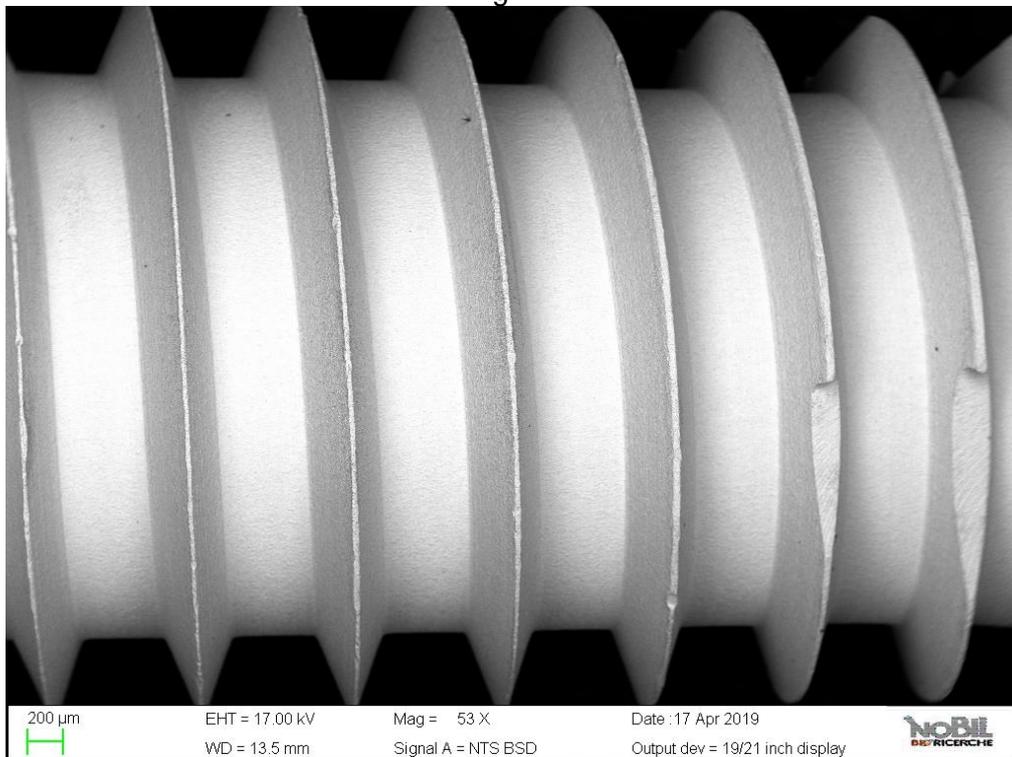


Fig. 45

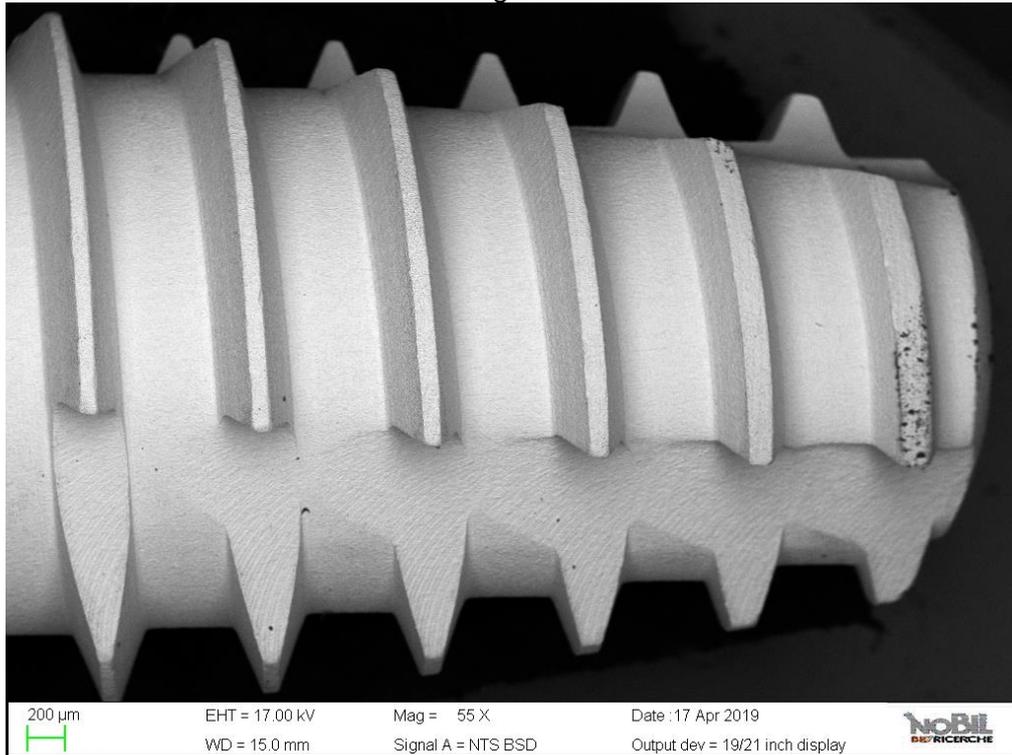
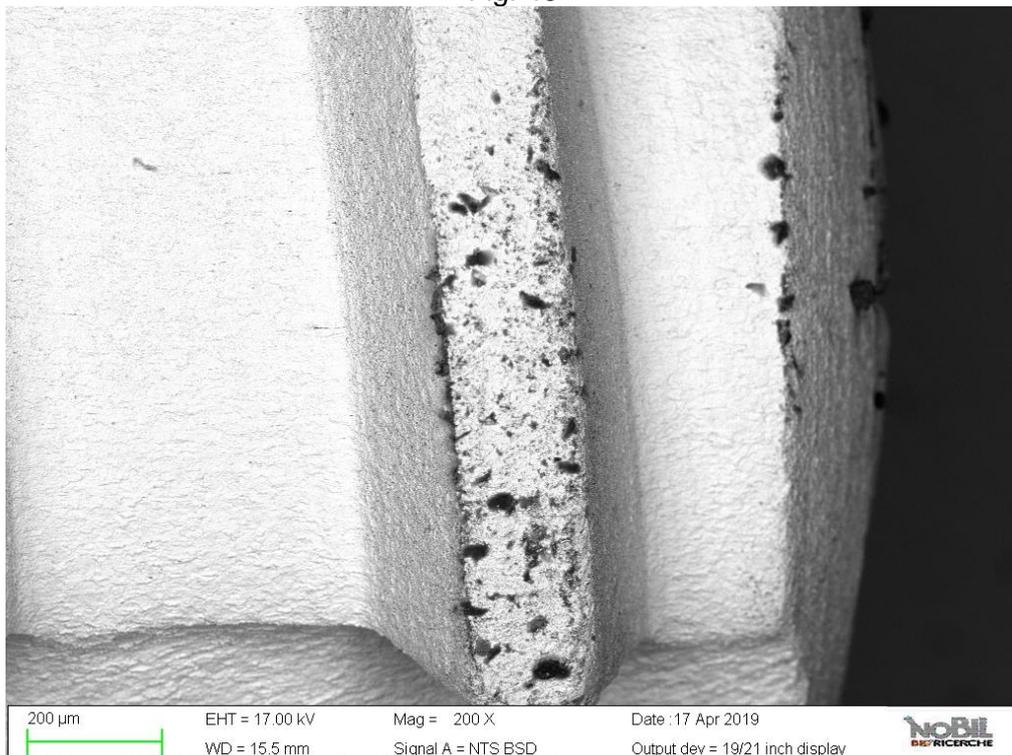


Fig. 46



Rispetto all'impianto preconfezionamento, solo la zona apicale presenta, a livello di una cresta di spira, qualche residuo in più, rivelatosi di origine carboniosa. Il resto della superficie è pulito (viene documentato in Fig. 46 il caso peggiore).

Analisi EDX macchie scure di fig. 46

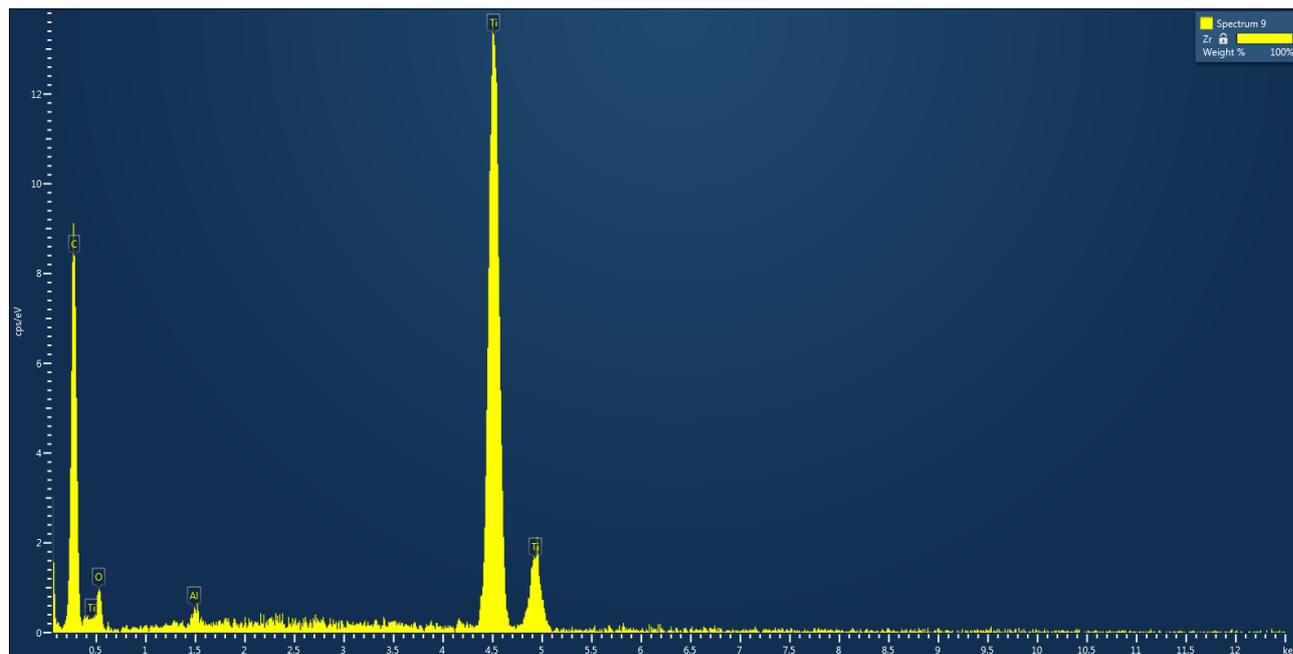
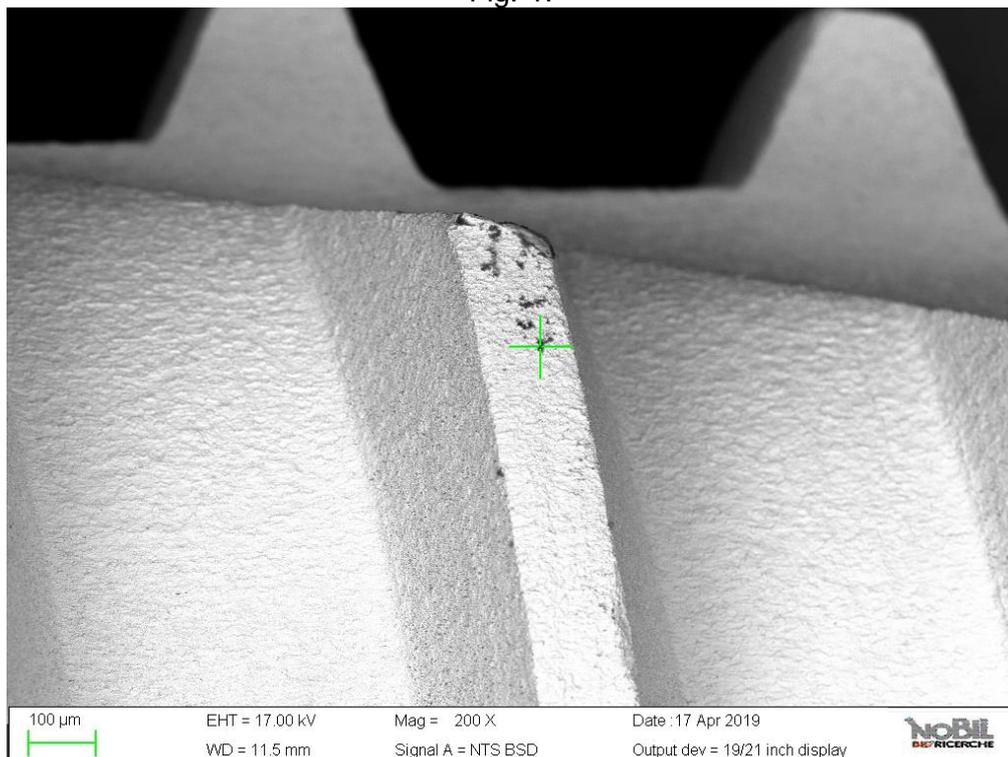


Fig. 47



Analisi EDX zona con croce di fig. 47

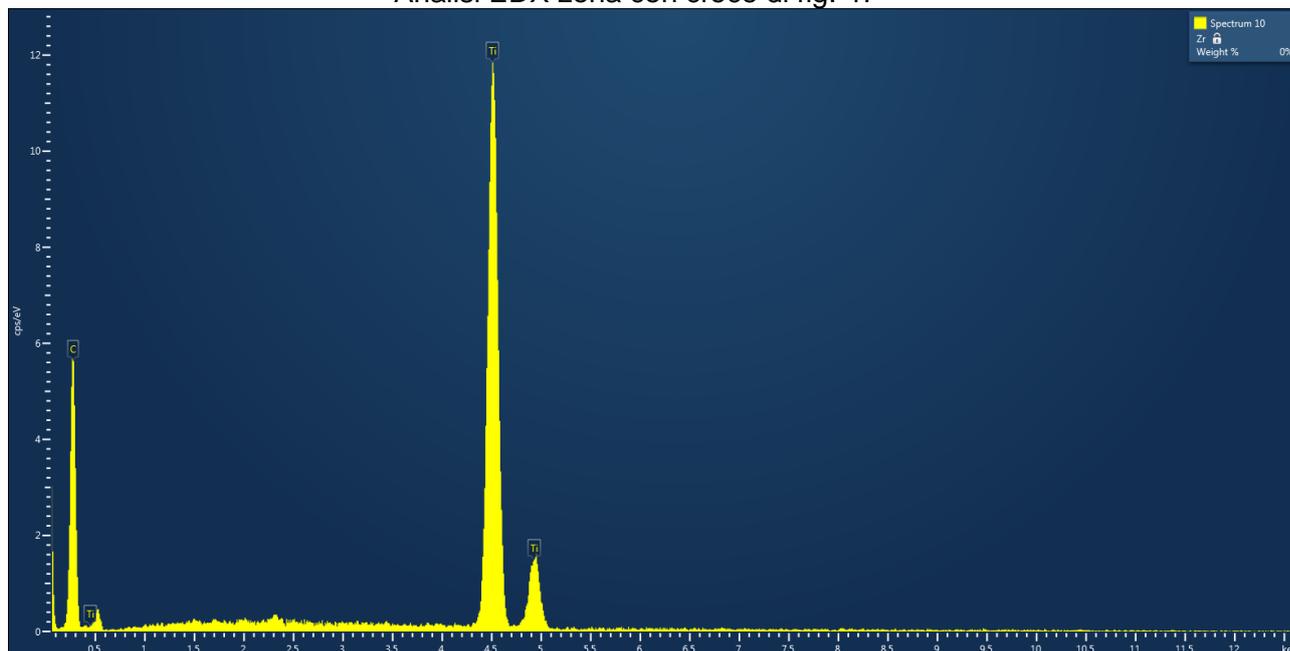
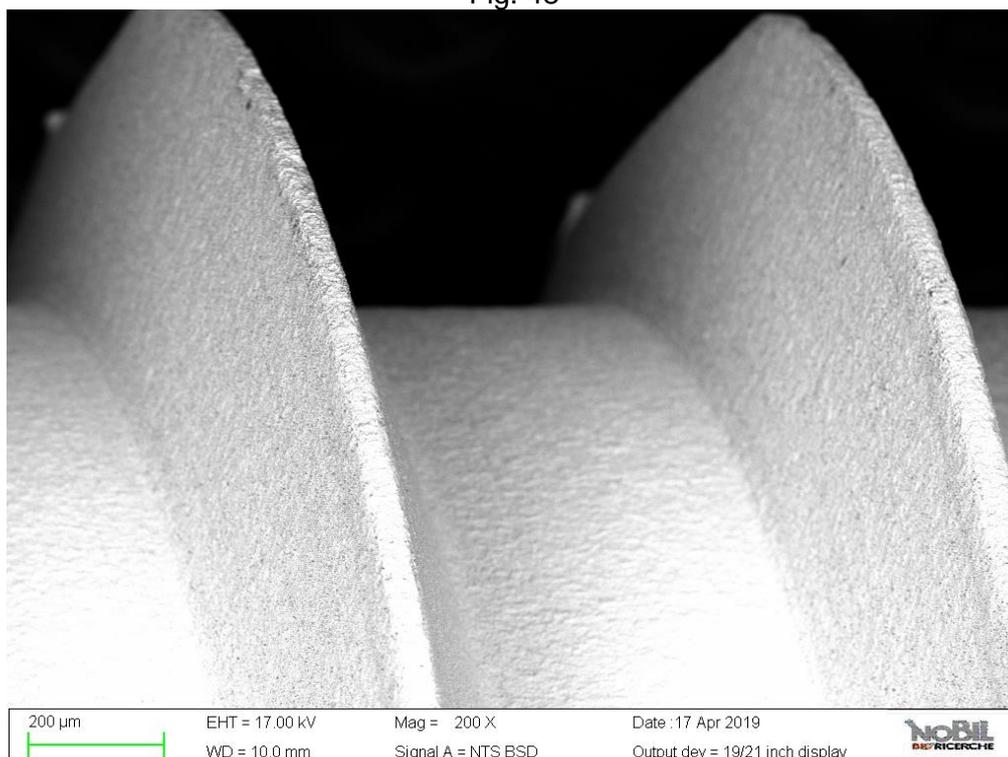


Fig. 48



La maggior parte della superficie appare, alla severa modalita' Back Scattered come in fig. 48, con il titanio come unico elemento visibile all'analisi EDX.

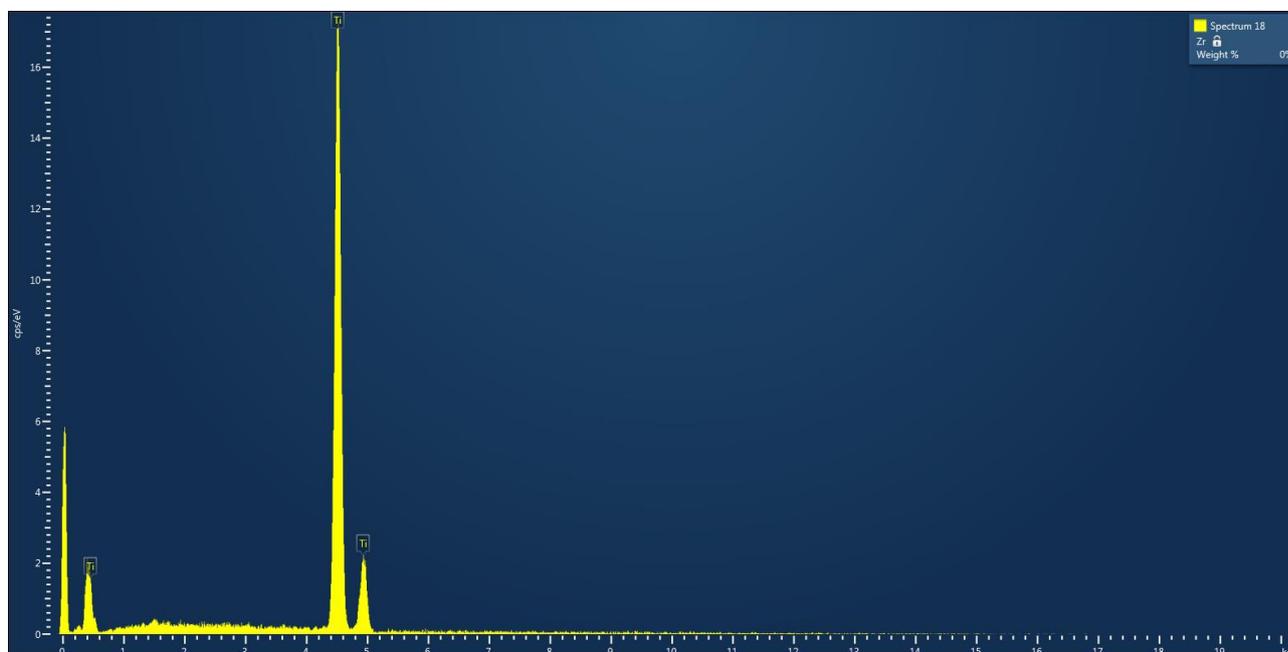


Fig. 49

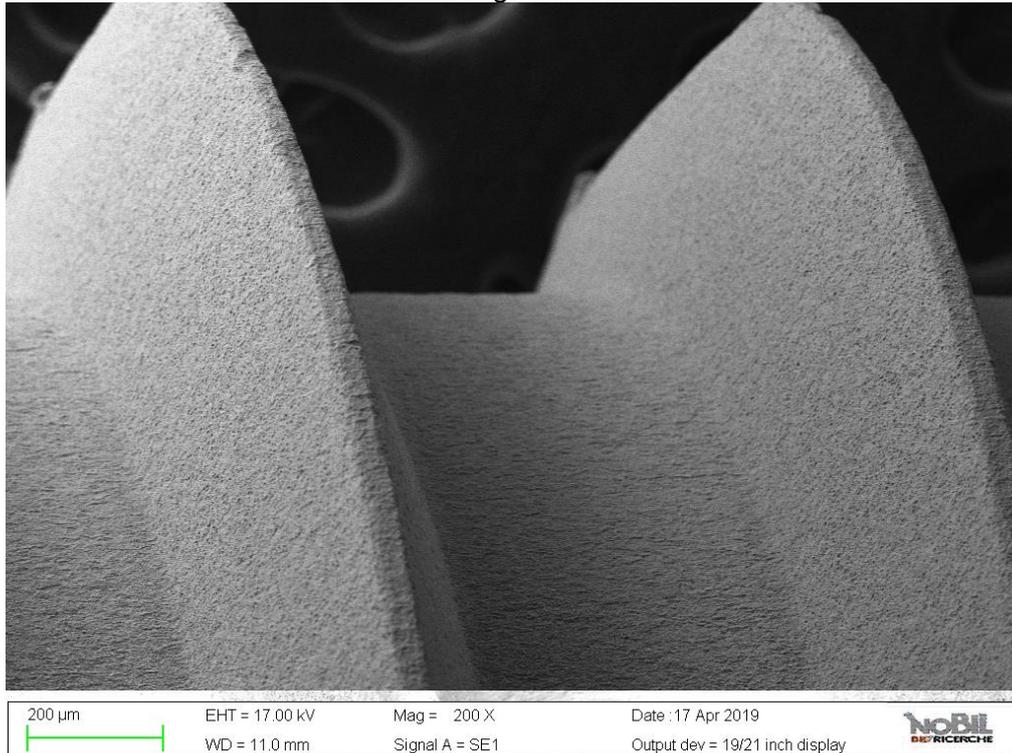


Fig. 50

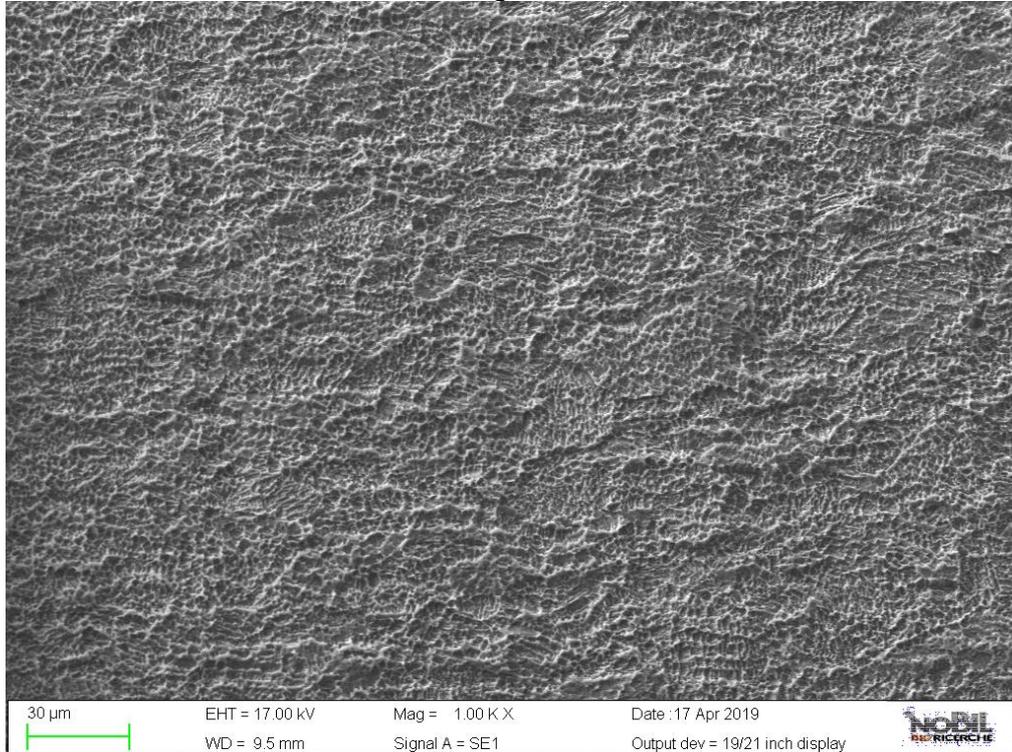


Fig. 51

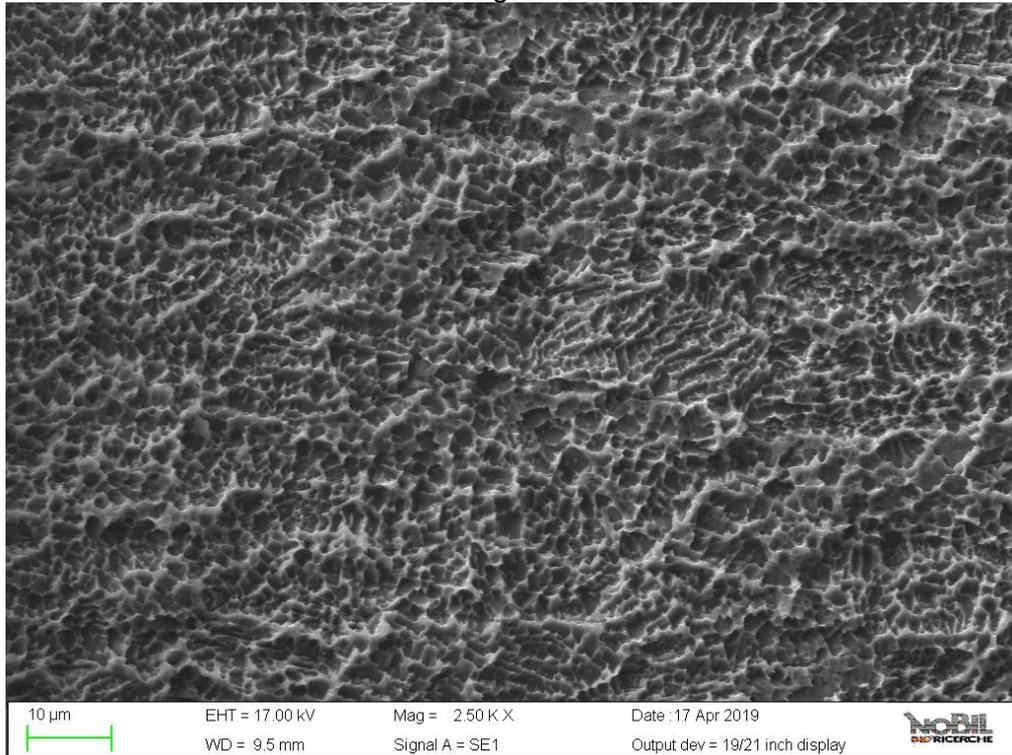


Fig. 52

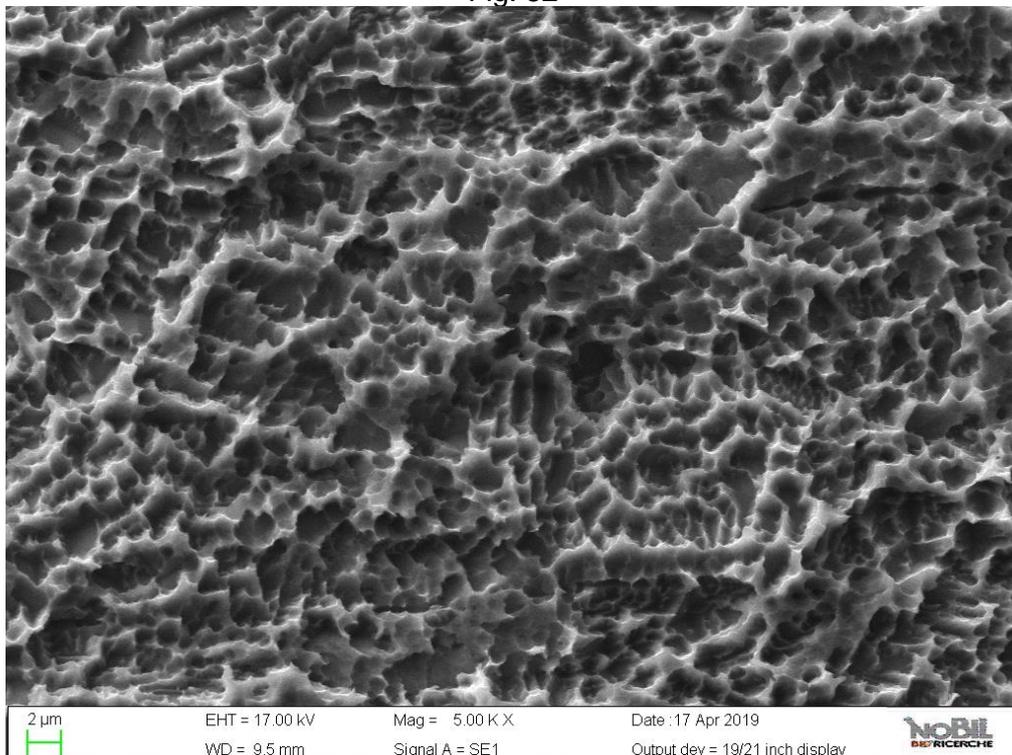
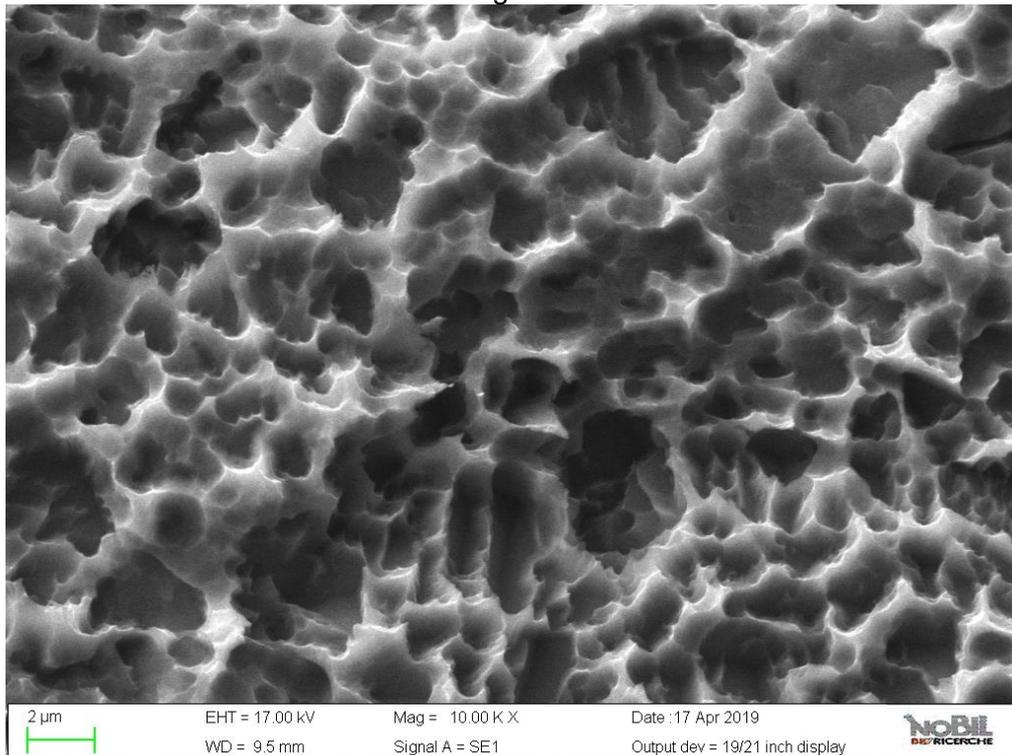


Fig. 53



Conclusioni

In conclusione, le analisi eseguite permettono di affermare che:

1) l'indagine XPS ha rilevato un grado di pulizia molto soddisfacente, con un rapporto C/Ti decisamente buono, prossimo ai valori massimi che è possibile ottenere. Non si osservano elementi estranei o inattesi. La fase di confezionamento non introduce elementi estranei o inattesi in quantità tale da pregiudicare le caratteristiche di superficie e il livello di pulizia superficiale rimane molto elevato.

2) L'analisi SEM dell'impianto alla fine dei processi di mordenzatura e decontaminazione evidenzia una superficie decisamente pulita, con la morfologia tipica delle superfici sottoposte al trattamento di doppia mordenzatura acida mai offuscata da residui e accumuli di materiale estraneo. L'analisi SEM dell'impianto alla fine dei processi di confezionamento evidenzia una superficie con un numero lievemente maggiore di residui puntiformi ma sempre ampiamente soddisfacente, come supportato dai risultati XPS.