



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"

FACOLTA' DI MEDICINA E CHIRURGIA

DOTTORATO DI RICERCA IN ROBOTICA ED INNOVAZIONI
INFORMATICHE APPLICATE ALLE SCIENZE CHIRURGICHE

XXI Ciclo

Sicurezza elettrica: Prevenzione delle ustioni accidentali in
Laparoscopia

A.A. 2008/2009

Luca Iezzi

Relatore: Dott. Nicola Di Lorenzo

Coordinatore: Chiarissimo Prof. Achille Lucio Gaspari

*"Con la logica dimostriamo ciò che con l'intuizione
abbiamo scoperto"*

Jules-Henri Poincaré

Indice

Sommario.....	4
Introduzione.....	5
1. Cenni sull'elettobisturi.....	6
1.1 La Tecnica monopolare.....	7
1.2 La Tecnica bipolare.....	8
2 Il fenomeno delle ustioni: Le cause, l'incidenza e le manifestazioni cliniche.....	8
3 La prima tecnica di indagine: La morfologia matematica.....	11
3.1 Tecniche di ricostruzione dell'immagine: Dilatazione ed erosione.....	15
3.2 La verifica dei risultati ottenuti: La Termografia.....	21
4 Le soluzioni elettrolitiche.....	24
4.1 Conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche.....	26
4.2 Interpretazione teorica della conduttanza elettrica degli elettroliti.....	31
4.2.1 Teoria Classica.....	32
4.2.2 Interpretazione dei fenomeni di conduttanza in relazioni alle forze di interazione.....	33
4.2.3 L'effetto Wien e la dispersione nella conduttanza.....	36
4.2.4 Interpretazione teorica dei numeri di trasporto: I veri numeri di trasporto.....	38
5. I materiali.....	40
5.1.1 Polimeri: Classificazione in base al comportamento termico.....	42
5.1.2 Polimeri: Classificazione in base ai meccanismi di polimerizzazione.....	43
5.2 Il politertrafluoroetilene e le prove di laboratorio.....	50
5.3 Il fenomeno dell'Adsorbimento.....	54
5.3.1 Il doppio strato elettrico.....	54
5.3.2 L'azione di massa.....	57
5.3.3 Il modello termodinamico.....	58
5.4 La rigidità dielettrica.....	58
5.5 Accoppiamento capacitivo.....	59
5.6 La corrente elettrica.....	63
6 Conclusioni.....	68
Bibliografia.....	70
Appendice 1: Tabelle.....	72
Appendice 2: Brevetto.....	73

Sommario:

Il progetto di ricerca che ha condotto al deposito di un brevetto per invenzione industriale durante il periodo di Dottorato, ha riguardato lo studio e la soluzione delle cause di ustioni che avvengono in chirurgia laparoscopia dovute a fenomeni accidentali di dispersione elettrica (21).

Inizialmente sono state analizzate alcune guaine che ricoprono i ferri chirurgici utilizzati in laparoscopia, ipotizzando che i ripetuti processi di sterilizzazione potessero ridurre l'effetto isolante e consentire una dispersione elettrica per mezzo di lesioni microscopiche presenti sulle guaine stesse. Questa ipotesi ha condotto all'implementazione di algoritmi matematici, che una volta acquisita l'immagine, hanno consentito di ottenere informazioni sullo stato di usura della guaina in tempi molto rapidi. La verifica di quanto elaborato dal calcolatore è stata effettuata tramite misure all'infrarosso che ha fornito risultati piuttosto contraddittori. Ci si è resi conto, anche dalla misura del segnale elettrico effettuata con l'oscilloscopio che nonostante piccole imperfezioni della guaina non era rilevabile alcuna dispersione elettrica.

Lo studio è allora focalizzato su un aspetto di natura chimica, vale a dire la conduzione elettrica non più attraverso ma lungo la superficie della guaina per effetto ionico e uno di natura fisica vale a dire l'attraversamento di carica elettrica tra due conduttori nonostante la presenza di un isolante tra i due che va sotto il nome di effetto capacitivo, la soluzione al problema è stata trovata in un filtro da applicare direttamente sulla guaina che da un lato contrasta il fenomeno della conduzione ionica per effetto adsorbente mentre dall'altro grazie alla bassa capacità immagazzinare energia (basso valore di costante dielettrica) e alla difficoltà nel trasferire energia (alto valore di rigidità dielettrica) contrasta efficacemente l'effetto capacitivo.

Una volta individuata la causa, l'attenzione è stata incentrata sull'individuazione di un possibile materiale con le testé indicate caratteristiche chimico-fisiche.

Il primo due capitoli della tesi riportano i principi di funzionamento dell'elettrobisturi e le cause delle ustioni accidentali, nel terzo viene formulata l'ipotesi di lesioni macroscopiche, le tecniche per individuarla, la verifica dei risultati ottenuti.

Il quarto capitolo riguarda la conduzione elettrica per effetto ionico, il quinto lo studio dei materiali. Il paragrafo 5.2 riporta la scelta del materiale mentre i paragrafi 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 sono dedicati esclusivamente agli aspetti chimico-fisici.

Il 6 Capitolo è dedicato alle conclusioni mentre l'appendice riporta i dati di targa dei comuni elettrobisturi in condizioni di utilizzo clinico e i valori di costante dielettrica e rigidità dielettrica dei materiali più comuni mentre l'appendice 2 riporta integralmente la domanda di brevetto depositata.

Introduzione:

Lo sviluppo tecnologico degli ultimi decenni ha reso gli ospedali strutture altamente specializzate in cui l'introduzione di nuove e sofisticate metodiche medico chirurgiche, ha considerevolmente innalzato il livello di attività diagnostiche e curative moltiplicando, tuttavia, le fonti di rischio. Assicurare la sicurezza ai pazienti e al personale che opera all'interno dell'ospedale è divenuto quindi un compito estremamente articolato e complesso.

il 18% dei chirurghi e il 33.3% dei ginecologi riferisce di aver avuto esperienze di ustioni in pazienti sottoposti ad interventi in laparoscopia. (18)

Nello studio condotto da Meijer e pubblicato su *Mitat* 2003 sulla sicurezza elettrica condotto in 33 ospedali olandesi sono stati analizzati 1438 strumenti laparoscopici e sono stati rilevati difetti di isolamento in 267 pari al 18,6% e più della metà dei difetti non erano visibili ad occhio nudo, nel suo studio Maijer ha utilizzato un particolare strumento che alla tensione di 3000V ha prodotto in corrispondenza delle lesioni delle guaine una corona di luce. L'approccio utilizzato nella ricerca condotta nel Dipartimento di Chirurgia dell'Università di Tor Vergata è stato quello di evidenziare le lesioni sulla superficie delle guaine che ricoprono i ferri chirurgici e studiare possibili alternative per risolvere il problema in condizioni di normale utilizzo clinico, cioè a tensioni molto più basse.

La parte iniziale della tesi ha riguardato l'analisi delle lesioni presenti sulle guaine chirurgiche, sono stati sviluppati algoritmi matematici basti su operatori morfologici in grado di rilevare eventuali lesioni presenti sulla superficie delle guaine che ricoprono i ferri chirurgici utilizzati in laparoscopia.

La verifica di questo metodo è stata effettuata tramite la termocamera per la misura dell'infrarosso, Il ricorso all'infrarosso come metodo di analisi è stato scelto sulla base delle seguenti considerazioni, in quanto ogni oggetto emette radiazione infrarossa la cui intensità e il cui spettro dipende dalle caratteristiche interne e superficiali dell'oggetto stesso nonché dalla sua temperatura, ed inoltre è possibile calcolare la temperatura del corpo emittente dalla misura dell'intensità della radiazione emessa.

E' stata pertanto eseguita una misura, seppur qualitativa, della distribuzione superficiale di temperatura lungo tutta la guaina a seguito di una sollecitazione di origine termica indotta collegando lo strumento in esame, che in questo caso era una forbice, all'elettrobisturi. L'analisi termografica ha prodotto risultati contrastanti, inoltre anche in presenza di lesioni microscopiche non si è osservata alcuna variazione di colore associata a dispersione elettrica; è stata rilevata conduzione elettrica tra la punta elettrificata dello strumento e guaina intatta in presenza di sangue o più in generale di liquidi biologici contenenti ioni. Il problema è stato risolto utilizzando un filtro che fosse contemporaneamente adsorbente cioè in grado di effettuare una separazione ionica a livello superficiale all'interfase solido-liquido e avesse una certa difficoltà ad immagazzinare carica elettrica e a trasferirla da un conduttore ad un altro. I materiali inizialmente analizzati i materiali ceramici ma poi esclusi per l'eccessiva rigidità, tra i polimeri una possibile soluzione è stata identificata nel polimetilmetacrilato ma la temperatura di fusione intorno a 130°C molto vicine a quelle utilizzate nelle autoclavi per la sterilizzazione lo rende inutilizzabile su ferri poliuso. E' stato pertanto scelto il polifluoroetilene in quanto oltre ad essere un isolante migliore rispetto al polimetilmetacrilato mantiene le sue caratteristiche inalterate fino a temperature di 200°C.

1. Cenni sull'elettrobisturi

Il primo libro conosciuto di chirurgia, risale al 2800 A.C. ed è basato sui papiri di Edwin Smith, riporta il primo utilizzo del calore come mezzo per coagulare, il riscaldamento degli strumenti avviene mediante fuoco e gas infiammabili.

La scoperta che una corrente elettrica che transita attraverso un conduttore produce calore, rende superata la metodica di riscaldare esternamente uno strumento chirurgico per poi applicarlo ai tessuti umani.

Nella prima metà del 19° secolo è documentata la prima applicazione di corrente elettrica ad uso chirurgico con l'utilizzo del cauterizzatore Galvanico costituito da un filo rovente di platino. Il dispositivo è il precursore del generatore ad alta frequenza.

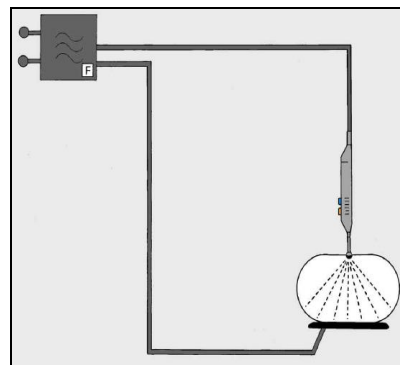


Figura 1: Schema di principio di un elettrobisturi

Lo schema mostra il principio applicativo di un elettrobisturi. Il generatore è quell'unità nella quale arriva corrente elettrica dall'alimentazione principale e viene convertita in alta frequenza. Questa corrente ad alta frequenza passa attraverso un cavo di alimentazione, un manipolo isolato ed un elettrodo attivo. Nel punto di applicazione l'elettrodo attivo produce un'elevata concentrazione di energia nel tessuto circostante il punto di contatto. La concentrazione di energia entro una piccola superficie produce l'effetto termico desiderato. In questo modo l'energia transita attraverso il paziente e viene raccolta da un elettrodo neutro con una superficie di contatto sul paziente molto più ampia e dove la concentrazione d'energia è quindi ridotta, nella zona di contatto dell'elettrodo neutro sui tessuti del paziente non c'è effetto termico, il circuito elettrico si completa con un cavo che dall'elettrodo neutro riporta l'energia al generatore. Il generatore di alta frequenza può essere attivato sia da un pedale che da pulsanti alloggiati in un manipolo. Occorre segnalare che se l'elettrodo neutro non è applicato con l'intera superficie sul paziente esiste il rischio di provocare ustioni, perché si verifica un incremento della densità di corrente dove l'elettrodo neutro è applicato parzialmente. Il principio descritto ed illustrato nello schema sopra, viene denominato "Tecnica Monopolare". Nell'uso dell'alta frequenza troviamo anche la "Tecnica Bipolare" dove l'elettrodo attivo e neutro sono entrambi all'estremità di una pinza isolata; questa metodica viene descritta ed approfondita nel paragrafo dedicato alla tecnica bipolare.

La corrente elettrica pulsata, per esempio corrente continua pulsata o corrente a bassa frequenza causano un effetto di stimolazione neuro-muscolare sul corpo umano, originato dalla stimolazione del processo fisiologico di scambio ionico, che è responsabile della trasmissione degli stimoli. Stimolazioni elettriche di questa natura causano spasmi muscolari che possono estendersi a fenomeni cardiaci di extrasistole e fibrillazione ventricolare.

Il sistema fisiologico di trasmissione degli stimoli segue una curva limite nella quale correnti pulsate o a bassa frequenza generano un impulso di stimolazione (figura 2)

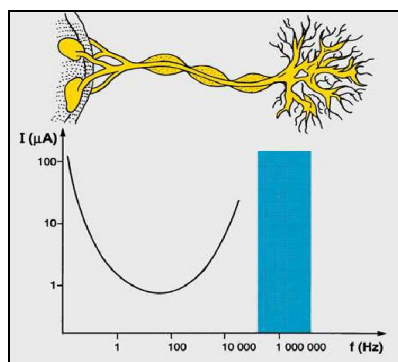


Figura 2: Curva di stimolazione neuromuscolare

Con la corrente alternata in alta frequenza (superiore a 200 kHz) il sistema fisiologico del corpo umano non riesce a tradurre questi stimoli perché il cambio di polarità è così veloce da non influire sul paziente a livello di reazioni neuro-muscolari.

Per questa ragione tutte le apparecchiature generatrici di alta frequenza per uso chirurgico lavorano su frequenze di base superiori a 300 kHz.

Gli elettrobisturi sono costruiti sulla base del principio fisico della conversione dell'energia elettrica in calore. Il principio ha origine dalla legge di Joule sulla termodinamica nella quale la relazione sulla quantità di calore (Q) è data dalla corrente elettrica (I), dalla resistenza ohmica (R) e dal periodo di durata (t):

$$Q = RI^2t \quad (1.1)$$

1.1 La tecnica monopolare

Con la tecnica monopolare il flusso di corrente, dall'elettrodo attivo, transita attraverso i tessuti del paziente per raggiungere l'elettrodo neutro. La potenza è prodotta da un generatore di corrente ad alta frequenza. Il circuito elettrico si completa con un cavo isolato che collega il generatore ad un manipolo chirurgico isolato, l'elettrodo attivo, il paziente, l'elettrodo neutro ed il rispettivo cavo isolato di ritorno al generatore.

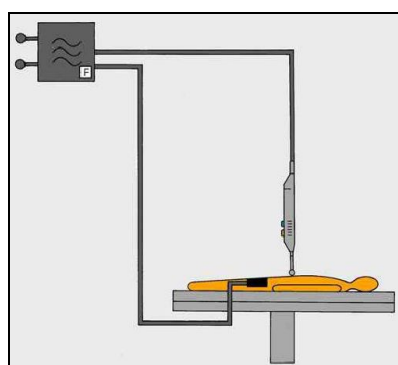


Figura 3: Tecnica monopolare

1.2 La tecnica bipolare

A differenza della tecnica monopolare, con la tecnica bipolare la porzione di tessuto interessata al passaggio di corrente in alta frequenza è piccolissima. Utilizzando le pinze bipolari, specifiche per questa tecnica, abbiamo i due elettrodi, attivo e neutro, rispettivamente sulle due estremità distali della pinza. Quindi serrando tra l'estremità della pinza il tessuto che intendiamo trattare, il passaggio di corrente ad alta frequenza avverrà da un'estremità all'altra, sfruttando come ponte elettrico quella stessa piccola quantità di tessuto che dobbiamo trattare. La traiettoria della corrente è quindi molto corta e semplice, il tessuto viene coagulato in una zona delimitata utilizzando bassa potenza. Per le ragioni descritte, la tecnica bipolare è estremamente più sicura in quanto la direzione della corrente ad alta frequenza è sempre determinata e prevedibile e non riserva incognite e potenziali direzioni erronee, e le potenze utilizzate sono molto più basse che con la tecnica monopolare.

L'applicazione dell'elettrodo neutro (utilizzato obbligatoriamente nella tecnica monopolare) non è necessario, anche se dal punto di vista pratico se ne consiglia sempre l'applicazione sul paziente durante la fase iniziale di preparazione.

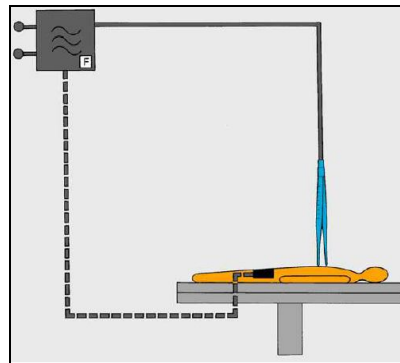


Figura 4: Tecnica bipolare

2 Il fenomeno delle ustioni: Le cause, l'incidenza e le manifestazioni cliniche.

La potenzialità di rischi nell'utilizzo degli elettrobisturi è elevata, in quanto sono apparecchiature progettate per distruggere i tessuti. Per questa ragione i generatori di alta frequenza ed i relativi accessori sono classificati, dai regolamenti specifici, come "apparecchiature a tecnologia critica". I rischi per pazienti, operatori e terzi hanno origine da differenti possibili cause, tralasciando quelle relative a:

- difetti tecnici
- Erronea interpretazione delle funzioni dell'apparecchiatura e degli accessori
- Insufficiente conoscenza delle metodiche di sicurezza da applicare
- Errata e insufficiente manutenzione dell'apparecchiatura e degli accessori
- Combinazioni improprie fra accessori ed apparecchiature.

Il progetto è volto a rimuovere quelle cause attribuibili a dispersione elettrica sulle guaine che ricoprono i ferri chirurgici percorsi da corrente.

Sono state individuate ed analizzate a fondo tre cause fondamentali:

- Il contatto diretto
- Il difetto di isolamento
- L'effetto capacitivo

In particolare il contatto diretto avviene quando viene trasferita energia per mezzo di un contatto fisico tra due conduttori, questo effetto è generalmente imputato ad un errore del chirurgo.



Figura 5: Contatto diretto

Si parla di difetto di isolamento ogni qual volta accade una dispersione di corrente elettrica attraverso la guaina, si tratta di un difetto dello strumento al di là del regolare controllo del chirurgo ed è molto spesso è attribuibile all'usura e ai ripetuti processi di sterilizzazione che a lungo andare indeboliscono la guaina.



Figura 6: Difetto di isolamento

L'accoppiamento capacitivo, invece è un meccanismo in base al quale la corrente elettrica indotta in un elettrodo produce una corrente nei pressi di conduttori vicini nonostante la presenza di un isolamento intatto tra i due conduttori. Il fenomeno dell'accoppiamento capacitivo avviene con tutti gli elettrobisturi monopolari ma fortunatamente le conseguenze negative sul paziente non sono sempre frequenti in quanto queste dipendono da quanta corrente viene trasferita e dalla sua intensità.

Si è potuto osservare che questo effetto aumenta con l'aumentare della tensione, infatti nella funzione di taglio dove viene utilizzata una tensione più bassa rispetto alla funzione di coagulo si ha un'incidenza di lesioni minore.

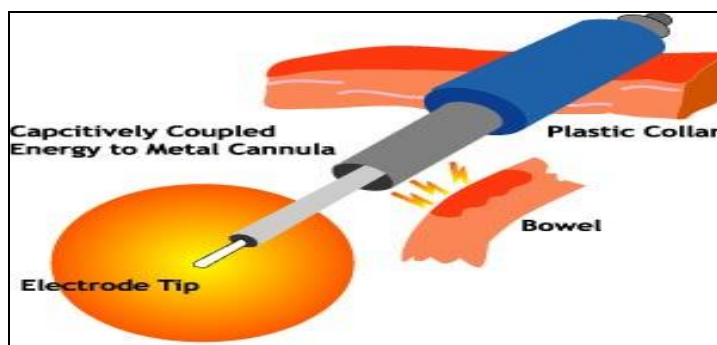


Figura 7: Effetto capacitivo

La tecnica laparoscopica fu inizialmente utilizzata da Kelling nel 1901 e attualmente, più di 100 anni più tardi, questa tecnica trova largo impiego in molte procedure chirurgiche, i motivi vanno

identificati nei vantaggi che la laparoscopia offre rispetto alla laparotomia o chirurgia open, quali ad esempio un più rapido decorso postoperatorio, una convalescenza più breve, nonché cicatrici molto più piccole.

L'incidenza delle complicazioni dovute ad ustioni accidentali in relazione agli interventi eseguiti in chirurgia laparoscopica è stata rilevata nell'ordine di 2.3 per 1000 nel 1970 e tra il 2 e il 5 per 1000 casi nel 1990.

Nel 1997 Meikle riportò un tasso del 4 per 1000 di ustioni accidentali all'intestino (18). La maggiore complicanza nella colicistectomia è la lesione del dotto biliare rilevata tra il 2 e il 3.5 per mille di casi. Comunque l'esatta incidenza dei fenomeni di ustioni accidentali che avvengono in chirurgia laparoscopica è abbastanza difficile da determinare con assoluta precisione in quanto alcune complicazioni vengono trattate senza che sia stata accertata la causa. Un survey dell'American College of Surgery nel 1993 condotto su 506 chirurghi ha riportato che il 18% dei chirurghi hanno avuto esperienze di ustioni accidentali durante interventi eseguiti in chirurgia laparoscopica, la percentuale è salita al 33.33% quando a rispondere sono stati i ginecologi (19). In relazione alla perforazione dell'intestino, il tenue è il più soggetto a questo fenomeno.

Vari studi hanno tuttavia messo in evidenza, seppur raramente, l'insorgere di ustioni in zone limitrofe al punto di intervento con questo tipo di tecnica. Sebbene questo fenomeno è piuttosto raro è potenzialmente pericoloso, basti pensare alla possibilità di produrre una lesione parziale con possibili aderenze o anche peritonite a distanza di tempo, o nel caso peggiore è possibile produrre una lesione a tutto spessore con formazione di escara ed eventuale perforazione a distanza di tempo, infine se la lesione interessa un vaso si ha il sanguinamento.

Le ustioni causate dagli elettrobisturi che si verificano durante operazioni eseguite con tecnica laparoscopica sono potenzialmente pericolose, inoltre non sempre l'ustione viene riconosciuta immediatamente e spesso occorrono da 3 a 7 giorni.

Un test eseguito ha riguardato la valutazione dell'effetto della corrente elettrica prodotto da una guaina "artificialmente invecchiata" per simulare i ripetuti processi di sterilizzazione. È stata utilizzata una forbice che è stata collegata all'elettrobisturi e disposta la guaina della forbice su una parte anatomica ex-vivo. Le lesioni create artificialmente erano piuttosto piccole da non consentire, a bassa potenza, alcuna dispersione elettrica, ma l'incremento della potenza applicata ha provocato una lesione evidenziata dal cerchio bianco.

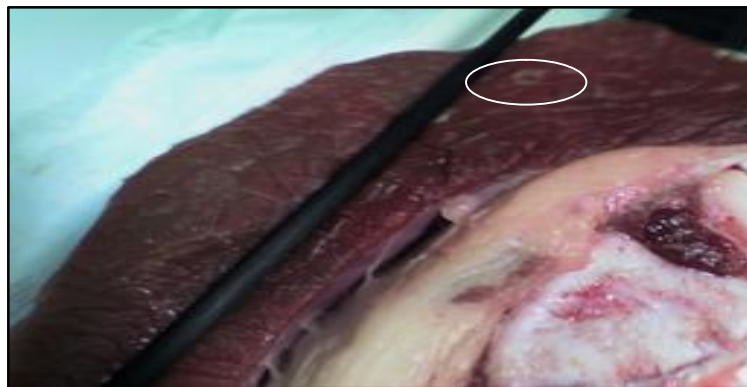


Figura 8: Lesione dovuta a difetto di isolamento

3 La prima tecnica di indagine: La morfologia matematica

La prima metodica di indagine al fine di ricercare lesioni presenti nella guaina non visibili ad occhio nudo è stata l'implementazione di algoritmi matematici finalizzati alla ricerca di variazioni di colori, ricerca di anomalie nelle forme e nei contorni dell'immagine.

L'idea sulla quale si fonda la morfologia matematica è essenzialmente, l'esame della struttura geometrica di un'immagine al fine di rendere evidenti le sue connessioni topologiche con un elemento di confronto; tali connessioni dipendono, oltre che dalla geometria della struttura da evidenziare, anche dalla sua posizione all'interno dell'immagine da esaminare.

Solo recentemente la morfologia matematica ha acquisito dignità di disciplina autonoma nell'ambito dell'elaborazione delle immagini, il suo impianto matematico si fonda principalmente sulla teoria degli insiemi ed assume i concetti di algebra, topologia e geometria. Gli studi originari risalgono agli anni Sessanta e sono dovuti al lavoro di due ricercatori della Scuola Mineraria Parigina (Ecole Parisienne des Mines de Fontainebleau), George Matheron e Jean Serra, i quali si occupavano di tematiche legate alla petrografia e alla mineralogia. Attualmente il concetto della morfologia matematica viene applicato con successo in un vasto ambito che comprende discipline quali la diagnostica medica e l'istologia, ed è presente come corredo di base dei più svariati pacchetti applicativi che si occupano di elaborazione delle immagini.

Al fine di individuare possibili lesioni microscopiche e non visibili ad occhio nudo sulla guaina, sono stati implementati algoritmi matematici basati sugli operatori morfologici.

Vediamo in dettaglio che cosa sono gli operatori morfologici, a cosa servono e perché il loro utilizzo pur fornendo indicazioni importanti, è stato abbandonato.

Riferiamo il termine morfologico alla tecnica di elaborazione delle immagini.

Tramite questa tecnica è possibile estrarre le componenti dell'immagine utili nella rappresentazione e nella descrizione delle figure come i contorni, lo scheletro e caratteristiche interne all'immagine identificabili in base ad elementi definiti a priori. La base dell'elaborazione morfologica o morfologia matematica è la teoria degli insiemi. Gli insiemi, nella morfologia matematica, rappresentano gli oggetti dell'immagine. Per esempio, l'insieme di tutti i pixel neri in un'immagine binaria è una descrizione morfologica completa dell'immagine.

Gli insiemi in questione appartengono ad uno spazio bidimensionale intero, Z^2 , in cui ogni elemento di un insieme altro non è che una vettore bidimensionale le cui coordinate (j; k) sono le coordinate di un pixel nero. Le immagini digitali a toni di grigio possono essere rappresentate come insiemi le cui componenti sono in uno spazio Z^3 . In questo caso due delle componenti si riferiscono alle coordinate del pixel e la terza corrisponde al valore del relativo livello discreto di grigio. Gli insiemi appartenenti ad uno spazio a più alta dimensione possono contenere altri attributi di immagine come le componenti di colore e quelle tempo-varianti. Ogni immagine è formata da diversi oggetti e questi sono equiparabili a degli insiemi, si partirà con l'analisi dei concetti base della teoria degli insiemi e delle possibili operazioni che si possono effettuare tra questi ultimi a livello insiemistico e logico.

Premesso ciò, definiamo l'immagine binaria A come un insieme in Z^2 . Ciò significa che essa ha due dimensioni e che queste possono assumere solo valori interi. Se $a_{j,k}$ è un elemento di A, ovvero un pixel dell'immagine, allora possiamo scrivere: $a_{j,k} \in A$ dove j corrisponde alla riga dell'immagine a cui appartiene il pixel e k alla colonna ed essendo l'immagine di dimensioni NxN, $1 \leq j,k \leq N$ in particolare si avrà:

$a_{j,k}=1$ se il pixel rappresenta un oggetto nero

$a_{j,k}=0$ se il pixel rappresenta un oggetto bianco

Analogamente se $a_{j,k}$ non è un pixel di A possiamo scrivere $a_{j,k} \notin A$. L'insieme senza pixel è chiamato insieme nullo o vuoto. I pixel degli insiemi con cui si avrà a che fare sono i pixel che rappresentano gli oggetti o altre caratteristiche di interesse di una immagine.

Passiamo ora a definire alcune definizioni fondamentali dell'insiemistica:

L'intersezione di due insiemi A e B è indicato con $A \cap B = A \text{ AND } B$ costituisce l'insieme di tutti gli elementi appartenenti a entrambi gli insiemi A e B. L'Unione di due insiemi A e B è indicato con $A \cup B = A \text{ OR } B$ costituisce l'insieme di tutti gli elementi appartenenti ad A o a B o ad entrambi. L'insieme complementare o negazione di A contiene tutti gli elementi contenuti in A ma con valore negato ed è indicato con $A \cap \overline{B} \overline{A} = \{\overline{a_{j,k}}\} = \text{NOT } A$. I due insiemi A e B sono detti essere disgiunti o mutualmente esclusivi se non hanno elementi (pixel) in comune.

$$A \cap B = \emptyset \tag{3.1}$$

L'intersezione di due insiemi disgiunti è l'insieme vuoto.

La differenza di due insiemi A e B, indicata con $A-B$, è definita come:

$$A-B = \{a_{j,k} - b_{j,k}\} = A \cap \overline{B} \text{ ed è l'insieme degli elementi che appartengono ad A ma non a B.}$$

Vediamo la tabella di verità

A	B	A AND B	A OR B	NOT A
0	0	0	0	1
0	1	0	1	1
1	0	0	1	0
1	1	1	1	0

La riflessione dell'insieme A, indicata con \hat{A} , è definita come l'insieme capovolto da sinistra a destra e dal basso all'alto, ovvero:

$$\hat{A} = \{\overline{a_{j,k}} \mid \overline{a_{j,k}} = a_{N-j+1, N-k+1}\} \tag{3.2}$$

$\left\{ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\}$
---	---	---

Matrice A

Matrice B

Matrice $A \cup B$

$$\left\{ \begin{matrix} a_{j-1,k-1} & a_{j-1,k} & a_{j-1,k+1} \\ a_{j,k-1} & a_{j,k} & a_{j,k+1} \\ a_{j+1,k-1} & a_{j+1,k} & a_{j+1,k+1} \end{matrix} \right\}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Matrice $A \cap B$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Matrice A-B

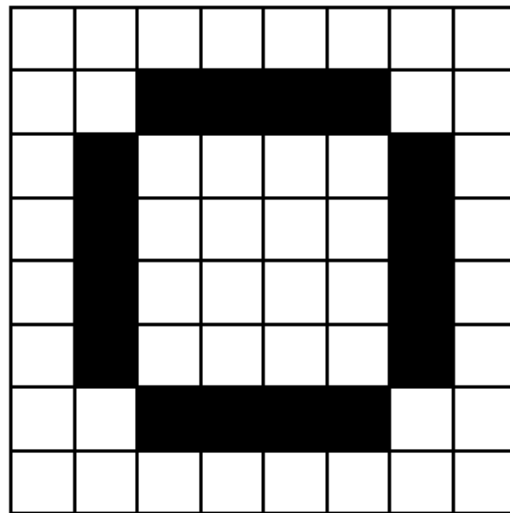
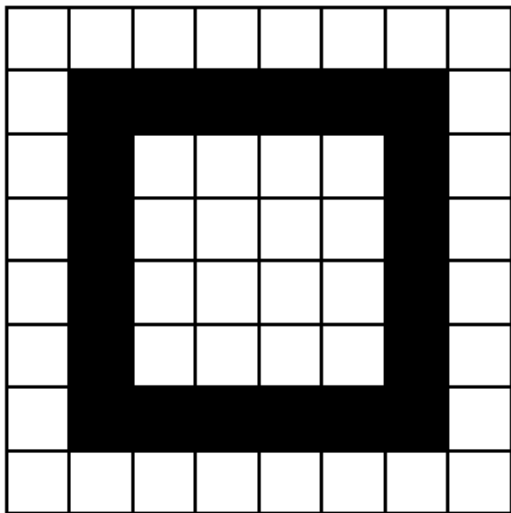
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Matrice $A \oplus B$

Dove il simbolo \oplus indica l'operatore logico: "Or esclusivo (XOR)" ed è uguale a:

$$(A \cup B) - (A \cap B) \tag{3.3}$$

Le operazioni morfologiche su immagini binarie si basano sulla relazione geometrica esistente tra i pixel che si suppone appartenere alla stessa classe, chiamata Connettività nell'immagine binaria di figura l'anello di pixel neri divide l'immagine in 3 segmenti: l'anello stesso, i pixel bianchi esterni ad esso e quelli interni ad esso. Nella prima immagine della figura ogni pixel di ciascuno segmento è connesso ad un altro. Se guardiamo la seconda immagine nella appare meno evidente la connessione dei pixel, l'immagine potrebbe rappresentare 4 segmenti disgiunti



Consideriamo un pixel $a_{j,k}$ e i suoi 8 vicini

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a_{j-1,k-1} & a_{j-1,k} & a_{j-1,k+1} \\ a_{j,k-1} & a_{j,k} & a_{j,k+1} \\ a_{j+1,k-1} & a_{j+1,k} & a_{j+1,k+1} \end{array} \right\}$$

Ogni pixel può assumere valore 0 (bianco) o 1 (nero). In particolare, il pixel $a_{j,k}$ si definisce 4-connesso se:

- A) E' un 1
- B) Almeno uno tra $a_{j-1,k}$, $a_{j,k+1}$, $a_{j+1,k}$, $a_{j,k-1}$ è un 1

$a_{j,k}$ è invece 8 connesso se:

- A) E' un 1
- B) Almeno uno tra $a_{j-1,k-1}$, $a_{j-1,k}$, $a_{j-1,k+1}$, $a_{j,k-1}$, $a_{j,k}$, $a_{j,k+1}$, $a_{j+1,k-1}$, $a_{j+1,k}$, $a_{j+1,k+1}$ è un 1

In base alla disposizione degli 1 e degli 0 intorno al pixel $a_{j,k}$ possiamo definire nove diversi tipi di connettività per $a_{j,k}$:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}$$

4-connesso

8-connesso

isolato

punta

ponte

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\}$$

H-connesso

angolo

interna

esatta

In base alla definizione di 4-connettività, l'immagine a destra della figura, mostra 4 segmenti disgiunti ma, in base alla definizione di 8-connettività, essa rappresenta 4 segmenti uniti, quindi un anello ma esiste un paradosso: in caso di 8-connettività non solo i pixel neri sono connessi ma anche i pixel bianchi mentre invece si vorrebbe una divisione dei pixel bianchi in interni ed esterni all'anello. Per eliminare questo problema si utilizza la 8-connettività per gli oggetti dell'immagine e la 4-connettività per lo sfondo. Data questa definizione, un gruppo di pixel neri è detto

minimamente connesso se l'eliminazione di un pixel nero qualunque porta alla mancata connessione degli altri pixel neri.

3.1 Tecniche di ricostruzione dell'immagine: Dilatazione ed erosione

Queste operazioni sono fondamentali per l'elaborazione morfologica, le immagini che seguono sono state ottenute utilizzando questa tecnica.

In letteratura esistono diverse definizioni di dilatazione ed erosione, riassumibili sostanzialmente in due tipologie:

-Dilatazione e erosione per vicinanza, analizzate nella sezione esse sono delle particolari trasformazioni hit-or-miss, la prima di tipo additivo e la seconda di tipo sottrattivo, che operano su di un pixel in una determinata area dell'immagine considerando semplicemente la disposizione degli 8 pixel vicini ad esso.

- Dilatazione e erosione tramite elementi strutturanti, analizzate in questa sezione. In questo caso le due operazioni sono eseguite tramite l'impiego di un elemento esterno all'immagine, chiamato elemento strutturante.

Dati due insiemi A e B, la dilatazione di A attraverso B, indicato con $A \oplus B$ è

Definita come:

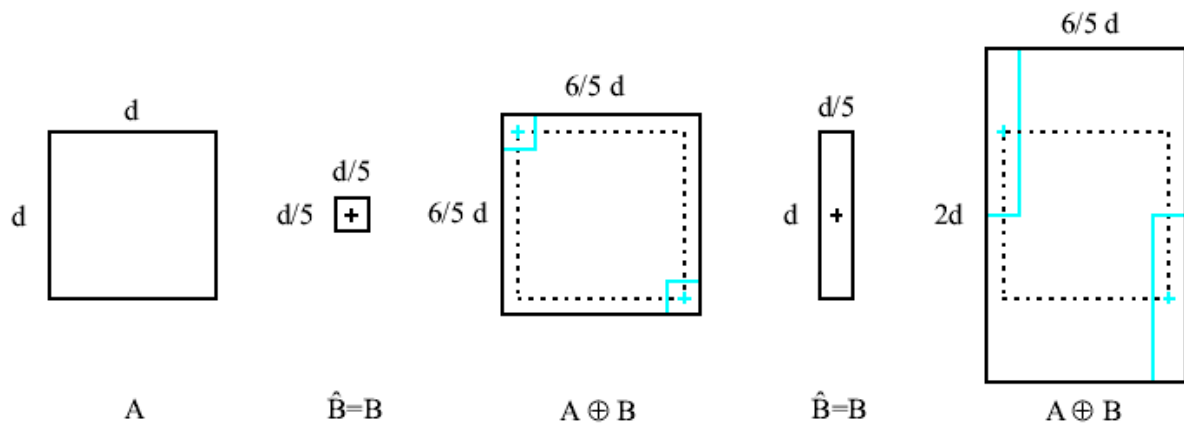
$$A \oplus B = \{r, c | ((\tilde{B}_{r,c}) \cap A) \neq \emptyset\} \quad (3.1.1)$$

Questa equazione si basa sulla riflessione di B e sulla sua successiva traslazione di r righe e c colonne, prendendo come punto di riferimento per la traslazione il centro di B. La dilatazione di A attraverso B è dunque l'insieme delle traslazioni $(\tilde{B}_{r,c})$ tali che il centro di \tilde{B} e A siano sovrapposti almeno per un pixel. Secondo questa interpretazione l'equazione può essere così riscritta:

$$A \oplus B = \{r, c | ((\tilde{B}_{r,c}) \cap A) \subseteq A\} \quad (3.1.2)$$

l'insieme B viene comunemente definito elemento strutturante per la dilatazione, così come per le altre operazioni morfologiche.

La figura che segue mostra due esempi di dilatazione attraverso elementi strutturanti differenti. In questo caso l'elemento strutturante e il suo riflesso sono uguali perché B è simmetrico rispetto al suo centro. La linea tratteggiata in figura mostra l'insieme originale di partenza, la linea continua invece mostra il limite oltre il quale ulteriori spostamenti del centro di \tilde{B} attraverso r e c possono causare l'intersezione vuota di \tilde{B} e A. Perciò tutti i punti all'interno dei confini costituiscono la dilatazione di A attraverso B.



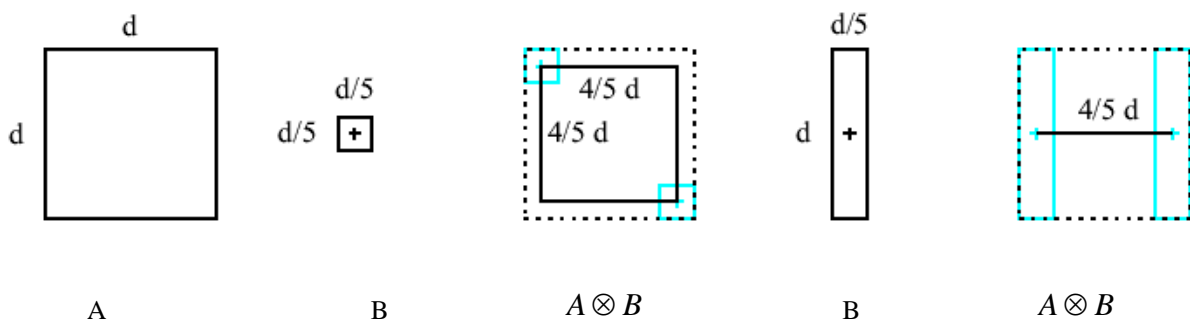
Dati due insiemi A e B, l'erosione di A tramite B indicata con $A \otimes B$ è definita come:

$$A \otimes B = \{r, c \mid (B)_{r,c} \subseteq A\} \tag{3.1.3}$$

Questa equazione indica che l'erosione di A tramite B è l'insieme di tutte le traslazioni r; c del centro di B tali che B risulta totalmente contenuto in A.

La figura che segue mostra l'operazione di erosione. Negli esempi l'insieme A originale è mostrato tramite la linea tratteggiata. I confini della regione condivisa mostrano il limite entro il quale ogni spostamento dell'origine di B causa la fine del completo contenimento di questo in A. Per cui il luogo dei punti all'interno di questi confini (la regione condivisa, linea continua) costituisce l'erosione di A tramite B.

Nell'ultima immagine l'insieme originale è stato eroso fino a diventare una linea.



Una delle applicazioni più semplici che sfrutta l'operazione di erosione è il rintracciamento di oggetti di determinate dimensioni in immagini binarie

Vediamo ora un esempio di come combinando gli operatori di dilatazione ed erosione possiamo ottenere informazioni utili nell'immagine. Nella prima immagine la foto originale, nella seconda l'immagine ottenuta con l'ausilio degli operatori morfologici.



Figura 9:Guaina con possibili lesioni

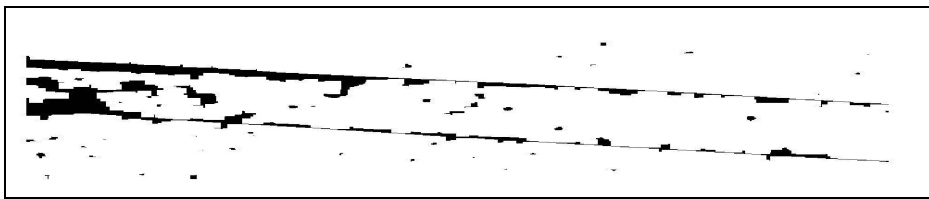


Figura 10:Ricostruzione tramite opertori morfologici

Di seguito viene riportato il listato matlab:

```
clear
clc
close all
I = imread('IMGP2419.jpg');
figure(1)
imshow(I);
J = RGB2GRAY(I);
gI = imadjust(im2double(J), [], [0 1]);
figure, imshow(gI), title('adjusted grayscale image');
S = strel('disk', 20);
S=ones(10,10);
BW_s = edge(J, 'sobel', (graythresh(topI) * .4));
BW=~ BW_s
ER=imerode(BW,S);
imshow(ER);
DL=imdilate(ER,SE);
figure(9)
imshow(DL6);
```

Come si può osservare dalle immagini che seguono, l'elaborazione morfologica mette in evidenza alcuni particolari che sono riconducibile a granelli di polvere. Questo metodo evidenzia quindi possibili lesioni microscopiche e nell'ultima delle 4 immagini, la ricostruzione per curve di livello consente ingrandimenti senza avere perdita di risoluzione dell'immagine.

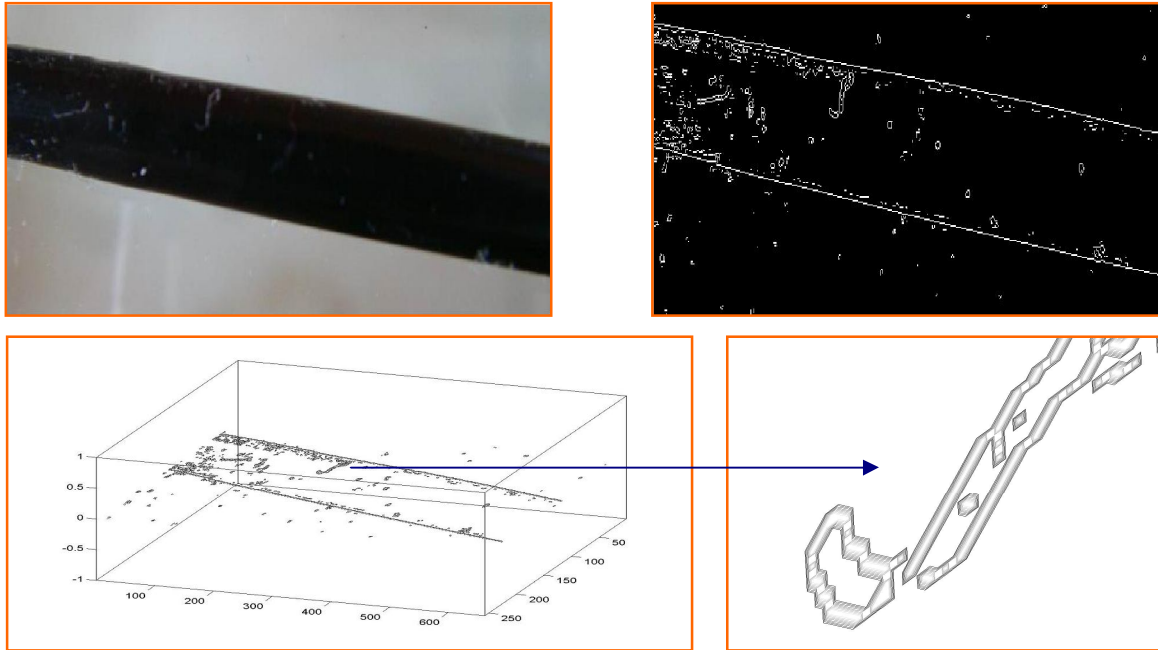


Figura 11: Ricostruzione basata su filtri e curve di livello

Anche in questo caso e nel prossimo viene riportato il listato matlab.

```
clear
clc
close all
I = imread('IMGP2419.jpg');
figure(1)
imshow(I);
J = RGB2GRAY(I);
figure (2)
imshow (J);
gI = imadjust(im2double(J), [], [0 1]);
figure, imshow(gI), title('adjusted grayscale image');
se = strel('disk', 20);
topI = imtophat(gI, se);
figure, imshow(topI), title('top-hat image');
BWs = edge(J, 'sobel', (graythresh(topI) * .4));
figure, imshow(BWs), title('binary gradient mask');
CONTOUR(BWs,15);
figure, imshow(BWs);
BW_B=~BWs;
figure(7)
imshow(BW_B);
SE=ones(10,10);
```

```

BW5=imerode(BW_B,SE);
figure(8)
imshow(BW5);
BW6=imdilate(BW5,SE);
figure(9)
imshow(BW6);
BW7=(imfill(imcomplement(BW6),'holes'));

```

Nell'immagine che segue vengono selezionati alcuni particolari dell'immagine in base a caratteristiche quali dimensioni, intensità, colore che sono riconducibili a difetti della guaina. Il calcolatore ha individuato soltanto quattro aree in quanto soltanto quelle aree rispondono ai requisiti imposti a priori.



Figura 12: Guaina con lesioni



Figura 13: Ricostruzione tramite algoritmi matematici e selezione delle aree riconducibili a potenziali lesioni

Di seguito viene riportato il listato matlab

```

clear
clc
close all
I = imread('IMGP2424.jpg');
figure(1)
imshow(I);
J = RGB2GRAY(I);
figure (2)
imshow (J);
%h=fspecial('gaussian',7,10);
%I2=imfilter(J,h);
%figure, imshow(I2), title('immagine filtrata');
gI = imadjust(im2double(J), [], [0 1]);
se = strel('disk',30);
topI = imtophat(gI, se);
figure, imshow(topI), title('livelli');
BW_s = edge(J, 'sobel', (graythresh(topI) * .4));
%CONTOUR(BW_s,15);
%figure, imshow(BW_s);
BW_B=~BW_s;
figure(4)
imshow(BW_B);

```

```

SE30=ones(20,20);
SE10=ones(10,10);
BW5=imerode(BW_B,SE10);
figure(5)
imshow(BW5);
BW6=imdilate(BW5,SE10);
BW6=BW5;
figure(6)
imshow(BW6);
bw_n=~(imfill(imcomplement(BW6),'holes'));
bw_n=~bw_n;
figure, imshow(bw_n);
[labeled,num_obj]=bwlabel(bw_n,4);
graindata=regionprops(labeled,'basic');
salva_index_obj= [];
vett_area=[graindata.Area];
area_rob=100;
area_rob2=1000;
for i=1:length(vett_area)
    if ((vett_area(i)>area_rob) & (vett_area(i)<area_rob2))
        salva_index_obj=[salva_index_obj i];
    end
end
vett_cm=[graindata.Centroid];
matr_coo =[];
c=0;
for j=1:length(vett_cm)/2,
    r=[vett_cm(j+c) vett_cm(j+1+c)];
    c=c+1;
    matr_coo=[matr_coo;r];
end
matr_cm_obj=[]
for i=1:length(salva_index_obj)
    matr_cm_obj=[matr_cm_obj;matr_coo(salva_index_obj(i,:),:)];
end
hold on
for i=1:length(salva_index_obj)
    plot (matr_cm_obj(i,1),matr_cm_obj(i,2),'r*');
end

```

3.2 La verifica dei risultati ottenuti: La Termografia

La verifica dei risultati ottenuti attraverso l'implementazione degli algoritmi riguardanti la morfologia dell'immagine è stata effettuata tramite la tecnica termografica in quanto è un tipo di acquisizione di immagini nel campo dell'infrarosso che ha la caratteristica di essere un esame non distruttivo e non intrusivo poiché le termocamere rilevano le radiazioni nel campo dell'infrarosso dello spettro elettromagnetico e compiono misure correlate con l'emissione di queste radiazioni.

L'astronomo William Herschel scoprì l'infrarosso nel 1800. Avendo costruito da solo il proprio telescopio, aveva una certa familiarità con lenti e specchi. Partendo dalla considerazione che la luce del sole è composta da tutti i colori dello spettro e che, allo stesso tempo, rappresenta una fonte di calore, Herschel cercò di scoprire quale fossero i colori responsabili del surriscaldamento degli oggetti. L'astronomo ideò un esperimento, utilizzando un prisma, del cartone e alcuni termometri con il bulbo dipinto di nero, per misurare le temperature dei diversi colori. Herschel osservò un aumento della temperatura mentre spostava il termometro dal viola al rosso, nell'arcobaleno creato dalla luce del sole che passava attraverso il prisma. Alla fine, Herschel scoprì che le temperature più elevate corrispondevano al colore rosso. La radiazione che causava tale surriscaldamento non risultava visibile; l'astronomo chiamò la radiazione invisibile "raggi calorifici". Oggi, tale radiazione viene chiamata infrarosso.

L'energia termica, o infrarossa, consiste in luce la cui lunghezza d'onda risulta troppo grande per essere individuata dall'occhio umano; si tratta della porzione dello spettro elettromagnetico che viene percepita come calore. A differenza della luce visibile, nel mondo dei raggi infrarossi tutti gli elementi con una temperatura al di sopra dello zero assoluto emettono calore. Anche oggetti che hanno una temperatura molto bassa, come i cubetti di ghiaccio, emettono infrarossi.

Più è alta la temperatura dell'oggetto, più quest'ultimo irradierà raggi infrarossi. I raggi infrarossi permettono di vedere ciò che il nostro occhio non è in grado di vedere.

L'energia emessa da un corpo nero è descritta dalla legge di Stefan e Boltzmann:

$$W_b = \sigma T^4 \quad (3.2.1)$$

Dove W_b è l'energia irradiata dall'unità di superficie nell'unità di tempo, σ è la costante di Stefan-Boltzmann, T è la temperatura assoluta espressa in kelvin e stabilisce che l'energia irradiata da un corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura.

La legge che descrive il fenomeno dell'emissione per il "corpo nero" è la legge di Plank:

$$W_{BB}(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \left[e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1 \right]} \quad (3.2.2)$$

Dove $W_{BB}(\lambda, T)$ è l'intensità della radiazione emessa da una superficie piana di un corpo nero per unità di area, alla lunghezza d'onda λ

c = velocità della luce nel vuoto ($3 \cdot 10^8 \left[\frac{m}{s} \right]$)

h = costante di Plank ($6.625 \cdot 10^{-34} \left[J \cdot s \right]$)

λ = lunghezza d'onda [m]

T = temperatura assoluta [$^{\circ}K$]

k = costante di Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right]$)

La lunghezza d'onda di massima intensità dipende dalla temperatura secondo la legge di Wien:

$\lambda_{max}^* T = 2897,8 \mu mK$ per cui all'aumentare di T lo spettro emesso si sposta a lunghezze d'onda più piccole, verso il visibile. E' perciò possibile, dalla misura dell'intensità di radiazione emessa, calcolare la temperatura del corpo emittente. La misura della radiazione emessa viene effettuata mediante una termocamera digitale in grado di elaborare opportunamente i segnali ricevuti e di trasformarli in mappe termiche. La termografia all'infrarosso permette perciò di risalire alla mappa termica della scena inquadrata mediante l'interpretazione della radiazione percepita dalla termocamera.

Il test consiste nella misura della distribuzione superficiale di temperatura di un materiale a seguito di una sollecitazione di origine termica. Eventuali anomalie presenti in tale distribuzione sono indice di un possibile difetto. La misura avviene senza contatto e può perciò essere eseguita anche in zone pericolose (ad es. in presenza di alta tensione) e senza dover necessariamente interrompere il ciclo produttivo. Il campo di misura nelle termocamere moderne è molto esteso ($-30 < t < 1500^{\circ}C$) e la sensibilità nella misura della temperatura arriva a qualche centesimo di grado con una costante di tempo attorno a 12ms. La verifica dei risultati ha messo in luce una buona resistenza del materiale impiegato nella copertura dei ferri chirurgici elettrificati dimostrando l'assenza di dispersione elettrica, in contrasto con quanto ci si aspettava dall'analisi con le tecniche di elaborazione delle immagini sviluppate al computer

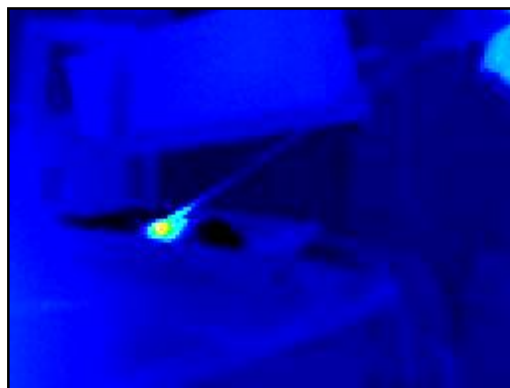


Figura 14: Analisi termografica a bassa potenza

La prima immagine è stata eseguita settando il selettore di potenza sul livello minimo dell'elettrobisturi e come si può osservare il colore resta uniforme lungo tutta l'asta evidenziando l'assenza di dispersione elettrica

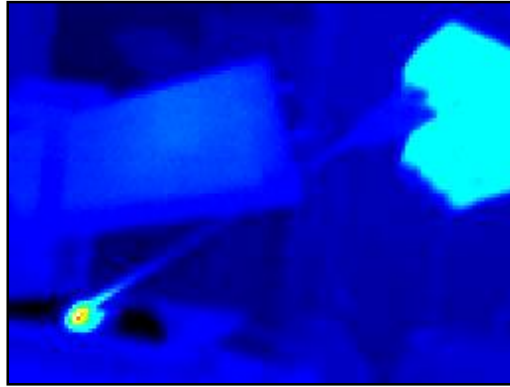


Figura 15: Analisi termografica a media potenza

La seconda immagine è stata eseguita settando il selettore di potenza sul livello intermedio dell'elettrobisturi e come si può osservare, anche in questo caso il colore resta uniforme lungo tutta l'asta evidenziando l'assenza di dispersione elettrica

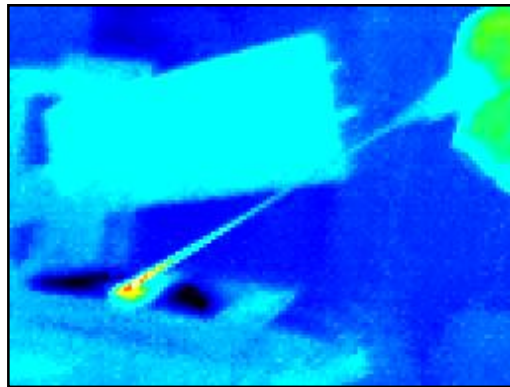


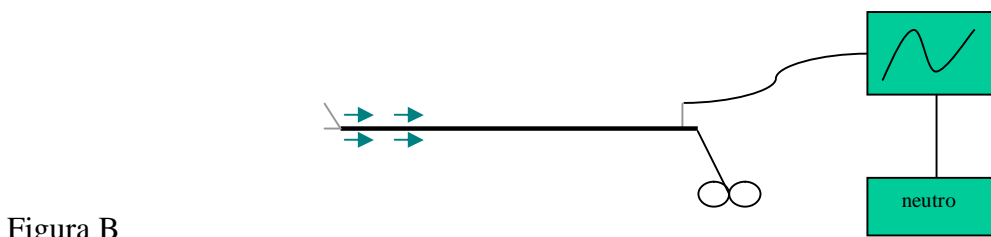
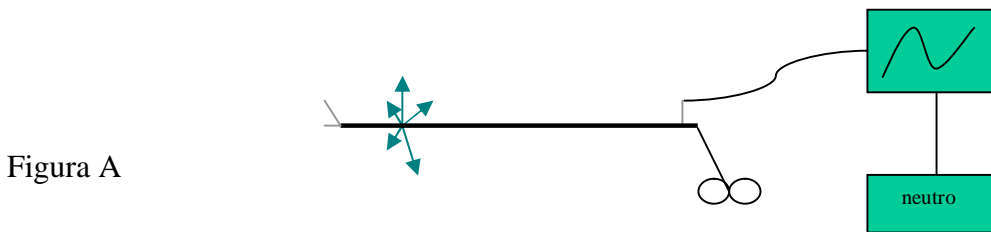
Figura 16: Analisi termografica ad alta potenza

La terza immagine è stata eseguita settando il selettore di potenza sul livello alto dell'elettrobisturi e anche in quest'ultimo caso il colore resta uniforme.

L'indagine con la termocamera ha messo quindi in evidenza la non completa affidabilità delle elaborazioni morfologiche eseguite con l'ausilio del calcolatore.

4 Le soluzioni elettrolitiche

Come già è stato descritto nel capitolo precedente, l'esame termografico ha fornito risultati contrastanti rispetto a quanto ipotizzato con gli algoritmi matematici, le numerose pubblicazioni presenti in letteratura hanno suggerito di spostare l'attenzione sulla natura chimica dei liquidi biologici contenenti ioni che entrano in contatto con la punta elettrificata dello strumento chirurgico e diffondono lungo la superficie della guaina (fig B) d'altra parte l'ipotesi formulata fin ora e schematizzata nella figura A, non è stata confermata con l'analisi termografica in quanto la dispersione elettrica avviene solo in presenza di lesioni macroscopiche e visibili ad occhio nudo e nelle prove di laboratorio in cui erano presenti microscopiche lesioni non si è rilevata alcuna perdita elettrica.



Si indicano con il nome di elettroliti quelle specie chimiche che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle (atomi o gruppi di atomi) cariche elettricamente e solvate: Gli ioni positivi prendono il nome di cationi, quelli negativi di anioni.

Allorché un elettrolita passa in soluzione si dice che:

- Si dissocia, se già prima di passare in soluzione era costituito da ioni
- Si ionizza se prima di passare in soluzione era costituito da molecole con legami covalenti.

Per un elettrolita in soluzione si possono verificare due casi:

- L'elettrolita è totalmente dissociato in ioni, e si dice forte
- L'elettrolita è parzialmente dissociato in ioni (una parte di esso è presente sotto forma di molecole indissociate), e si dice debole

Sono elettroliti forti i sali, alcuni acidi e alcune basi; gli elettroliti deboli sono soltanto acidi e basi.

Una proprietà caratteristica delle soluzioni elettrolitiche è di permettere il passaggio di corrente elettrica per mezzo degli ioni in essa presenti. Si dice che tali soluzioni sono conduttrici, e ad esse si dà il nome di conduttori di seconda specie (a conduzione ionica, con trasporto di materia) per distinguere questi conduttori da quelli di prima specie (a conduzione elettronica, senza trasporto di materia) che sono essenzialmente i metalli.

La resistenza elettrica (R) di un conduttore, ad es. di un filo metallico di sezione costante, è espressa dalla ben nota relazione (indicata come 2° Legge di ohm)

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.1)$$

nella quale R rappresenta la resistenza del conduttore in ohm (Ω), l la sua lunghezza (in cm) S la sua sezione (in cm^2) e ρ la sua resistenza specifica.

La (1) per $L=1cm$ ed $S=1 cm^2$ diventa $R=\rho$; perciò la resistenza specifica o resistività (ρ) di un conduttore è la resistenza elettrica di un cubo di quel conduttore, di 1 cm di lato, ed ha dimensioni [Ωcm]

La conduttanza di un conduttore è l'inverso della sua resistenza ed è misurata in Ω^{-1} . La conduttanza specifica di un conduttore è l'inverso della sua resistenza specifica e viene misurata in [$\Omega^{-1}cm^{-1}$], cioè in siemens cm^{-1}

Nel caso di una soluzione elettrolitica, la conduttanza dipende dalla concentrazione degli ioni, dalla loro carica, dalla loro mobilità, e dalla temperatura.

Una soluzione elettrolitica è all'equilibrio se si verifica l'assenza di gradienti nelle variabili intensive che caratterizzano il sistema. La condizione di equilibrio implica:

- temperatura costante nella soluzione $(T=const; \frac{dT}{dx} = 0)$
- pressione costante $(P=const; \frac{dP}{dx} = 0)$
- assenza di differenza di potenziale tra le varie parti della soluzione $(\psi=const; \frac{d\psi}{dx} = 0)$
- potenziale chimico costante $(\mu=const; \frac{d\mu}{dx} = 0)$

Se una di queste condizioni non viene rispettata, nel sistema si verificano processi di diffusione termica, conduzione elettrica, overflow, diffusione molecolare. Nel caso di conduzione elettrica la forza motrice è il gradiente di potenziale elettrico $\frac{d\psi}{dx}$, mentre nel caso di diffusione molecolare la

forza motrice è il gradiente di potenziale chimico o, meglio, il gradiente di concentrazione $\frac{dc}{dx}$

Dato che nelle soluzioni elettrolitiche le particelle diffondono con velocità diverse, il processo è guidato dall'effetto combinato dei gradienti di concentrazione e di potenziale.

4.1 Conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Dividendo tutti i materiali in base alla conduzione elettrica, possiamo individuare 5 gruppi principali.

1. *Corpi non conduttori o isolanti.* Sono materiali nei quali non scorre corrente anche se sottoposti a campi elettrici elevati. Sono materiali con resistenze specifiche ρ che superano 10^8 ohm cm e sono di solito classificati come isolanti.

2. *Conduttori di I classe e materiali conduttori di elettroni.* Questi includono metalli, materiali con carbonio e alcuni ossidi. Il passaggio di corrente nei conduttori di I classe è affidata agli elettroni. La resistività dei conduttori di I classe varia tra 10^{-6} e 10^{-3} ohm cm, il coefficiente di temperatura della conduttività è negativo, cioè la conduttività elettrica diminuisce con l'aumento della temperatura.

3. *Semiconduttori* sono sostanze (alcuni semimetalli, composti intermetallici, Sali, componenti organici) nelle quali la corrente è trasportata da elettroni e vacanze. Sono materiali la cui conduttività elettrica è intermedia tra quella dei metalli e quella degli isolanti; la loro resistività ρ varia in un range ampio, da 10^{-5} a 10^5 ohm cm. Il coefficiente di temperatura della conduttività è positivo.

4. *Conduttori di II classe, o conduttori ionici,* cioè sostanze nelle quali una corrente elettrica è trasportata da ioni. Includono molti Sali solidi ($10^3 \leq \rho \leq 10^8$ ohm cm), miscele ioniche ($10^{-1} \leq \rho \leq 10$ ohm cm) e soluzioni di elettroliti ($1 \leq \rho \leq 10^6$ ohm cm). Il coefficiente di temperatura della conduttività è positivo.

5. *Conduttori misti* sono materiali che combinano conduttività elettroniche e ioniche, per esempio, soluzioni di metalli alcalini e alcalinoterrosi in liquidi amminici, e alcuni Sali solidi. Il valore delle loro conduttività elettriche e anche il segno del coefficiente di temperatura dipende dalla composizione dei conduttori e dalla temperatura, variando tra valori caratteristici dei conduttori ionici puri e valori tipici dei metalli.

Nella trattazione seguente ci occuperemo dei conduttori ionici e, solamente in breve, di alcuni altri gruppi conduttori.

La conduzione ionica in un elettrolita è espressa con la *conduttanza specifica* o *conduttività* χ , o con la *conduttanza equivalente* o *molare* λ .

La conduttività corrisponde alla conduzione in un livello elettrolitico situato tra due facce opposte di un cubo di spigolo 1 cm. Essa è il reciproco della resistività:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (4.1.1)$$

la conduttanza equivalente è definita come la conduttanza in 1 cm di spessore tra due elettrodi di area uguale tale che il volume dell'elettrolita tra essi contenga 1g-mole di soluto. La conduttanza equivalente e specifica sono correlate come segue:

$$\lambda = \frac{\chi}{zc} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{\chi V}{z} \quad (4.1.2)$$

$$\lambda m = \frac{\chi}{c} \quad \text{e} \quad \lambda m = \chi V \quad \text{con} \quad \lambda m = z\lambda \quad (4.1.3)$$

dove c è la concentrazione dell'elettrolita (moli/ml), V è il volume dell'elettrolita contenente, ad una nota concentrazione c , una mole di soluto. L'unità di misura della conduttanza equivalente λ è $[\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2]$

Gli elettroliti sono conduttori di II classe nei quali la corrente elettrica è trasportata da ioni. La conduttanza degli elettroliti è quindi funzione di carica ionica, della velocità degli ioni, ecc. Supponiamo che una sezione trasversale di soluzione elettrolitica con area pari a 1 cm^2 sia tra due elettrodi (vedi figura)

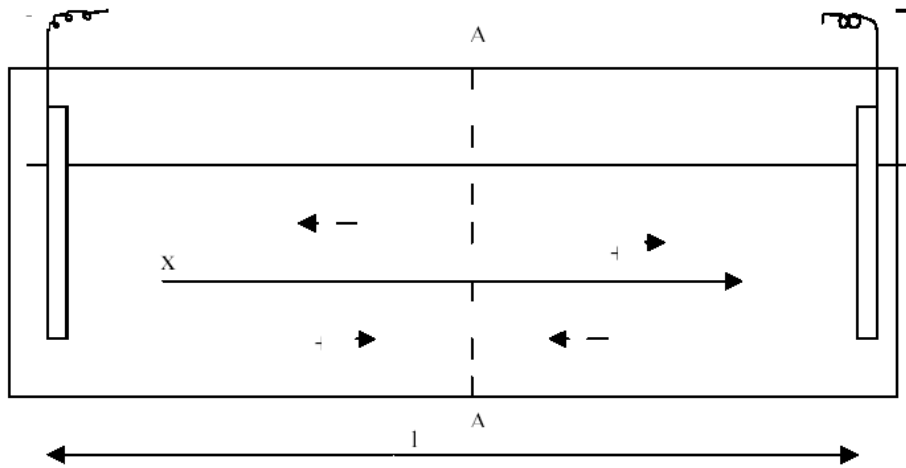


Figura 17: Passaggio di corrente elettrica attraverso una soluzione elettrolitica

Assumiamo che la distanza tra le due superfici dell'elettrodo sia $l \text{ cm}$ e che la caduta di potenziale sia uguale a $\Delta\psi$. Allora deve esistere un gradiente di campo elettrico ψ' nella soluzione elettrolitica:

$$\psi' = -\frac{d\psi}{dx} = \frac{\Delta\psi}{l} \quad (4.1.4)$$

Se la carica dell' i -esimo ione è q_i questo ione sarà soggetto ad una forza elettrica:

$$e y_i = q_i \psi' \quad (4.1.5)$$

Sotto l'azione di questa forza lo ione si muove con velocità v_i q_i nella direzione parallela al campo elettrico. Dato che gli ioni migrano nel mezzo con viscosità infinita, nasce inevitabilmente una forza d'attrito $f y_i$ data:

$$f y_i = v_i f K_i \quad (4.1.6)$$

dove $f K_i$ è il coefficiente di attrito. Sotto l'azione combinata di queste due forze, lo ione si muoverà con una certa accelerazione a_i che dipende dalla sua massa m_i :

$$m_i a_i = q_i \psi' - v_i {}_f K_i \quad (4.1.7)$$

Considerando che:

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} \quad \text{e} \quad a_i = \frac{d(x)^2}{dt^2} \quad (4.1.8)$$

dove t è il tempo, si può ottenere (dopo alcune sostituzioni):

$$q_i \psi' dx = m_i \frac{d(x)^2}{dt^2} + v_i {}_f K_i dx \quad (4.1.9)$$

oppure

$$q_i \psi' dx = d\left(\frac{1}{2} m_i v_i^2\right) + v_i {}_f K_i dx \quad (4.1.10)$$

In questo modo, la forza elettrica viene esaurita per dare allo ione una certa energia cinetica lungo la direzione del campo, $d\left(\frac{1}{2} m_i v_i^2\right)$ e per vincere la forza d'attrito, $v_i {}_f K_i dx$. Sostituendo il valore di a_i dalla (4.1.8) nella (4.1.10) e integrando, si trova l'equazione della migrazione ionica in un campo elettrico:

$$v_i = -\frac{q_i \psi'}{{}_f k_i} \left(1 - \exp\left(-\frac{{}_f k_i t}{m_i}\right)\right) \quad (4.1.11)$$

Dato che il coefficiente di attrito è molto più grande in valore assoluto della massa dello ione, la quantità $\exp\left(-\frac{{}_f k_i t}{m_i}\right)$, dopo un tempo piccolo τ , diventa molto piccola e possiamo trascurarla. Lo ione migrerà con una velocità uniforme:

$$v_i = \frac{q_i \psi'}{{}_f k_i} \quad (4.1.12)$$

La sostituzione dei prodotti z_{+e} (per ioni positivi) e z_{-e} (per ioni negativi) al posto di q_i nell'equazione (4.1.11), dà le espressioni delle velocità dei cationi v^+ e degli anioni v^- :

$$v^+ = \frac{z_{+e}}{{}_f k_+} \frac{\Delta\psi}{l} = -\frac{z_{+e}}{{}_f k_+} \frac{d\psi}{dx} \quad (4.1.13)$$

$$v^- = \frac{z_{-e}}{f k_-} \frac{\Delta\psi}{l} = -\frac{z_{-e}}{f k_-} \frac{d\psi}{dx} \quad (4.1.14)$$

nel caso che $\frac{\Delta\psi}{l} = 1$

$$v^+ = \frac{z_{+e}}{f k_+} = v_0^+ \quad \text{e} \quad v^- = \frac{z_{-e}}{f k_-} = v_0^- \quad (4.1.15)$$

dove v_0^+ e v_0^- sono le velocità di migrazione ionica in un mezzo con gradiente di potenziale pari all'unità. Esse sono chiamate *velocità assolute* di ioni e sono misurate in $[cm^2 v^{-1} sec^{-1}]$. E' ovvio che:

$$v_i = \pm v_i^o \frac{d\psi}{dx} \quad (4.1.16)$$

il passaggio di una corrente elettrica attraverso una soluzione elettrolitica (in altre parole, la conduzione elettrolitica) è resa possibile dal moto degli ioni sotto l'azione di un campo elettrico. Poiché ioni positivi e negativi scorrono in direzioni opposte:

$$I = I^+ - I^- \quad (4.1.17)$$

Dove I = corrente totale che scorre nella soluzione, mentre I^+ e I^- sono le componenti della corrente totale relative rispettivamente a cationi e anioni.

Se è scelto all'interno dell'elettrolita un margine AA nella sezione di area Ω , l'intensità della corrente sarà uguale al numero di cariche positive e negative che attraversano quel limite nell'unità di tempo. Tutti gli ioni a distanza dal margine pari o più piccola alla loro velocità, cioè tutte le particelle contenute in un volume Ωv_i , lo attraversano con:

$$I^+ = n^+ \Omega v_0^+ \frac{\Delta\Psi}{l} z^{+e} \quad \text{e} \quad I^- = n^- \Omega v_0^- \frac{\Delta\Psi}{l} z^{-e} \quad (4.1.18)$$

dove n^+ e n^- sono, rispettivamente, il numero di cationi e anioni in 1 ml di soluzione.

Per un elettrolita binario in una soluzione molto diluita si può assumere che $\alpha=1$, $z^+ = z^- = z$ e $n^+ = n^- = n$ (il numero di molecole in 1ml di soluzione); quindi l'equazione (4.1.17)) si semplifica a:

$$I = I^+ + I^- = \Omega n z \frac{\Delta\Psi}{l} (v_0^+ + v_0^-) \quad (4.1.19)$$

Moltiplicando e dividendo per in numero di Avogadro N_A , si ha:

$$I = I^+ + I^- = \Omega c F z \frac{\Delta \Psi}{l} (v_0^+ + v_0^-) \quad (4.1.20)$$

Dove $c = \frac{n}{N_A}$ è la concentrazione dell'elettrolita in 1 mole/litro.

Poiché le velocità ioniche v_0^+ e v_0^- sono molto basse, sono usate delle quantità F più grandi chiamate *mobilità ioniche*

$$\lambda_0^+ = F v_0^+ \quad \text{e} \quad I^+ = n^+ \Omega v_0^+ \frac{\Delta \Psi}{l} z_e^+ \quad \lambda_0^- = F v_0^- \quad (4.1.21)$$

sostituendo queste quantità al posto delle velocità si ha:

$$I = I^+ + I^- = \Omega c z (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \frac{\Delta \Psi}{l} \quad (4.1.22)$$

Oppure se $\alpha \neq 1$:

$$I = I^+ + I^- = \Omega c z \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \frac{\Delta \Psi}{l} \quad (4.1.23)$$

Uguualmente, la corrente trasportata da cationi e anioni è:

$$I^+ = \Omega c z^+ \alpha \lambda_0^+ \frac{\Delta \Psi}{l} \quad \text{e} \quad I^- = \Omega c z^- \alpha \lambda_0^- \frac{\Delta \Psi}{l} \quad (4.1.24)$$

Le equazioni 4.1.24 esprimono l'intensità di corrente in termini di concentrazione dell'elettrolita, di costante di dissociazione, di cariche e di mobilità degli ioni nella quale è dissociata.

La legge di ohm $\Delta \Psi = R I$ e l'equazione (4.1.23) danno la seguente espressione per la resistenza R in una soluzione:

$$R = \frac{1}{\Omega c z \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)} \quad (4.1.25)$$

Dato che $R = \rho \frac{l}{\Omega}$, dove ρ è la resistività

$$\rho = \frac{1}{c z \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)} \quad (4.1.26)$$

e poiché $\rho = \frac{1}{\chi}$ e $\lambda = \frac{\chi}{z c}$ si ha:

$$\lambda = \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) = \alpha \lambda^0 \quad (4.1.27)$$

dove λ^0 è la *conduttanza equivalente* a concentrazione zero ovvero a diluizione infinita.

Confrontando la (4.1.23) e la (4.1.27) possiamo vedere che la conduttanza equivalente corrisponde alla quantità di elettricità trasportata da 1 g-eq di ioni al secondo attraverso una sezione trasversale di area 1 cm^2 a gradiente di potenziale $\frac{V}{cm}$

In alcuni casi è nota la corrente totale trasportata da una particolare specie ionica, o si conosce i *numeri di trasporto* (o numeri di trasferimento) di ioni positivi e negativi.

Dalle equazioni:

$$t^+ = \frac{I^+}{I} \quad \text{e} \quad t^- = \frac{I^-}{I} \quad (4.1.28)$$

dove t^+ e t^- sono i numeri di trasporto di ioni positivi e negativi, sostituendo nelle equazioni precedenti, si ottengono le espressioni dei numeri di trasporto di un elettrolita binario in termini di mobilità ioniche:

$$t^+ = \frac{\lambda_0^+}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-} \quad \text{e} \quad t^- = \frac{\lambda_0^-}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-} \quad (4.1.29)$$

per gli elettroliti come per soluzioni contenenti molti elettroliti, il numero di trasporto di una specie ionica i è espresso dall'equazione:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^{\infty} I_i} \quad \text{dove la sommatoria è fatta su tutte le specie ioniche.} \quad (4.1.30)$$

4.2 interpretazione teorica della conduttanza elettrica negli elettroliti

4.2.1 Teoria classica

La relazione tra la conduttanza specifica e la concentrazione è espressa da una curva con un massimo. Per spiegare la comparsa di un massimo la teoria classica fa uso dell'equazione:

$\chi = \alpha c (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)$ α è il grado di dissociazione c è la concentrazione dell'elettrolita, si presuppone che il termine incluso tra parentesi sia indipendente dalla concentrazione ed il grado della dissociazione elettrolitica diminuisca al crescere della concentrazione.

Quindi ad una certa concentrazione il prodotto αc e da questo χ avranno il valore più alto.

Usanovich dimostrò che questa spiegazione è in contrasto con i principi di base della teoria classica delle soluzioni elettrolitiche. Come sappiamo il grado di dissociazione α di un elettrolita e la sua concentrazione c sono legati dall'equazione:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad \text{da cui} \quad \alpha c = K \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (4.2.1.1)$$

dall'ultima equazione ne consegue che con il crescere della concentrazione anche il prodotto αc deve aumentare regolarmente perché il rapporto $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ crescerà continuamente.

Per questo motivo non possiamo aspettarci la comparsa di un estremo nella curva conduttività-concentrazione. Dunque la teoria classica della conduttanza non è in grado di spiegare anche qualitativamente la dipendenza della concentrazione dalla conduttività.

In accordo con questa teoria la seguente equazione deve ritenere la conduttanza equivalente come una funzione della composizione della soluzione: $\lambda_c = \alpha (\lambda_0^+ - \lambda_0^-)$

Se la soluzione viene diluita il grado di dissociazione di un elettrolita aumenta, avvicinandosi a 1, e anche la conduttanza equivalente deve tendere a un certo limite uguale λ_0

Perciò l'andamento generale della curva conduttanza equivalente-concentrazione può essere interpretata qualitativamente dal punto di vista della teoria classica.

Dalla legge della diluizione di Ostwald:

$$K = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c} \quad (4.2.1.2)$$

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \text{ se } \alpha_c \ll 1: \quad (4.2.1.3)$$

$$\lambda_c^2 = K \lambda_0^2 \frac{1}{c} \quad \text{oppure} \quad \log \lambda_c = \frac{1}{2} \log K \lambda_0^2 - \frac{1}{2} \log c \quad (4.2.1.4)$$

questa espressione è valida per elettroliti deboli.

Sarà comunque inutile provare ad ottenere, usando la teoria classica, un'equazione simile alla legge empirica Kohlrausch che è valida per elettroliti forti.

La teoria classica della conduttanza elettrica basata sulla teoria Arrhenius della dissociazione elettrolitica non può spiegare né la variazione delle mobilità ioniche con la concentrazione, né la vicinanza dei coefficienti di temperatura della conduttanza e della viscosità, né le elevate mobilità dell'idrogeno e degli ioni idrossili. In contrasto con le assunzioni della teoria Arrhenius, le soluzioni elettrolitiche non possono essere studiate come sistemi ideali né allo stato di equilibrio né quando sono attraversate da corrente elettrica.

4.2.2 Interpretazione dei fenomeni di conduttanza in relazioni alle forze di interazione

La differenza con la teoria classica della conduttanza deriva dal fatto che la teoria non comprende relazioni delle forze di interazione tra le particelle di una soluzione, in particolare le forze di interazione ione-ione ed anche ione-solvente. Nei processi che non sono all'equilibrio, in particolare durante il passaggio di una corrente attraverso soluzioni elettrolitiche (conduzione elettrica), l'interazione ionica deve essere di diversa natura rispetto a quella in condizioni di equilibrio.

Il coefficiente di conduttanza f_λ introdotto da Bjerrum è un fattore di correzione per forze interioniche che operano quando scorre corrente nelle soluzioni elettrolitiche. Esso differisce dal coefficiente di attività f che vale solo per soluzioni all'equilibrio.

Per elettroliti che hanno valenza $z = 1$ vale la relazione:

$$\lambda_c = \alpha_c f_\lambda (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \quad \text{o} \quad \alpha_c f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \quad (4.2.2.1)$$

Per le soluzioni di elettroliti deboli il coefficiente di conduttanza f_λ è circa 1 ed il rapporto di conduttanza $\frac{\lambda_c}{\lambda_0}$ corrisponderà al grado di dissociazione.

$$\text{Nel caso di elettroliti forti quando } \alpha = 1 \quad f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \quad (4.2.2.2)$$

Il valore del coefficiente di conduttanza f_λ deve essere in funzione della concentrazione e può essere determinato per via sperimentale. Un calcolo teorico è basato su precise concezioni della struttura delle soluzioni e sulla considerazione dei cambiamenti che avvengono nelle soluzioni sotto l'influenza di un campo elettrico applicato esternamente. Si può usare il modello suggerito da Debye e Huckel in base al quale ciascun ione è circondato da un'atmosfera ionica con carica opposta a quella dello ione centrale.

Poiché gli elettroliti forti sono completamente dissociati ($\alpha = 1$), tutte le variazioni della conduttanza equivalente con la concentrazione sono causate da un cambiamento dell'energia di interazione.

In una soluzione infinitamente diluita, nella quale gli ioni sono così tanto lontani che le forze di interazione non possono operare a lungo tra loro, non si forma alcuna nuvola ionica e la soluzione elettrolitica si comporta come un sistema di gas ideale.

Sotto queste condizioni la conduttanza equivalente di un elettrolita raggiungerà un valore limite uguale a λ_0 , infatti ad ogni concentrazione dell'elettrolita diversa da zero hanno origine nelle soluzioni delle forze che impediscono il movimento degli ioni e da qui diminuisce la loro conduttanza equivalente dai valori λ_i ciascuno dei quali corrisponde ad un definito tipo di forze di interazione.

Su queste basi si può scrivere: $\lambda_c = \lambda_0 - \sum \lambda_i$ dove $\sum \lambda_i$ è la diminuzione totale della conduttanza equivalente della soluzione causata dagli effetti di interazione che avvengono nelle soluzioni reali. L'origine di uno di questi effetti diventa chiara se si considera che sotto l'influenza dell'applicazione di un campo esterno lo ione centrale e la nuvola ionica (come entità con cariche uguali in modulo ma di segno opposto) devono muoversi in direzioni opposte. Dal momento che tutti gli ioni sono idratati lo ione centrale migra con velocità v_i non in una media stazionaria ma in una media mobile nella direzione opposta con una velocità v_{ia} .

La forza di frizione è proporzionale alla velocità di movimento di una particella; per una soluzione reale il suo valore è dato dall'equazione:

$$fY_r = fK_i(v_i + v_{ia}) \quad (4.2.2.3)$$

mentre per una soluzione ideale è uguale a:

$$fY_{id} = fK_i v_i \quad (4.2.2.4)$$

dove fK_i è il coefficiente di frizione interna

La diminuzione della conduttanza deve essere proporzionale all'aumento della forza di frizione.

Se indichiamo con λ_l il cambiamento della conduttanza equivalente di una soluzione risultante da questo effetto allora:

$$\lambda_l = f(fY_r) \quad \text{o} \quad \lambda_l = f(fY_r - fY_{id}) \quad (4.2.2.5)$$

La forza di frizione aggiunta associata all'esistenza di una nuvola ionica e alla sua migrazione nella direzione opposta al movimento dello ione centrale è conosciuta come forza elettroforetica.

L'effetto frenante prodotto da questa forza è detto effetto elettroforetico.

Un altro effetto ritardante è associato anche alla presenza della nuvola ionica e alla sua influenza sulla migrazione ionica.

E' stato scoperto che lo sviluppo e la decomposizione di una nuvola ionica necessita di una velocità più elevata ma finita. Questa velocità è caratterizzata dal cosiddetto tempo di rilassamento che può essere considerato una quantità inversa alla velocità costante della formazione o dissoluzione della nuvola ionica. Il tempo di rilassamento dipende dalla forza ionica di una soluzione, dalla sua viscosità e costante dielettrica ed è definita dall'equazione:

$$\tau_r = \frac{f_k}{KT\chi^2} \text{ dove} \quad (4.2.2.6)$$

f_k è il coefficiente di frizione interna

K costante di Boltzmann

T temperatura assoluta

$\frac{1}{\chi}$ lunghezza di Debye-Huckel

Per una soluzione acquosa di un elettrolita monovalente l'equazione si semplifica e il tempo di rilassamento può essere calcolato approssimativamente dall'equazione:

$$\tau_r = \frac{10^{-10}}{c} \quad (4.2.2.7)$$

Dove c è la concentrazione dell'elettrolita.

Quando lo ione centrale si muove, trascorre un certo tempo prima che la vecchia nuvola ionica si dissolva e si sviluppi una nuova. Per questa ragione c'è sempre della carica in eccesso di segno opposto dietro allo ione centrale in movimento, la cui deriva è perciò ritardata dal sorgere delle forze elettriche di attrazione. Questo effetto ritardante è detto effetto di rilassamento.

Se la variazione della conduttanza equivalente dovuta all'effetto di rilassamento è indicata con λ_H la caduta della conduttanza nel momento in cui si ha la transizione della concentrazione da zero (soluzione ideale) al valore c sarà data dall'equazione:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_H \quad (4.2.2.8)$$

in cui abbiamo entrambi gli effetti, elettroforetico e di rilassamento.

Debye e Huckel derivarono le formule teoriche per λ_I e λ_H contenenti una costante empirica.

I loro calcoli furono dopo migliorati da Onsager, il quale inserì la considerazione che gli ioni non migrano lungo una linea retta e che la nuvola ionica è una formazione statistica.

$$\lambda_c = \lambda_0 - \left[\frac{|z^+ z^-| e^2}{3DKT} * \frac{\lambda_0 q}{1 + \sqrt{q}} + \left(\frac{z^+ + |z^-| F^2}{6\pi N_A \gamma} \right) \chi \right] \quad (4.2.2.9)$$

$$\lambda_c = \lambda_0 - \left[\frac{2.801 * 10^{-6} |z^+ z^-| q \lambda_0}{\sqrt{(DT)^3}} * \frac{1}{1 + \sqrt{q}} + \left(\frac{41.25 (z^+ + |z^-|)}{\gamma \sqrt{DT}} \right) \sqrt{J} \right]$$

Dove:

$$q = \frac{|z^+ z^-|}{z^+ + |z^-|} * \frac{\lambda_0^+ + \lambda_0^-}{z^+ \lambda_0^- + |z^-| \lambda_0^+} \quad (4.2.2.10)$$

γ è la viscosità del solvente in poises.

Per soluzioni acquose di elettroliti monovalente a 25 °C, a condizione che $D_{H_2O} = 78.3$ e, $\gamma = 0.008903$ poise, questa equazione si semplifica a $\lambda_c = \lambda_0 - (2632\lambda_0 + 60.64)\sqrt{c}$

L'equazione di Onsager può essere vista come un equivalente della prima approssimazione della teoria di Debye-Huckel per la conduttanza elettrica.

Questa perciò dà solamente il valore limite della conduttanza ad una concentrazione dell'elettrolita prossima a zero, cioè la tangente limite alla conduttanza nella curva della concentrazione.

Analogamente alla seconda approssimazione di Debye-Huckel per l'equilibrio in soluzioni elettrolitiche, una prova può essere fatta inserendo nella relazione l'effetto della dimensione finita degli ioni e inserendo il parametro a nelle equazioni della conduttanza.

Successivamente anche La Mer e Pitts (1953) introdussero i termini aggiuntivi dell'espansione in serie della funzione esponenziale, e Robinson e Stokes (1955) considerarono la variazione della viscosità di una soluzione con la concentrazione.

L'introduzione del diametro ionico medio a (è una costante empirica) e l'uso di un valore sperimentale della viscosità resero possibile ottenere un migliore accordo con gli esperimenti e di estendere l'intervallo di validità dell'equazione di Onsager, così modificata, a soluzioni più concentrate.

Le equazioni risultanti erano comunque così complicate che non avevano praticamente valore.

Per esempio l'equazione di Onsager-Fuoss:

$$\lambda_c = \lambda_0 + B\sqrt{c} + Ec \ln c + Ic \quad (4.2.2.11)$$

contiene un termine logaritmico e, sommato alla quantità E (determinata dagli stessi parametri della costante B dell'equazione originale di Onsager), la quantità I che dipende dalla dimensione degli ioni.

Per le soluzioni concentrate usiamo le formule empiriche.

Una delle migliori è la formula Shedlovsky:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_c + b\sqrt{c}}{1 - a\sqrt{c}} \quad (4.2.2.12)$$

dove B è un coefficiente empirico.

Il primo termine a destra dell'equazione corrisponde all'equazione di Onsager che può essere scritta:

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a\lambda + b)\sqrt{c} \quad \text{o} \quad \lambda_0 = \frac{\lambda_c + b\sqrt{c}}{1 - a\sqrt{c}} \quad (4.2.2.13)$$

4.3.3 L'effetto Wien e la dispersione della conduttanza

Nel 1928 Wien scoprì che nella regione di campi intensi la conduttanza di una soluzione aumenta con la forza del campo. All'inizio aumenta lentamente poi, a forze di campo elevate, più velocemente, poi alla fine raggiunge un certo valore limite a campi molto intensi.

Per ciascun particolare elettrolita questo valore limite corrisponde alla sua conduttanza a concentrazione nulla, senza riguardo alla concentrazione della soluzione.

Per elettroliti deboli Wien osservò una maggiore crescita della conduttanza con l'aumentare della forza di campo.

Egli stabilì la seguente regola: più basso è il grado di dissociazione di un elettrolita maggiore è l'aumento della sua conduttanza, che tende alla conduttanza a concentrazione nulla.

I risultati ottenuti da Wien sembravano inizialmente del tutto improbabili, infatti contraddicevano il concetto, largamente accettato, dell'applicabilità della legge di Ohm alle soluzioni elettrolitiche.

In realtà dalla legge di Ohm $\Delta\Psi = RI$ la resistenza R (o conduttanza, è il reciproco della resistenza) è una costante per un dato sistema e di conseguenza la forza di campo deve dipendere linearmente dall'intensità di corrente. Ma dagli esperimenti eseguiti da Wien risulta che ad alti valori di $\Delta\Psi$ la resistenza R non è più una costante e inizia a diminuire con l'aumentare della forza di campo. Quindi la forza di campo non cresce proporzionalmente all'intensità della corrente ed in questo caso la legge di Ohm non è valida.

Qualche scienziato credeva che l'effetto Wien fosse il risultato di qualche fenomeno secondario che non era stato considerato. Si supposeva ad esempio che la diminuzione della resistenza ad elevate forze di campo fosse causata dall'alta temperatura dell'elettrolita. Ma i calcoli e ulteriori ricerche con l'aiuto di una tecnica avanzata che usa brevi impulsi di corrente (per regolare un aumento della temperatura apprezzabile) confermarono l'osservazione di Wien riguardante l'effetto della forza di campo sulla conduttanza degli elettroliti.

Per quanto riguarda gli elettroliti forti, l'effetto Wien può essere spiegato sulle basi della teoria di Debye-Onsager sulla conduttanza. In accordo ai concetti di Debye e Huckel ciascun ione in una soluzione è circondato da un'atmosfera ionica di raggio $1/\chi$.

Più la velocità di deriva di uno ione è piccola (comparata alla velocità di sviluppo e decadimento della nuvola ionica) più gli effetti di ritardo associati all'atmosfera ionica sono trattenuti, ed il valore della conduttanza a una certa concentrazione è:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_H \quad (4.3.3.1)$$

Ma sappiamo che la velocità degli ioni non rimane costante con il crescere della forza di campo ma aumenta in accordo all'equazione

$$v_i = \frac{z_i e}{f K_i} \Psi' \quad (4.3.3.2)$$

A un valore sufficientemente alto di Ψ' può accadere che il percorso fatto dallo ione mentre la vecchia nuvola ionica decade ed una nuova si sviluppa, cioè durante il doppio tempo di rilassamento τ_r , sarà uguale o maggiore del raggio dell'atmosfera ionica

$$2\tau_r \frac{E_i E}{f K_i} \Psi' = 2\tau_r v_i^0 \Psi' \gg \frac{1}{\chi} \quad (4.3.3.3)$$

In queste circostanze lo ione va oltre i confini della sua nuvola ionica. Una nuova nuvola ionica non avrà il tempo di formarsi ad ogni nuovo sito dello ione e quindi l'effetto globale ritardante diminuirà. Per mezzo dell'equazione si può stimare approssimativamente la forza di campo in corrispondenza della quale inizia l'effetto Wien.

Si ottiene la seguente equazione per la forza di campo che cerchiamo:

$$\Psi' = \frac{1}{2} \frac{KT}{f K_i v_i^0} \chi = \frac{KT}{2ze} \chi \quad (4.3.3.4)$$

Nel caso di un elettrolita monovalente a temperatura ambiente l'equazione si semplifica così:

$$\Psi' = 4 \cdot 10 \sqrt{c} \quad (4.3.3.5)$$

Perciò per una soluzione 0.001 N di un elettrolita monovalente l'effetto Wien interviene per forze di campo dell'ordine di 10 V/cm, e per una soluzione 1 N dell'ordine di $4 \cdot 10^5$ V/cm.

Un ulteriore aumento della forza di campo porta ad una velocità di deriva degli ioni così elevata che non si potrà formare nessuna nuvola ionica. Dunque tutti gli effetti ritardanti associati scompariranno. Non ci sarà così nessuna variazione della conduttanza né per la forza elettroforetica né per quella di rilassamento, in questo caso:

$$\lambda_l = 0, \lambda_H = 0 \text{ e } \lambda_c = \lambda_0 \quad (4.3.3.6)$$

L'effetto della forza di campo sulla conduttanza di elettroliti deboli (nei quali le forze ioniche sono vicine a zero a causa della bassa concentrazione di ioni liberi) è probabilmente associata ad una variazione del grado di dissociazione sotto l'influenza del campo applicato. Partendo da questa considerazione Onsager elaborò una teoria qualitativa e quantitativa di questo fenomeno. Egli dimostrò che la velocità di dissociazione degli elettroliti deboli aumenta con la forza di campo, poiché la velocità di ricombinazione ionica è indipendente da quella; come risultato il grado di dissociazione deve aumentare. La crescita percentuale della costante di dissociazione calcolata da Onsager sulle basi della sua teoria è in buon accordo con le osservazioni sperimentali di Wien.

Poco dopo la scoperta dell'effetto Wien, Debye e Falkenhagen scoprirono un altro effetto: la conduttanza delle soluzioni ioniche aumenta con la frequenza del campo elettrico applicato. Questo effetto è conosciuto come effetto Debye-Falkenhagen o dispersione di conduttanza. Dipende anche dalla presenza di una nuvola ionica.

In realtà ad alte frequenze gli ioni non viaggiano nella soluzione ma effettuano solo dei movimenti oscillatori nella direzione parallela alla direzione del campo elettrico. Lo ione centrale non ha tempo di oltrepassare la sua nuvola ionica, che non ha tempo di disfarsi e ad ogni dato istante oscilla solamente in una direzione, opposta al movimento dello ione centrale. In questo caso le forze coinvolte nel decadimento e nella formazione della nuvola ionica, cioè le forze di rilassamento

ritardanti, si manifestano ad un grado minore e la conduttanza della soluzione aumenta. Ad alte frequenze raggiunge un valore che differisce dalla conduttanza a diluizione infinita per la quantità poiché l'effetto di rilassamento scompare ($\lambda_H = 0$) e l'effetto elettroforetico ritardante persiste in questo caso:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_l \quad (4.3.3.7)$$

I calcoli di Debye e Falkenhagen furono verificati sperimentalmente da Wien, il quale scoprì che erano in accordo con l'esperimento.

4.3.4 Interpretazione teorica dei numeri di trasporto: i veri numeri di trasporto

Le leggi che governano la variazione dei numeri di trasporto degli ioni con la concentrazione possono essere spiegate sulla base della teoria Debye-Onsager della conduttanza elettrolitica.

Quindi, procedendo da questa teoria, Stokes derivò delle equazioni che esprimono correttamente la dipendenza dei numeri di trasporto dalla concentrazione elettrolitica. Egli dimostrò che se a diluizione infinita il numero di trasporto di uno ione, t_i^0 , è uguale a 0.5, rimane costante quando la concentrazione (o la dimensione ionica) della soluzione ionica cambia. A $t_i^0 > 0.5$ un aumento della dimensione ionica fa aumentare il numero di trasporto, cioè $t_i > t_i^0$

Al contrario, quando $t_i^0 < 0.5$ la crescita della dimensione ionica porta ad una diminuzione del numero di trasporto, e quindi $t_i < t_i^0$

La dipendenza dei numeri di trasporto dalla temperatura comunque non può essere spiegata correttamente considerando le forze di interazione ionica; si deve anche affrontare l'effetto della solvatazione dello ione. Considerando il fenomeno della solvatazione le dimensioni del piccolo raggio delle particelle mobili aumentano, perciò il loro movimento è ritardato. Il fatto che con l'aumento della temperatura i numeri di trasporto tendono ad un valore limite uguale a 0.5 è collegato al processo di deidratazione, il quale si intensifica con l'aumentare della temperatura.

E' anche semplice capire perché i coefficienti di temperatura della conduttanza elettrica e la viscosità dell'acqua coincidono se si considera che gli ioni nella soluzione sono idratati e quindi la loro migrazione è ostacolata dalla frizione tra le molecole di acqua che formano le nuvole idrate e l'acqua circostante.

Poiché l'acqua si muove con gli ioni, i numeri di trasporto sono valutati, per esempio, dai cambiamenti di concentrazione nei compartimenti elettrochimici, cioè con il metodo di Hittorf; però non corrispondono ai loro veri valori. Le diverse specie ioniche si muovono a diverse velocità ed il numero delle molecole di acqua che si muovono con esse non è lo stesso; la concentrazione cambia vicino all'elettrodo e ciò è il risultato di una diminuzione (o di un aumento) non solo del numero di particelle solute ma anche del numero di molecole di acqua. Se non consideriamo lo ione idrato quando calcoliamo i numeri di trasporto dalle variazioni di concentrazione, i numeri così ottenuti sono numeri apparenti (o di Hittorf), e deve essere eseguita una correzione per ottenere i veri numeri di trasporto (questi sono conosciuti anche come numeri di trasporto di Washborn perché Washborn fu il primo a studiare questi fenomeni).

I numeri di trasporto apparente t_i e quello vero T_i sono connessi dalle relazioni seguenti (rispettivamente per cationi e anioni):

$$T^+ = t^+ + c\Delta n_{H_2O} \quad (4.3.4.1)$$

$$T^- = t^- - c\Delta n_{H_2O} \quad (4.3.4.2)$$

dove c è la concentrazione iniziale della soluzione.

è la differenza tra i numeri di idratazione per un catione (n_{h^+}) e un anione (n_{h^-}) in termini di un grammo equivalente.

Per ottenere i veri numeri di trasporto da quelli apparenti è necessario conoscere i numeri di idratazione degli ioni. Ma i loro valori validi attualmente non sono affidabili e non possono essere usati per i calcoli delle due equazioni viste. Per determinare i veri numeri di trasporto fu suggerito di introdurre nella soluzione, in aggiunta ad un elettrolita (i cui numeri di trasporto devono essere determinati), una sostanza solubile non ionizzata indifferente. Poiché le sue particelle non hanno carica questa sostanza non conduce.

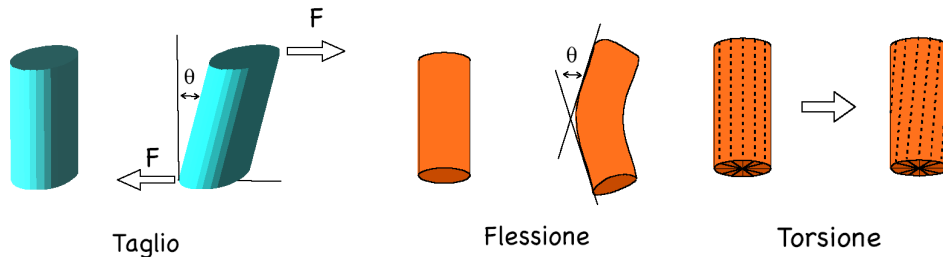
In questo caso il cambiamento della concentrazione elettrolitica non è determinata rispetto al solvente (l'acqua) ma alla sostanza di riferimento aggiunta.

Questo metodo fu escogitato nella speranza di ottenere i veri numeri di trasporto e determinare la differenza tra i numeri di idratazione degli ioni dell'elettrolita confrontando i numeri veri con quelli apparenti. Poi, facendo un'assunzione più o meno corretta, si può determinare i numeri di idratazione degli altri ioni dal numero di idratazione di un singolo ione.

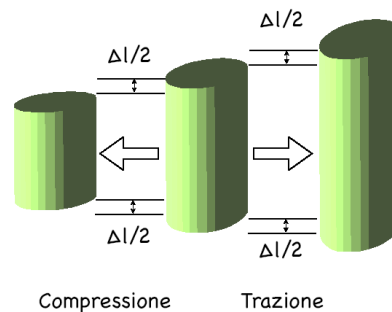
Ma è impossibile trovare una sostanza così assolutamente inerte. Per questo motivo i numeri di trasporto apparenti sono usati attualmente, tanto più che questi numeri sono importanti per determinare le condizioni sotto le quali avvengono molti processi elettrochimici.

5 I materiali.

La scelta del materiale che includesse tutte le caratteristiche chimico-fisiche desiderate ha richiesto una fase di studio piuttosto lunga, sono state analizzate oltre le proprietà elettriche e chimiche anche le proprietà meccaniche, quest'ultime dipendono dalla natura chimica e possono essere variate entro certi limiti. Sono state analizzate la resistenza al taglio, flessione e torsione



Il materiale in questione deve essere in grado di resistere bene a questo tipo di sollecitazioni in quanto le operazioni di inserimento ed estrazione continua del ferro dal trocar eseguite decine di volte durante un intervento chirurgico devono lasciare inalterato il materiale. In altri termini il materiale deve essere indeformabile non inteso in senso assoluto ma nell'ambito dell'utilizzo clinico.



La relazione tra forza applicata e deformazione è espresso da $\sigma = \frac{F}{A_0}$

Con A_0 = area della sezione resistente e viene espressa in $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$

mentre il concetto di deformazione viene solitamente espresso tramite l'allungamento assoluto $l - l_0$

e la deformazione unitaria $e = \frac{(l - l_0)}{l_0}$ $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ con E = modulo di elasticità o di Young. Numerose

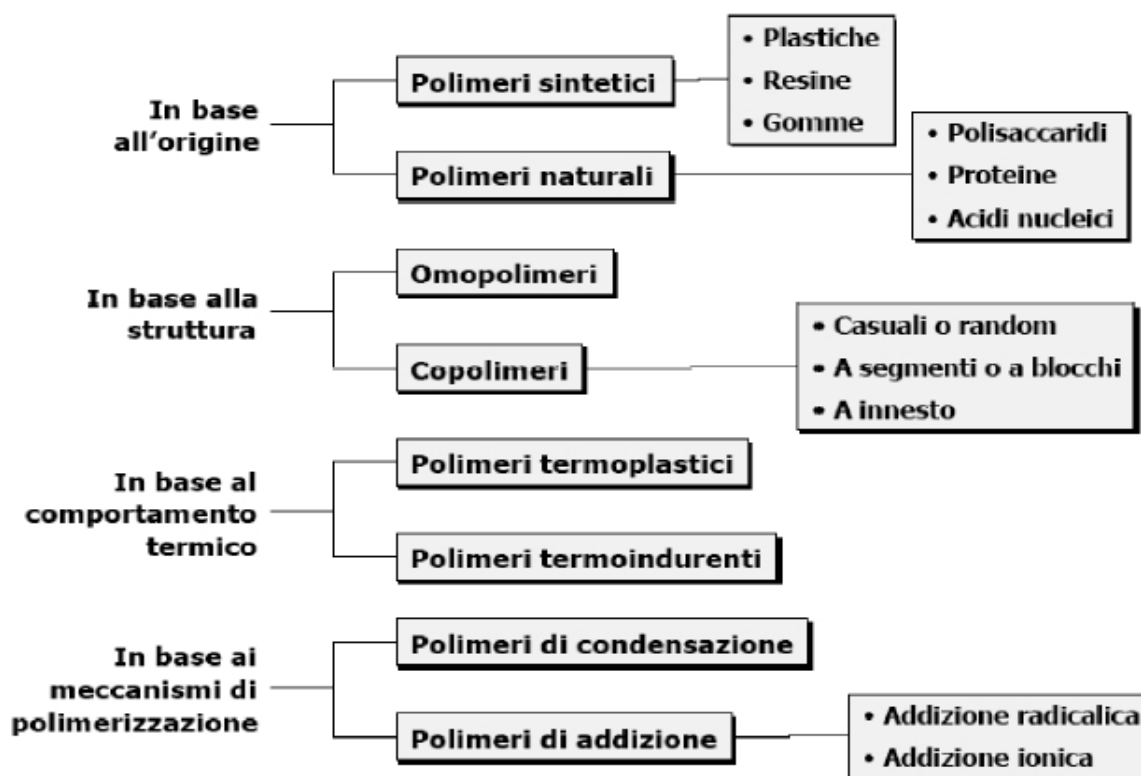
prove hanno dimostrato che il materiale utilizzato resta essenzialmente immutato dopo molte ore di utilizzo.

Dal punto di vista della struttura chimica del materiale sono state analizzate diverse alternative, vengono proposte di seguito varie classi di polimeri e viene fornita anche una spiegazione della motivazione per cui alcuni materiali possono rappresentare una valida alternativa mentre altri no, la scelta migliore si identifica nelle materie plastiche.

Chimicamente, le materie plastiche sono generalmente il risultato della polimerizzazione di una quantità di molecole base (monomeri) per formare catene anche molto lunghe. Si parla di omopolimeri se il monomero è unico, copolimeri se il polimero è ottenuto da due o più monomeri diversi, e di leghe polimeriche se il materiale è il risultato della miscelazione di due monomeri che

polimerizzano senza combinarsi chimicamente. A tale base polimerica vengono poi aggiunte svariate sostanze (dette "cariche") in funzione dell'applicazione cui la materia plastica è destinata. Tali sostanze possono essere plastificanti, coloranti, antiossidanti, lubrificanti ed altri componenti speciali atti a conferire alla materia plastica finita le desiderate proprietà di lavorabilità, aspetto e resistenza. Le caratteristiche vantaggiose delle materie plastiche rispetto ai materiali metallici e non metallici sono la grande facilità di lavorazione, l'economicità, la colorabilità, l'isolamento acustico, termico, elettrico, meccanico (vibrazioni), la resistenza alla corrosione e l'inerzia chimica, nonché l'idrorepellenza e l'inattaccabilità da parte di muffe, funghi e batteri. Lo smaltimento dei rifiuti plastici, quasi tutti non biodegradabili, avviene di solito per riciclaggio o per stoccaggio in discariche: bruciando materiali plastici negli inceneritori infatti si generano diossine (solo per quanto riguarda i polimeri che contengono atomi di cloro nella loro molecola, come ad esempio il PVC), una famiglia di composti tossici. Queste difficoltà hanno incentivato negli ultimi anni la diffusione della bioplastica, in cui una piccola percentuale di resina è sostituita da farine vegetali quale quella di mais. Molte materie plastiche (nylon, teflon, plexiglass, ecc.) si prestano bene a processi di produzione industriale con macchine utensili in modo del tutto analogo ai materiali metallici; per questo vengono spesso prodotte in semilavorati (barre, profilati, lastre eccetera) da cui i prodotti finiti (ad esempio boccole, rulli, anelli, perni, ruote) vengono ricavati con lavorazioni meccaniche. La lavorazione più usata per produrre in serie oggetti in plastica è lo stampaggio ad iniezione, viene effettuata con speciali presse, le presse per iniezione termoplastica che fondono i granuli di materia plastica e la iniettano ad alta velocità e pressione negli stampi. Un altro processo che ha una buona applicazione nella produzione di prodotti in plastica è la termoformatura dove si parte da granuli di polistirolo o polipropilene, si tratta dell'estrusione di film o di lastre che vengono fatte passare, a temperatura adeguata, in uno stampo nel quale l'oggetto voluto viene forgiato con la pressione dell'aria compressa o dell'aria atmosferica, con attrezzature di produzione molto economiche. Un metodo diffuso per ottenere pellicole di polietilene è l'estrusione in bolla che consiste nel far passare il polimero scaldato dall'estrusore attraverso una filiera circolare posta in posizione orizzontale. Il film ottenuto è raffreddato e fatto passare attraverso una calandra di traino che chiude il sistema. È anche inserita dell'aria per aumentare il volume del sistema, gonfiando ciò che assomiglia molto ad un pallone. In questo modo si produce il film termoretraibile usato per produrre imballaggi. La pultrusione un processo continuo che permette di produrre profilati plastici rinforzati da fibre, come ad esempio la fibra di carbonio e la fibra di vetro.

Classificazione dei polimeri



I materiali polimerici, sia per le loro intrinseche proprietà che per la somiglianza con polimeri naturali, trovano un vasto campo di applicazioni come biomateriali, d'altro canto oltre alle citate caratteristiche il materiale in questione deve essere, benché non resti impiantato all'interno dell'organismo, anallergico e non deve liberare sostanze tossiche all'aumentare della temperatura. Analizziamo più in dettaglio queste classi di polimeri:

5.1.1 Polimeri: Classificazione in base al comportamento termico:

A) Polimeri termoplastici

Sono dei polimeri lineari nei quali le catene sono tenute insieme da forze di Van der Waals e da legami a idrogeno. Se si somministra sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra ed il materiale fonde. In questa fase possono essere modellate o formate in oggetti finiti e quindi per raffreddamento tornano ad essere rigide. Questo processo, teoricamente, può essere ripetuto più volte in base alle qualità delle diverse materie plastiche.

B) Polimeri termoindurenti

Possiedono una struttura reticolata che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre anche ad alta temperatura. Essi, pertanto, se riscaldati non fondono ma bruciano. dopo una fase iniziale di rammollimento dovute al riscaldamento, induriscono per effetto di reticolazione tridimensionale; nella fase di rammollimento per effetto combinato di calore e pressione risultano formabili. Se

questi materiali vengono riscaldati dopo l'indurimento non ritornano più a rammollire, ma si decompongono carbonizzandosi.

5.1.2 Polimeri: Classificazione in base ai meccanismi di polimerizzazione:

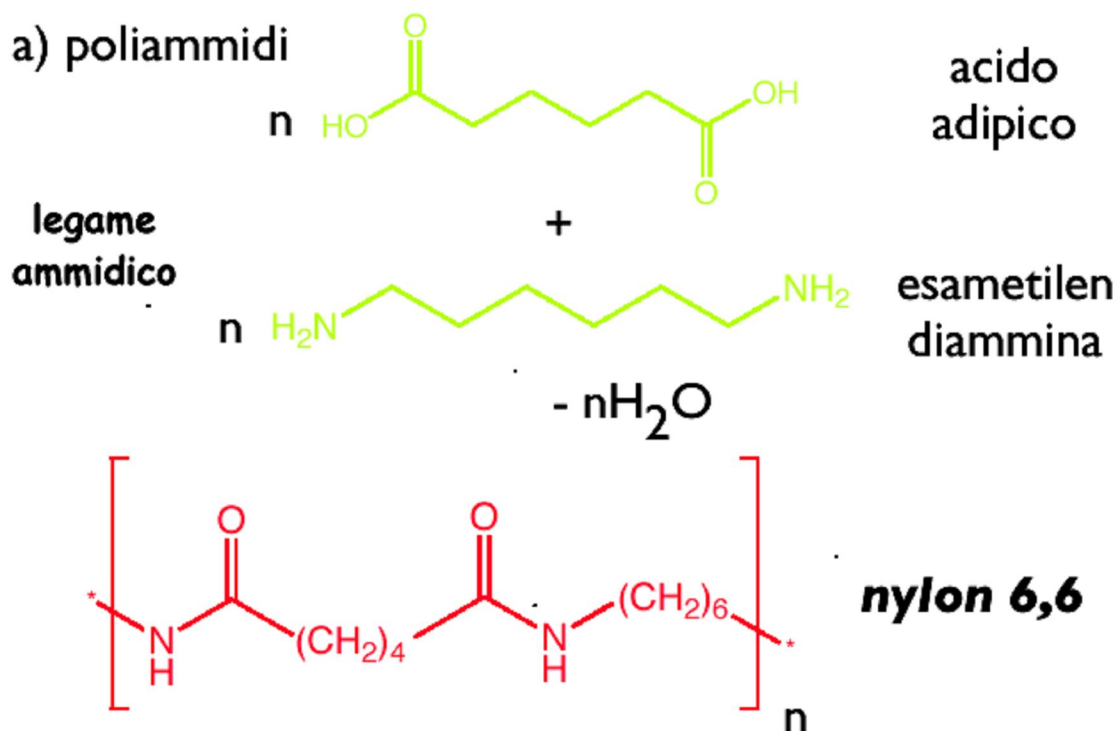
A) Polimeri di condensazione

Appartengono a questa categoria i polimeri naturali come le proteine, e gli enzimi, polisaccaridi, come l'amido e la cellulosa, poliesteri come gli acidi nucleici e polimeri di sintesi come il Nylon® e il Dacron®. La catena polimerica si ottiene per condensazione di più unità monometriche con conseguente perdita di piccole molecole come acqua o alcoli.

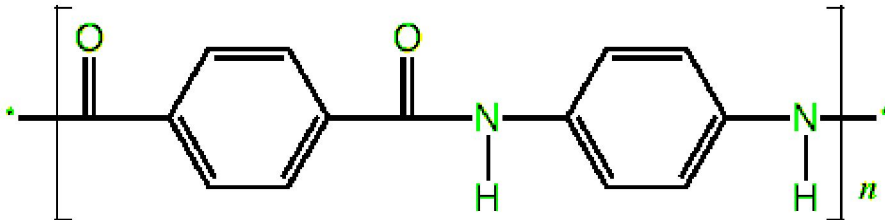
B) Polimeri di addizione

I polimeri per addizione si ottengono per addizione di monomeri insaturi attraverso meccanismi radicalici o ionici di diverso tipo (cationico, anionico, di coordinazione) Tipici esempi sono il polietilene, il polipropilene, il polibutadiene.

Di seguito vengono riportare le strutture molecolari



Poliammidi aromatici



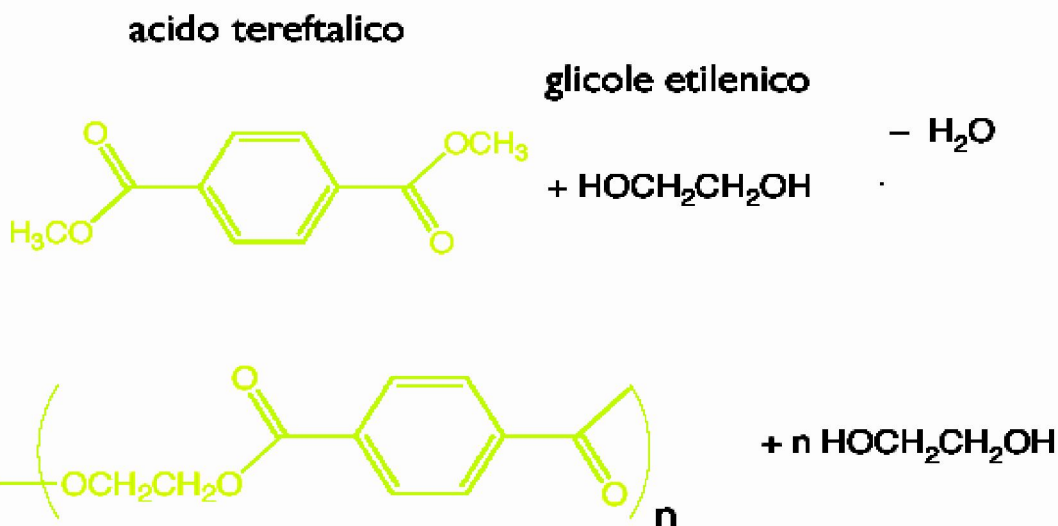
Per quanto concerne le caratteristiche i poliammidi hanno grande tendenza a formare fibre data la presenza di legami ad idrogeno intercatena. Sono inoltre dotati di elevata cristallinità che ne accresce la resistenza in direzione della fibra. Data l'importanza dei legami ad idrogeno intercatena il numero e la distribuzione dei gruppi ammidici

(-CONH-) sono fattori importanti che influenzano proprietà come:

carico di rottura, allungamento a rottura, modulo di elasticità, temperatura di rammollimento.

In genere, i nylon e le poliammidi sono considerati materiali abbastanza biocompatibili. Tuttavia, bisogna considerare che essi perdono molta della loro resistenza quando vengono impiantati in vivo, probabilmente a causa della loro igroscopicità (questi polimeri, infatti, le molecole d'acqua assorbite agiscono da plasticizzanti). Inoltre, i nylon subiscono l'attacco degli enzimi proteolitici.

b) poliesteri



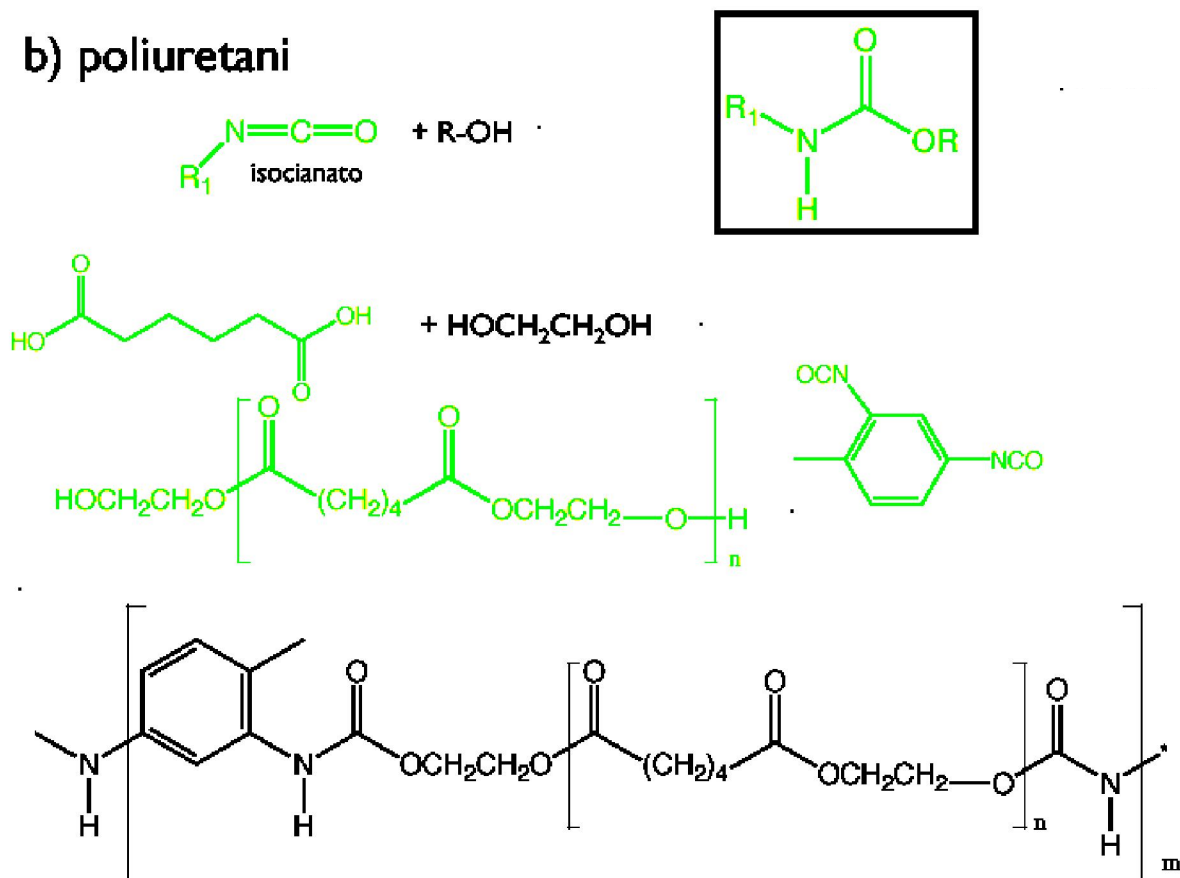
PET polietilene tereftalato

Il PET, nelle sue diverse forme, viene spesso utilizzato in chirurgia cardiovascolare per protesi vascolari di largo diametro, per suture arteriali e per la fabbricazione di anelli valvolari. È un

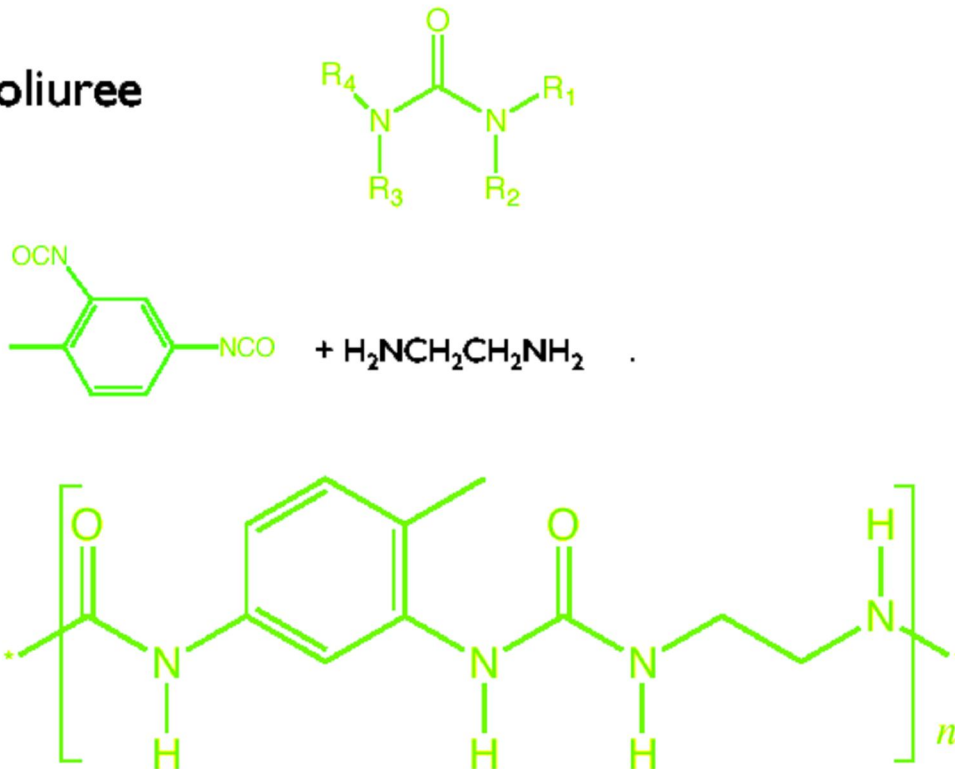
polimero resistente e deformabile, generalmente considerato biostabile, caratterizzato dall'orientamento regolare delle catene.

Tuttavia, nonostante le ottime caratteristiche, nel corso degli ultimi decenni, sono stati riportati in letteratura numerosi casi di degenerazione di protesi realizzate con questo materiale; le cause sono state attribuite a difetti strutturali, alle tecniche utilizzate per la fabbricazione, ai trattamenti seguiti durante i processi di finitura ed alla degradazione idrolitica. Tutti questi fattori, a lungo termine in vivo, tendono a frammentare le fibre con conseguente dilatazione dell'impianto.

b) poliuretani



poliuree



I poliuretani sono spesso costituiti da copolimeri a segmenti o a blocchi, composti da due fasi, una più morbida, detta soft segment, ed una più rigida, denominata hard segment. Le caratteristiche meccaniche del polimero sono determinate dal rapporto in peso tra le due fasi.

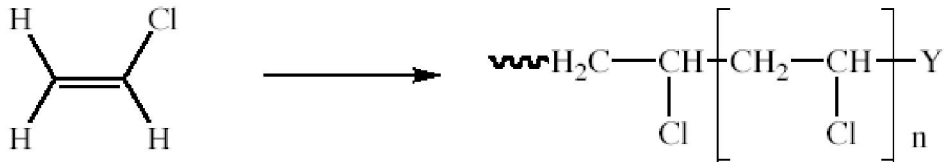
Schiume poliuretatiche, formate da poliuretani aromatici reticolati, sono state usate in chirurgia plastica ed in ortopedia ricostruttiva sin dagli anni '50. risultati, inizialmente promettenti: reazioni infiammatorie acute limitate crescita di tessuto all'interno della protesi ma dopo alcuni mesi, il sistema risultava degradato e frammentato, con conseguenti problemi di stabilità dell'impianto. Inoltre c'è il sospetto che la degradazione idrolitica dei poliuretani possa produrre significative quantità di ammine aromatiche potenzialmente cancerogene.

Appartengono ai polimeri di condensazione:

- le poliammidi (nylon)
- le proteine (enzimi, emoglobina, mioglobina, collagene, elastina, ecc.)
- i polisaccaridi (amido, cellulosa, acido ialuronico)
- i poliesteri (Dacron®)

I polimeri di addizione:

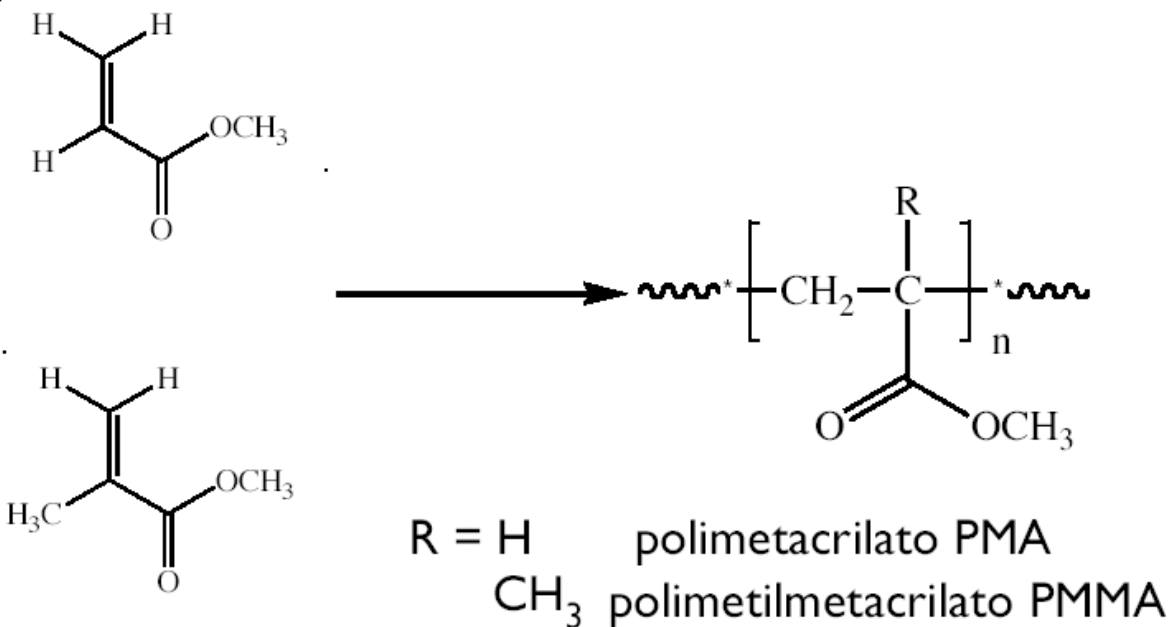
Cloruro di vinile



PoliVinilCloruro PVC

Si tratta di un polimero rigido (es tubazioni, o altri parti per fusione), se si aggiunge un plastificante, polimero molto più morbido (ricopertura fili elettrici [isolante], pellami sintetiche, vernici viniliche) nonostante le buone qualità isolanti, il cloruro di vinile è stato scartato perché sospetto di cancerogenicità.

Metacrilato



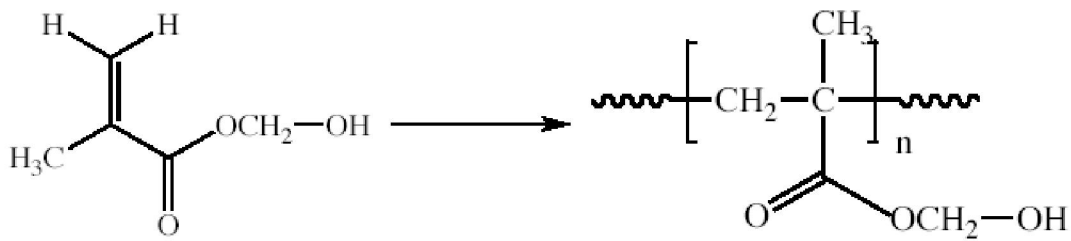
Metilmetacrilato

I più importanti poliacrilati sono il polimetilacrilato, il polimetilmetacrilato, ed i polimetilcianoacrilati. Essi vengono generalmente ottenuti per polimerizzazione radicalica e si presentano come materiali amorfi e solitamente trasparenti, il polimetilmetacrilato (PMMA) in particolare, è più resistente allo stiramento rispetto al PMA inoltre la resistenza meccanica e le

buone proprietà isolanti lo rendono adatto al progetto in questione anche se la temperatura di rammollimento relativamente bassa (125 °C) fa preferire l'impiego di un altro materiale.

Idrogeli

Poliacrilati contenenti gruppi ossidrilici (-OH) nella struttura



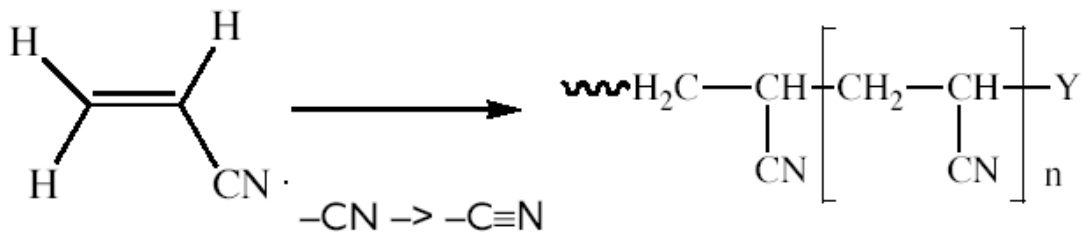
poliidrossimetilmetacrilato poli-HEMA

assorbono fino al 30-60% di H₂O

trasparenza e permeabilità

lenti a contatto morbide

Acrilonitrile

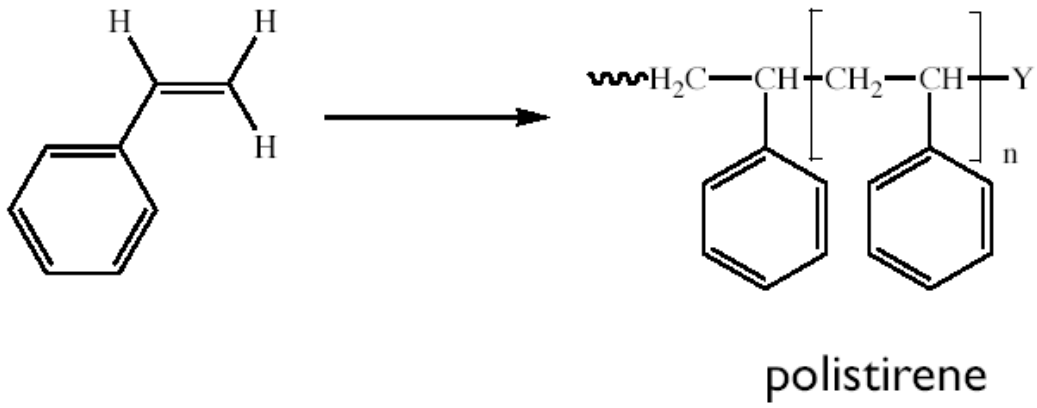


poliacrilonitrile

orlon, acrilico

filato in fibra (anche insieme alla lana)

Stirene



5.2 Il Politetrafluoroetilene: La scelta e le prove di laboratorio

Tra i polimeri a base di fluoro e carbonio il più usato è senz'altro il Politetrafluoroetilene (PTFE), comunemente conosciuto come teflon, Fluon, Algoflon, Hostaflon. Esistono anche altri polimeri fluorurati, quali il politetrafluorocloroetilene (PTFCE), il polivinilfluoruro (PVF) ed il copolimero etilene-propilene perfluorato (FEP); tutti però presentano proprietà chimico-fisiche decisamente inferiori a quelle del PTFE. Il monomero del PTFE è costituito da un'unità etilenica in cui tutti e quattro gli idrogeni sono sostituiti con atomi di fluoro. Il polimero si ottiene per polimerizzazione radicalica sotto pressione del tetrafluoroetilene, in presenza di un eccesso di acqua che serve a rimuovere il calore sviluppato durante la reazione. Il polimero è altamente cristallino e possiede eccellenti caratteristiche fisiche e meccaniche. Una peculiare proprietà del PTFE è rappresentata dalla possibilità di espansione su scala microscopica, con formazione di un materiale microporoso che ha notevoli proprietà di isolamento termico.

Scoperto casualmente all'interno di una bombola di tetrafluoroetilene occlusa, fu subito notata la sua elevata resistenza agli agenti chimici più aggressivi. Fu l'americana Du Pont a produrlo per prima in un suo impianto pilota per fornirne alcune quantità all'esercito statunitense impegnato nella costruzione della prima bomba atomica. In Italia la produzione industriale del PTFE iniziò nel 1954 ad opera della Montecatini, che lo commercializzò con il nome di Algoflon.



La reazione può essere condotta sia in massa che in sospensione o in emulsione acquosa. La polimerizzazione è una reazione fortemente esotermica, si accompagna cioè ad un grande sviluppo di calore; sono quindi necessari accorgimenti per controllare la temperatura della reazione e impedirle di raggiungere livelli troppo elevati (maggiori di -80°C), oltre i quali la reazione diventa esplosiva sviluppando tetrafluorometano e carbonio.



Le caratteristiche principali del Politetrafluoroetilene (più noto come PTFE o Teflon), sono:

- La completa inerzia chimica per cui non viene aggredito dalla quasi totalità dei composti chimici, ad eccezione dei metalli alcalini allo stato fuso, del fluoro ad alta pressione e di alcuni composti fluorurati in particolari condizioni di temperatura
- Costante dielettrica molto bassa (2.0)
- Ottime qualità elettriche (65 KV/mm di rigidità dielettrica)
- La completa insolubilità in acqua e in qualsiasi solvente organico

È un materiale biocompatibile; infatti il PTFE espanso (Impra, Goretex, Vitagraft) è ampiamente utilizzato nella realizzazione di protesi. Queste caratteristiche assumono ulteriore importanza se si considera che si mantengono praticamente inalterate in un campo di temperature comprese tra i valori -80°C e 250°C . Il PTFE non presenta alcun rischio di tossicità finché viene mantenuto a temperature inferiori ai 200°C . Una possibile alternativa al PTFE è rappresentata dalla sua struttura espansa (indicata come Impra, Goretex, Vitagraft) che viene realizzata con un processo di stiramento ad alta temperatura che genera noduli di PTFE interconnessi con fibrille altamente orientate. Il PTFE non presenta alcun rischio di tossicità finché viene mantenuto a temperature inferiori ai 200°C , non richiede pertanto accorgimenti particolari per il suo impiego quotidiano. Vanno invece prese precauzioni durante le fasi di lavorazione e stampaggio. A temperature superiori a 350°C la sua decomposizione provoca emissioni gassose tossiche. I numerosi incidenti in chirurgia laparoscopica, come è riportato negli articoli presenti in bibliografia dovuti a dispersione elettrica in presenza anche di guaine integre ha suggerito l'idea di isolare con un materiale che non sia solo isolante ma anche adsorbente e con elevata rigidità dielettrica, un materiale in grado, cioè, di contrastare sia l'effetto capacitivo, offrendo una elevata rigidità dielettrica e contemporaneamente

una bassa costante dielettrica, sia l'accidentale contatto di sangue (costituito per 0,90% da componenti inorganici (Na^+ , Ca^{++} , K^+ , Cl^- , bicarbonati, fosfati, Fe , Mg^{++} Iodio) o liquidi biologici che contengono sali e quindi come tali sono soggetti al fenomeno della conduzione ionica .

Le immagini che seguono dimostrano la conduzione elettrica del sangue.

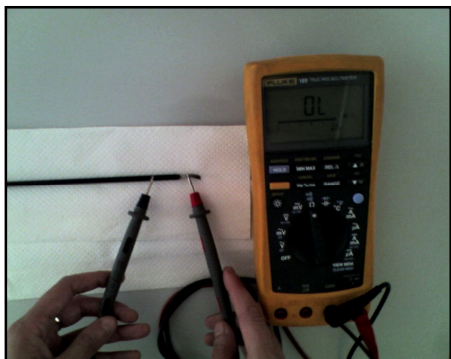


Figura 18: Misura di resistenza su guaina asciutta



Figura 19: Misura di resistenza in presenza di sangue

La figura di sinistra mostra assenza di conduzione tra punta metallica e guaina intatta e asciutta mentre quella di destra mostra la conduzione (Resistenza pari a $196,13\text{K}\Omega$) tra punta metallica e guaina intatta in presenza di sangue.

In presenza di un sottile strato di liquido siero-ematico osserviamo che i valori di resistenza sono analoghi a quelli che sono stati misurati in presenza di sangue, la resistenza misurata è di $251,11\text{K}\Omega$, (figura a sinistra). Nella figura di destra la resistenza misurata tende a infinito pertanto l'assorbimento di corrente è nullo (Dalla legge di Ohm $V=RI$ Un circuito che presenta una resistenza infinita assorbe una corrente nulla).

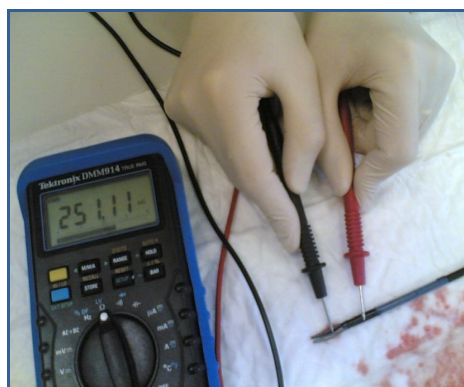


Figura 20: Misura di resistenza in presenza di liquido siero-ematico

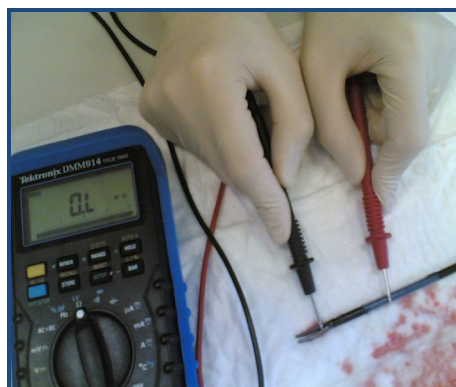


Figura 21: Misura di resistenza in presenza di liquido siero-ematico con l'utilizzo del filtro

Da queste misure è sorta l'esigenza di utilizzare un materiale che disposto direttamente sul ferro o sulla guaina innalzasse in modo significativo (in linea teorica all'infinito) il valore della resistenza misurata. Viene ripetuta la misura con il puntale del tester tra la punta e il filtro di teflon umido. Il simbolo 0.L indica una resistenza infinita (∞) e per la citata legge di Ohm indica un assorbimento di corrente nullo.

Tuttavia un filtro efficace per questa applicazione deve mostrare una resistenza infinita anche dopo molte ore di utilizzo, deve cioè mantenere inalterate le sue proprietà.

E' stata pertanto eseguita un prova:

Il filtro è stato immerso per 22 ore in una soluzione di liquido siero-ematico come mostrato in figura, si tratta di un tempo molto più lungo rispetto ai tempi impiegati negli interventi eseguiti con tecnica laparoscopica.



Figura 22: Test di impermeabilità del filtro

Trascorso questo tempo è stata misurata la resistenza direttamente sul filtro disposto su una traversa precedentemente inumidita con del liquido siero-ematico per aumentare la conducibilità.

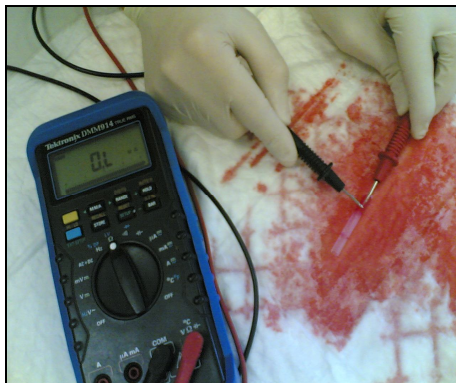


Figura 23: Misura di resistenza effettuata sul filtro immerso nel liquido

Il tester misura ancora una resistenza infinita nonostante la presenza evidente di liquido. Il materiale utilizzato è dunque adsorbente, presenta una buona inerzia chimica ed in riferimento all'effetto capacitivo, il teflon presenta una elevata rigidità dielettrica e una bassa costante dielettrica.

Per quanto riguarda l'effetto capacitivo, esso può essere contrastato anche utilizzando una cannula interamente metallica ma in questo caso resta il problema della conduzione per contatto.

In figura viene proposto un disegno che rappresenta lo schema di principio.

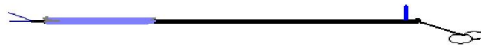


Figura 24: disegno del filtro applicato su una forbice

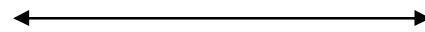
Di seguito è riportato il filtro realizzato in teflon ed applicato come illustrato nel disegno.



Figura 25: Filtro vista frontale



Figura 26: Filtro laterale



5 Cm

Lo spessore utilizzato per il filtro è di 0,5 mm

5.3 Il fenomeno dell'Adsorbimento

Il principio chimico dell'adsorbimento vale a dire il fenomeno per cui ponendo a contatto due fasi ad esempio solida e liquida, si ha l'addensamento di una sostanza presente in una fase sulla superficie di separazione fra le due fasi viene già utilizzato in molte applicazioni industriali in particolare per completare o facilitare operazioni di separazione allo scopo di eliminare impurezze o recuperare prodotti utili presenti in piccole quantità. L'adsorbimento è realizzato ricorrendo a particolari solidi porosi quali argille, bauxite, gel di silice, alluminia, magnesia, terre di follone, carbone attivo. Nell'adsorbimento le molecole adsorbite perdono in parte i loro gradi di libertà traslazionali, non vibrazionali e rotazionali, legandosi alla superficie. L'adsorbimento non va confuso con dell'assorbimento: L'assorbimento di materia è il processo in cui il numero totale di particelle che emergono dopo aver attraversato un mezzo materiale è ridotto rispetto al numero di particelle incidenti sul mezzo come risultato dell'interazione tra particelle e mezzo (sia alla superficie sia all'interno del mezzo). L'adsorbimento può essere di tipo fisico (legami di van der Waals) o di tipo chimico (legami covalenti). L'adsorbimento può essere classificato, secondo gli stati della materia, in omogeneo (se interessa fasi diverse ma aventi lo stesso stato, ad es. entrambe allo stato liquido, per esempio acqua-esano) o eterogeneo (se interessa stati differenti della materia: solido-liquido, liquido-gas, gas-solido).

Il fenomeno dell'adsorbimento può essere analizzato con tre modelli principali:

- a) il doppio strato elettrico
- b) l'azione di massa
- c) il metodo termodinamico.

Il primo modello descrive la formazione di una zona chiamata doppio strato elettrico in cui la forza che tiene le molecole legate è di tipo elettrostatico e cui si associa un potenziale di interazione. Il secondo descrive l'adsorbimento come un equilibrio chimico. Il metodo Termodinamico lega le variabili termodinamiche alle concentrazioni nella fase bulk o sulla superficie adsorbente partendo dal potenziale chimico.

5.3.1 Il doppio strato elettrico

Questo modello ipotizza la formazione di un doppio strato formato da molecole trattenute da forze di tipo elettrostatico. Per tale motivo è spesso adoperato nei sistemi ionici. Un piccolo accorgimento ci permette di usare l'ipotesi di un doppio strato elettrico anche in caso di sostanze non ioniche purché si possa descrivere un potenziale di interazione. Secondo la propria natura, una sostanza può essere polare (ossidi, argille, silicati) o idrofoba (carbone, superfici polimeriche). Si pensi che l'unità base di una sostanza (molecola, unità polimeriche, ecc.) sia o completamente polare (carica) o completamente apolare. In realtà sostanze completamente apolari non esistono (condizione ideale) così pensiamo a delle frazioni di carica contenute nell'unità base. Questo modo di vedere la carica della sostanza ci permette di descrivere indifferentemente l'adsorbimento di tipo fisico e di tipo chimico variando l'intensità del potenziale tra unità base di molecole differenti. L'adsorbimento sarà funzione del potenziale di interazione ψ tra la sostanza adsorbente e la sostanza adsorbita. Si formerà un doppio strato elettrico tra la superficie adsorbente e la superficie adsorbita. Il doppio strato elettrico può essere descritto dal modello di Gouy-Chapman (GC). Questo è migliorato con il modello di Stern-Gouy-Chapman (SGC). Questi modelli possono usarsi per soluzioni diluite, ma per sistemi ad alta concentrazione deviano il loro comportamento causa le interazioni tra particelle dello stesso tipo.

Modello Gouy-Chapman (GC)

Il modello di Gouy-Chapman usa le seguenti condizioni:

- la carica sulla superficie adsorbente è considerata uniformemente distribuita;
- la carica che forma lo strato diffuso è puntiforme;
- la costante dielettrica del mezzo è costante;
- la superficie di separazione è piana.

La distribuzione di carica nello strato diffuso è descritta dalla distribuzione di Poisson:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (5.3.1.1)$$

dove ψ è il potenziale del doppio strato elettrico, ϵ_0 la permittività nel vuoto, ϵ_r è la costante dielettrica media del mezzo, $\rho(x)$ è la densità di carica volumetrica alla distanza x . La distribuzione di ioni (o di particelle aventi una carica parziale) è dato dalla distribuzione di Boltzmann:

$$n_i(x) = n_i^0 e^{\left(\frac{-v_i F \psi(x)}{RT}\right)} \quad (5.3.1.2)$$

dove $n_i(x)$ è la concentrazione, v_i è la valenza dello ione i (incluso il segno) (o della particella con carica parziale) alla distanza x , n_i^0 è la concentrazione del bulk della specie i , F la costante di Faraday, R e T sono la costante dei gas e la temperatura assoluta rispettivamente. La densità di carica superficiale è data dalla somma delle concentrazioni delle cariche positive e negative:

$$\rho(x) = \sum_i v_i F n_i(x) \quad (5.3.1.3)$$

L'equazione che descrive la variazione di ψ al variare della distanza nello strato diffuso nel doppio strato elettrico è data dalle equazioni:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i v_i n_i^0 e^{\left(\frac{-v_i F \psi(x)}{RT}\right)} \quad (5.3.1.4)$$

L'equazione precedente può essere approssimata e ogni approssimazione rispecchia il sistema preso in considerazione. Quando il sistema raggiunge l'equilibrio viene anche equilibrata la carica della superficie con la carica dello strato diffuso e per il principio di elettroneutralità del sistema si ha:

$$\sigma_s = -\int_0^\infty \rho dx = -\sigma_d \quad (5.3.1.5)$$

La relazione tra la densità di carica superficiale e il potenziale si ottiene combinando la precedente equazione con l'equazione di Poisson

$$-\sigma_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r \int_0^\infty \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right) dx = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.3.1.6)$$

Si definisce la quantità di sostanza contenuta sulla superficie adsorbente come eccesso superficiale $n_i - n_i^s$. L'eccesso superficiale per unità di superficie Γ è definita da:

$$\Gamma = \frac{n_s}{A} \quad (5.3.1.7)$$

L'eccesso superficiale (la quantità di anioni e cationi che compensano la carica superficiale) nello strato diffuso è dato da:

$$\Gamma_{\pm d} = \int_0^\infty (n_i(x) - n_i^0) dx \quad (5.3.1.8)$$

Modello Stern-Gouy-Chapman (SGC)

Questo modello propone di dividere il doppio strato elettrico in due zone:

- lo strato di Stern, inizia dalla superficie di adsorbente per una distanza d di ordine molecolare;
- lo strato diffuso avente carica puntiforme si trova al di sopra dello strato di Stern e non ha una larghezza definita.

Lo strato diffuso è analizzato con il modello GC. Lo strato di Stern nel caso più semplice è privo di cariche (cariche trascurabili per esempio dipoli istantanei) (superficie piana) e il potenziale diminuisce linearmente da ψ_s (potenziale della superficie adsorbente) fino a ψ_d (potenziale del piano di Stern). La ψ_d è più piccola di ψ_s . La caduta di potenziale $\psi_s - \psi_d$ è legata alla capacità C dello strato di Stern:

$$\psi_s - \psi_d = \frac{\sigma_s}{C} \quad (5.3.1.9)$$

dove C è definita da:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \quad (5.3.1.10)$$

Il potenziale del doppio strato elettrico ψ sarà dato dalla somma del potenziale della superficie adsorbente ψ_s , dal potenziale dello strato di Stern e dal potenziale dello strato diffuso ψ_d :

$$\psi = \psi_s + \psi_d + \frac{\sigma_s}{C} \quad (5.3.1.11)$$

Se si usa il modello GC lo strato di Stern non esiste e l'ultimo termine della precedente è nullo.

5.3.2 L'azione di massa

Questo modello tratta l'adsorbimento come una vera e propria reazione chimica dove si può stabilire una costante di equilibrio K che regoli il processo. Dalla costante K si ricava l'equazione di adsorbimento che può essere semplificata considerando le condizioni del sistema. Si consideri una soluzione contenete un analita che può essere adsorbito su una superficie adsorbente. Si stabilisce un equilibrio tra le specie in soluzione:

- solvente-soluzione / solvente-adsorbito;
- solvente-soluzione / soluto-soluzione;
- solvente-adsorbito / soluto-adsorbito;
- soluto-soluzione / soluto adsorbito.

Le condizioni sopra riportate rispecchiano un sistema reale e complesso. Spesso una o più condizioni possono essere trascurate così da semplificare il sistema. In soluzione si stabilisce il seguente equilibrio tra il solvente adsorbito, solvente in soluzione, soluto adsorbito e soluto in soluzione:



dove con A si indica il solvente e con B si indica il soluto; i pedici "ad" e "s" indicano rispettivamente adsorbito e soluzione. Per semplicità si ipotizza che le particelle dell'analita siano tutte identiche e che il processo di adsorbimento avvenga in un solo stadio. Se così non fosse dovremmo considerare una funzione di distribuzione dell'analita secondo le dimensioni e tante equazioni quanti sono gli equilibri instaurati in soluzione. Si consideri anche il solvente perché per soluzioni non diluite la sua attività non è unitaria e nel processo di adsorbimento le molecole di solvente vengono spostate dalle molecole dell'analita. La costante di equilibrio viene scritta in funzione delle attività a (se la soluzione è diluita in funzione delle concentrazioni).

$$K_a = \frac{\{A_s\}^c \{B_{ad}\}^d}{\{A_{ad}\}^n \{B_s\}^m} \quad (5.3.2.2)$$

dove n , m , c , d sono i coefficienti stechiometrici. L'equazione di equilibrio può essere scritta dividendo i contributi di concentrazione e dei coefficienti di attività:

$$K_a = \frac{[A_s]^c [B_{ad}]^d \gamma_{A_s}^c \gamma_{B_{ad}}^d}{[A_{ad}]^n [B_s]^m \gamma_{A_{ad}}^n \gamma_{B_s}^m} = K_\theta K_\gamma \quad (5.3.2.3)$$

Questa equazione generale può essere semplificata prendendo in considerazione le condizioni del sistema in esame. Le concentrazioni vengono indicate con la frazione molare θ . I coefficienti di attività sono spesso trascurati così verranno ricavate le equazioni di adsorbimento di Henry, Langmuir e Langmuir sigmoidale. Considerando il coefficiente di attività del soluto adsorbito si ricava l'equazione di Frumkin (vedere in seguito). Se si considerano gli altri coefficienti di attività si possono ricavare altre curve di adsorbimento

5.3.3 Il modello Termodinamico

Si applicano i concetti della termodinamica partendo dal potenziale chimico. All'equilibrio il potenziale chimico della sostanza adsorbita e della sostanza adsorbente sono uguali:

$$\mu = \mu_s = \mu_b \quad (5.3.3.1)$$

dove i pedici s e b hanno, rispettivamente, il significato di superficie e di bulk. L'espressione del potenziale chimico è:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) \quad (5.3.3.2)$$

$$a = f_c \quad (5.3.3.3)$$

dove a rappresenta l'attività, c la concentrazione ed f il coefficiente di attività del soluto.

5.4 Rigidità dielettrica

L'esperienza mostra che se si aumenta al di là di un certo limite la differenza di potenziale esistente tra due conduttori tra loro isolati, si produce una scarica elettrica, cioè un rapido passaggio di carica elettrica da un corpo all'altro. Si dice che si è superata la rigidità dielettrica dell'isolante. Il fenomeno della scarica elettrica è molto complesso ed il valore della d.d.p. (differenza di potenziale) critica alla quale esso si produce dipende da vari fattori, tra cui principalmente, la forma degli elettrodi e la natura del dielettrico interposto. Per distribuzioni di campo uniformi come quella esistente nella regione centrale compresa tra le armature di un condensatore piano la d.d.p. critica è abbastanza ben definita. Oltre ai dielettrici solidi, liquidi e gassosi, il vuoto è di importanza fondamentale in molte applicazioni. Il vuoto è ovviamente il tipo ideale di dielettrico poiché presenta una rigidità dielettrica infinita, e non ha perdite se sottoposto a campi variabili. Bisogna tuttavia tener presente che al vuoto vengono sempre associati degli elettrodi i quali, se sottoposti a campi sufficientemente intensi o ad elevate temperature, emettono cariche elettriche. In tal caso quindi il vuoto perde le sue caratteristiche di isolante ideale.

Tra i gas, l'aria è il dielettrico che più comunemente si incontra. L'aria come del resto qualunque altro gas, è in condizioni normali leggermente ionizzata da agenti esterni quali i raggi cosmici, i raggi gamma provenienti dall'interno della terra. Tale lieve ionizzazione è dovuta all'equilibrio che si stabilisce tra gli ioni che si producono nell'unità di tempo e di volume per effetto degli agenti ionizzanti ed il processo naturale degli ioni stessi. Se si applica mediante due elettrodi piani un campo elettrico uniforme al gas in questione, gli ioni positivi vengono accelerati verso l'elettrodo negativo e quelli negativi (elettroni) vengono accelerati verso l'elettrodo positivo. Una debole corrente dell'ordine di 10^{-22} A/m² attraverserà il gas. Tale corrente fintanto che il campo elettrico non ha raggiunto valori sufficientemente elevati, risulta praticamente indipendente dal campo stesso. Aumentando il campo elettrico al di là di un certo valore, tale corrente aumenta dapprima lentamente poi più rapidamente finché, raggiunto il valore critico, si produce la scarica.

Il fulmine è un esempio della rottura della rigidità dielettrica dell'atmosfera; I due corpi carichi sono costituiti di norma dalla nube e dalla superficie terrestre.

Il fenomeno della scarica nei gas è molto complicato e qui basterà rammentare che per elettrodi piani e paralleli vale la legge di Paschen, la quale afferma che la tensione critica alla quale si verifica la scarica dipende unicamente dal prodotto della pressione del gas per la distanza tra gli elettrodi. Raddoppiando quindi la pressione e dimezzando la distanza fra gli elettrodi, la tensione critica rimane invariata.

Nei dielettrici liquidi e solidi il meccanismo della scarica è ancora più complesso che nei gas. I dielettrici solidi pur possedendo rigidità dielettriche molto elevate hanno l'inconveniente rispetto ai gas e ai liquidi di venir resi inutilizzabili una volta che si sia verificata accidentalmente una scarica.

Il dielettrico solido, infatti, una volta perforato non si ricostituisce automaticamente come avviene per i gas e per i liquidi e deve essere quindi sostituito integralmente. Uno degli scopi dello studio dei campi elettrostatici è quello di progettare strutture capaci di sopportare assegnati valori di differenza di potenziale applicati. Basterà assicurare che in nessun punto della struttura in esame il campo elettrico superi i valori critici.

5.5 Accoppiamento Capacitivo

Come già accennato l'accoppiamento capacitivo consiste nel fenomeno fisico secondo il quale è possibile il trasferimento di energia elettrica tra due conduttori nonostante la presenza di un isolante tra i conduttori stessi.

Più in generale si ha accoppiamento capacitivo ogni qualvolta c'è una capacità parassita tra due conduttori e perciò si ha un accoppiamento del campo elettrico, la cui variazione induce una corrente nel circuito disturbato.

Schematizziamo una tipica situazione di disturbo come in Fig. 27: consideriamo un primo cavo che porta un segnale di disturbo, ed un secondo cavo, che costituisce il circuito disturbato. Ogni cavo presenta una capacità parassita verso massa, C_{1G} e C_{2G} , oltre a una capacità mutua fra i cavi, C_{12} . L'effetto del disturbo è quello di far scorrere una corrente nel circuito 2, indipendentemente dal fatto che il generatore V_2 sia acceso o spento.

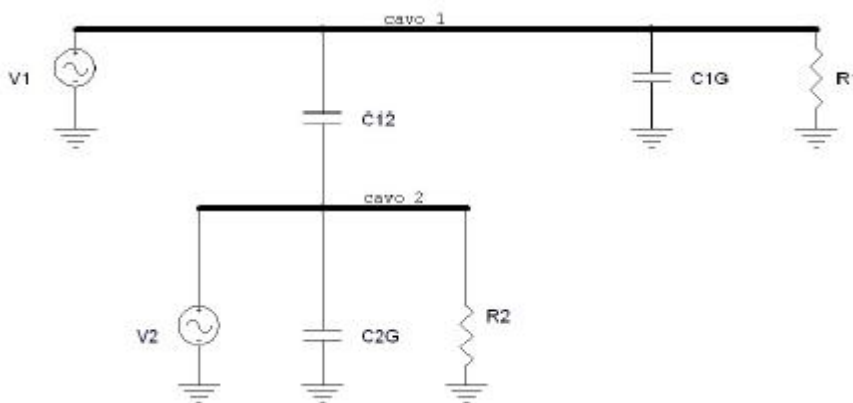


Figura 27: Accoppiamento capacitivo tra due conduttori

La tensione di disturbo ai capi del resistore R_2 dipende tensione V_1 ripartita attraverso i condensatori C_{12} e C_{2G} secondo la configurazione circuitale riportata in Fig. 28. La tensione di disturbo presente sul carico R_2 , dovuta a V_1 , si ottiene direttamente dal partitore di impedenze:

$$V_{\text{disturbo}} = V_1 \frac{j\omega R_2 C_{12}}{1 + j\omega R_2 C_{\text{eq}}} \quad (5.5.1)$$

dove $C_{\text{eq}} = C_{2G} + C_{12}$ (5.5.2)

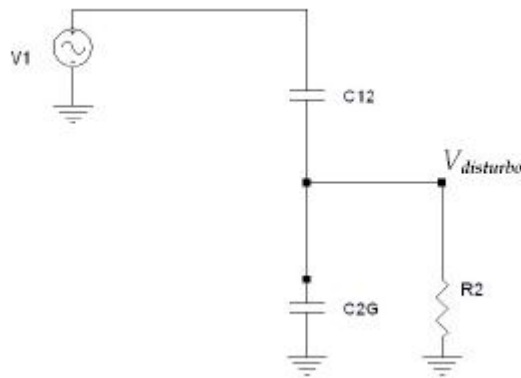


Figura 28: Equivalente elettrico di un accoppiamento capacitivo tra due conduttori

Il trasferimento è perciò quello tipico di un filtro passa-alto (detto cross-talk capacitivo). Per basse frequenze inferiori alla frequenza di corner:

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_2 C_{2G}} \quad (5.5.3)$$

Il disturbo cresce linearmente con la frequenza fino a raggiungere il valore limite di “alta frequenza”

$$V_{disturbo} = V_1 \frac{C_{12}}{C_{2G} C_{12}} \quad (5.5.4)$$

Si noti come l’interferenza dipende dal valore della tensione \$V_1\$ indipendentemente dal fatto che questa generi o meno corrente nel circuito 1, infatti è una tipologia di disturbo generata da tensioni variabili, non da correnti.

Ovviamente l’entità del disturbo decresce al diminuire della capacità di accoppiamento tra i fili \$C_{12}\$, e quindi si può ridurre aumentando la distanza tra i cavi o variando la geometria del sistema. Una ulteriore soluzione per minimizzare il disturbo può essere quella di aumentare \$C_{2G}\$; ma questa scelta implica una diminuzione della banda del circuito 2, pertanto spesso non è una via praticabile. La schermatura è un ottimo metodo per abbattere questa tipologia di disturbi. Si può notare inoltre che l’accoppiamento capacitivo induce un disturbo di corrente, per cui è particolarmente dannoso per circuiti ad alta impedenza (grandi valori di \$R_2\$, ad esempio l’ingresso di un amplificatore di tensione), mentre può essere spesso importante per circuiti a bassa impedenza (ad esempio adattati a 50Ω). Per valutare l’entità di questo tipo di disturbi consideriamo due fili paralleli. La capacità mutua per unità di lunghezza \$l\$, tra due conduttori a sezione circolare di raggio \$r\$ posti a distanza \$d\$, vale

$$\frac{C_{12}}{l} = \frac{2\pi\epsilon}{\operatorname{arcosh}\left(\frac{(2d^2) - 2r^2}{2r^2}\right)} \quad (5.5.5)$$

Ad esempio, consideriamo due fili di sezione 1 mm, con rivestimento di 1 mm, posti a contatto (per cui $d = 3$ mm). La plastica del rivestimento può avere costante dielettrica relativa ϵ_r variabile da 2 (Teflon) fino a 8, in questo caso consideriamo un valore tipico pari a 4. Ricordando che la costante dielettrica del vuoto vale $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, otteniamo un valore di mutua capacità $C_{12} = 102$ pF/m. Come regola empirica, l'ordine di grandezza della capacità di un cavo vale all'incirca 100 pF/m (sia coassiale che a doppino intrecciato). Questo implica anche che quando si connette un cavo a un circuito per effettuare delle misure, bisogna tenere in conto l'effetto di carico del cavo stesso, che aggiunge una capacità in parallelo al misurando, falsando a volte i risultati della misura. Valutiamo ora l'entità del disturbo per accoppiamento capacitivo in un caso di esempio. Consideriamo due circuiti come in Fig. 28: un circuito che genera una tensione V_d ampia 1 V alla frequenza di 10 MHz, che disturba la misura di V_s , effettuata tramite un oscilloscopio ($R_{in} = 1$ M Ω , $C_{in} = 20$ pF). I fili dei due circuiti, di sezione 1 mm, si affacciano per una lunghezza $l = 30$ cm, ad una distanza $d = 5$ mm (per semplicità consideriamo solo aria tra i due fili). L'impedenza di uscita del generatore V_s è pari a 50Ω e, in parallelo con R_{in} , costituisce l'impedenza R_2 di figura 4.

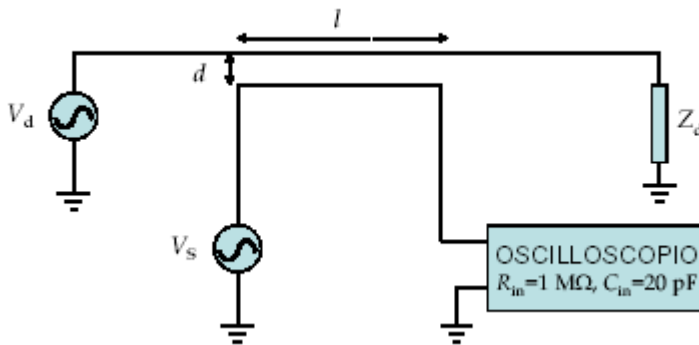


Figura 28: Esempio di accoppiamento capacitivo

La capacità mutua in questo caso vale $C_{12} = 3.6$ pF. L'ampiezza del disturbo, letta dall'oscilloscopio, è data da

$$V_{\text{disturbo}} = V_d \frac{j\omega R_2 C_{12}}{1 + j\omega R_2 (C_{12} + C_{in})} \approx 11.3 \text{ mV} \quad (5.5.6)$$

In questo caso specifico la frequenza di corner vale:

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_2 C_{\text{eq}}} = 135 \text{ MHz} \quad (5.5.7)$$

Per cui per segnali a frequenze superiori al centinaio di MHz l'accoppiamento si comporta come un partitore capacitivo. Per ridurre questo disturbo è necessario allontanare i due fili: ad esempio per $d = 5$ cm il disturbo si dimezzerebbe. Ancora meglio sarebbe non lasciare i conduttori paralleli affacciati.

Le capacità parassite in un circuito, oltre ad accoppiare disturbi, possono causare anche instabilità. Un esempio molto comune è dato dalla capacità parassita tra le linee di alimentazione e gli ingressi di un amplificatore operazionale, che può indurre una reazione positiva, specialmente per amplificatori a larga banda.

Infatti, forti variazioni della corrente erogata dall'amplificatore possono indurre delle cadute di tensione sulle alimentazioni che, tramite l'accoppiamento capacitivo, si possono riflettere sull'ingresso dell'operazionale, causando una reazione positiva. Questo fenomeno è ancora più probabile quando si usano più amplificatori in cascata, in quanto i disturbi sulle alimentazioni dovuti agli stadi successivi si riflettono sul primo stadio, portando facilmente il guadagno d'anello della reazione a valori superiori a 1 e dunque innescando l'oscillazione. La soluzione più semplice a questo inconveniente (che spesso sembra inspiegabile e insormontabile per chi si affaccia per le prime volte all'elettronica realizzata) consiste nell'aggiungere delle capacità tra le alimentazioni (tipicamente 100 nF) e massa, il più vicino possibile agli integrati. In questo modo si abbassa l'impedenza delle alimentazioni alle alte frequenze, riducendo i segnali dovuti alle variazioni di corrente assorbita dagli integrati e quindi abbassando notevolmente il guadagno d'anello della reazione positiva con gli ingressi. In questo caso non si possono utilizzare capacità elettrolitiche, in quanto non hanno un buon comportamento capacitivo ad alta frequenza, indispensabile invece per questa applicazione. Una ulteriore soluzione consiste nel distanziare i fili di ingresso del segnale dalle linee di alimentazione, se possibile, in modo da diminuire l'accoppiamento. A questo proposito, in caso di piste di un PCB, può aiutare un piano di massa sottostante, che fa diminuire notevolmente le capacità mutue tra le piste, oppure una pista connessa a massa interposta tra le due.

5.6 La Corrente elettrica

La corrente elettrica è un qualsiasi flusso ordinato di carica elettrica, tipicamente attraverso un filo metallico o qualche altro materiale conduttore per un tempo prolungato. La corrente convenzionale venne definita inizialmente, nella storia dell'elettricità, come il flusso di carica positiva, anche se sappiamo, nel caso della conduzione metallica, che la corrente è causata dal flusso di elettroni con carica negativa nella direzione opposta. Nonostante ciò, l'originale definizione di corrente convenzionale resta valida. Il simbolo normalmente usato per la quantità di corrente (la quantità di carica che scorre nell'unità di tempo) è I , e l'unità di misura nel SI per l'intensità di corrente elettrica è l'ampere. Nei conduttori metallici, come i cavi elettrici, la corrente è causata da un flusso di elettroni (particelle a carica negativa), ma non è così nella maggior parte dei conduttori non metallici. La corrente elettrica negli elettroliti è data dal flusso di atomi e/o molecole elettricamente cariche (ioni), che possono essere sia negativi che positivi. Ad esempio, una cella elettrochimica può essere costruita con acqua salata (una soluzione di cloruro di sodio) su un lato della membrana, ed acqua pura dall'altra parte. La membrana fa passare gli ioni di sodio con carica positiva, ma non quelli di cloro con carica negativa, il risultato netto è una corrente. Le correnti elettriche nel plasma, sono flussi di elettroni, così come di ioni positivi e negativi. Nell'acqua ghiacciata e in alcuni solidi elettrolitici, la corrente è costituita da un flusso di protoni. Esistono anche casi in cui gli elettroni sono la carica che si muove, ma dove ha più senso pensare alla corrente come ai "buchi" positivi (gli spazi che dovrebbero avere un elettrone per rendere il conduttore neutro e vengono chiamati lacune) come quelli in movimento. Questo è il caso dei semiconduttori tipo-p. Sia che si tratti di un flusso di elettroni (quindi di cariche negative) o di ioni (cariche negative o positive) per convenzione la corrente è rappresentata come un flusso di cariche positive. Questa convenzione si deve a Benjamin Franklin. La corrente elettrica può essere misurata direttamente con un amperometro, ma questo metodo richiede l'interruzione del circuito, che talvolta può essere un inconveniente. La corrente può anche essere misurata senza interrompere il circuito, tramite il rilevamento del campo magnetico da essa generato.

Gli strumenti usati per questo comprendono: sensori a effetto Hall, morsetti e spire di Rogowski. Sappiamo che un conduttore si trova in equilibrio elettrico se il campo elettrico è nullo in ogni punto interno al conduttore, ossia il potenziale elettrico sia costante in ogni punto del conduttore. Chiaramente se vi è una differenza di potenziale fra due punti del conduttore allora vi è anche campo elettrico diverso da zero e quindi corrente elettrica. Questa differenza di potenziale viene chiamata forza elettromotrice ed è alla base del funzionamento dei circuiti elettrici ed elettromagnetici insieme alla Legge di Ohm e alle Leggi di Kirchhoff. Presa una sezione del conduttore attraverso la quale transita una quantità di carica elettrica ΔQ nell'intervallo di tempo Δt si ha un'intensità di corrente elettrica:

$$I = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{dQ}{dt} \quad (5.6.1)$$

L'intensità di corrente elettrica, pur avendo una intensità, una direzione e un verso, è una quantità scalare, perché si somma scalarmente, come mostra la legge dei nodi. Essa è collegata però ad una grandezza vettoriale che si chiama densità di corrente. La densità di corrente è la quantità di carica per unità di tempo che attraversa l'unità di superficie (per una sezione trasversale) siano allora N il numero dei portatori di carica per m^3 ognuno di essi di carica q che si muovono entro il conduttore con velocità v_d detta velocità di deriva; allora la carica che fluisce nell'unità di tempo attraverso una sezione A del conduttore:

$$I = \int_A Nq\vec{v}_d \cdot \vec{n}dA \quad (5.6.2)$$

dove \vec{n} è il versore normale alla superficie A . Si chiama allora vettore densità di corrente il vettore:

$$\vec{J} = Nq\vec{v}_d \quad (5.6.3)$$

Questo è un vettore che ha la stessa direzione e lo stesso verso della velocità di deriva dei portatori di carica che a sua volta ha direzione uguale e concorde al campo elettrico se la carica q è positiva e discorde se negativa. Dalla conservazione della carica deriva una proprietà fondamentale della densità di carica. Utilizzando il teorema della divergenza sappiamo che:

$$\int_A \vec{J} \cdot \vec{n} dA = \Phi_A(\vec{J}) = \int_\tau \vec{\nabla} \cdot \vec{J} d\tau \quad (5.6.4)$$

dove τ è il volume del conduttore. La carica che fluisce attraverso la superficie A è la stessa quantità di carica che fluisce attraverso il volume τ nello stesso tempo:

$$I = -\frac{\partial}{\partial t} \int_\tau \rho d\tau \quad (5.6.5)$$

dove la derivata parziale è necessaria poiché la corrente può variare anche per superficie. ρ è la densità di carica volumetrica. Dal confronto di questa equazione con l'integrale della divergenza abbiamo l'equazione di continuità:

$$\int_\tau \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\tau = 0 \quad (5.6.6)$$

ovvero

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (5.6.7)$$

Nel caso stazionario la carica si conserva nel tempo $\rho(t) = \text{cost}$ per cui:

Nel caso stazionario la carica si conserva nel tempo $\rho(t) = \text{cost}$ per cui:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (5.6.8)$$

Ne segue che:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (5.6.9)$$

cioè ci si trova in regime stazionario di modo che il campo vettoriale prodotto dal vettore densità di corrente è solenoidale. Ciò ci dice anche che il flusso della densità di corrente è costante e quindi la corrente elettrica attraverso una qualunque sezione del conduttore è sempre la stessa, indipendentemente dalla sezione considerata. Questo fatto va sotto il nome di primo dei Principi di Kirchhoff. Nella definizione di densità di corrente ci si trova di fronte ad una velocità dei portatori di carica. Questa velocità non è la velocità propria degli elettroni o dei portatori di carica positiva (ioni o altro). La velocità di agitazione termica delle particelle entro un conduttore o un gas è dovuta all'agitazione termica e ubbidisce alle distribuzioni statistiche e al principio di equipartizione dell'energia ed è dell'ordine di 105m / s. In effetti si può facilmente stimare:

$$\frac{1}{2} m_e \bar{v}_t^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.6.10)$$

dove $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ è la massa di un elettrone, $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ è la costante di Boltzmann e $T = 300 \text{ K}$ è la temperatura ambiente assoluta. Risulta:

$$\bar{v}_t = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ m/s} \quad (5.6.11)$$

Oltre a questo moto casuale, perché ci sia un flusso di carica, i portatori di carica devono muoversi di un'uguale velocità di deriva o di trascinamento. Gli elettroni di conduzione sono i portatori di carica nei metalli e seguono percorsi irregolari, saltando da un atomo all'altro, ma muovendosi nel complesso nella direzione del campo elettrico. La loro velocità di deriva è circa dell'ordine di 10^{-5} m/s cioè frazioni di millimetro al secondo. Possiamo stimare questa velocità usando l'energia:

$$\langle v_d \rangle = \frac{qE}{m_e} \cdot \langle t \rangle \simeq 10^{-3,-4} \text{ m/s} \quad (5.6.12)$$

dove $\langle t \rangle$ è il tempo medio del cammino libero medio tra gli urti di due elettroni.

La velocità di deriva si può anche calcolare secondo l'equazione:

$$I = nAvQ \quad (5.6.13)$$

dove

I è l'intensità di corrente

n è il numero di portatori di carica per unità di volume

A è l'area della sezione del conduttore

v è la velocità di deriva, e

Q è la carica di ciascun portatore di carica.

Le correnti elettriche nei solidi tipicamente fluiscono molto lentamente. Per esempio, in un cavo di rame di sezione pari a $0,5 \text{ mm}^2$, con una corrente di 5 A , la velocità di deriva è nell'ordine del millimetro al secondo. Invece, in un tubo catodico, quasi vuoto, gli elettroni si muovono su linee quasi rette a circa un decimo della velocità della luce. Questa bassa velocità non impedisce ai segnali elettrici di trasmettersi a velocità dell'ordine della velocità della luce, poiché quello che si propaga non è la carica elettrica, ma il campo elettrico attraverso il conduttore. Questa ultima considerazione ci permette di vedere che il vettore densità di carica è proporzionale al campo elettrico, infatti:

$$\vec{J} = nq\vec{v}_d = n \frac{q^2 \vec{E}}{2m_e} \frac{l_m}{v_t} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (5.6.14)$$

dove $l_m = 10^{-8} \text{ m}$ è il cammino libero medio degli elettroni e v_t è la velocità di agitazione termica degli elettroni. In questo modo $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ dove σ è la conduttività elettrica ed è il fattore di proporzionalità. La soglia di percezione della corrente elettrica nell'uomo è circa di $0,5 \text{ mA}$ in c.a. (corrente alternata) a frequenza industriale ($f = 50\div 60 \text{ Hz}$) e di 2 mA in c.c. (corrente continua), inoltre si deve tenere conto che l'effetto di una determinata corrente elettrica varia non solo per l'intensità, ma anche per la durata della percorrenza.

Si noti che la tensione non è rilevante negli effetti sull'uomo, ma occorre una tensione minima per essere attraversati dalla corrente, quindi sotto i 50 V circa non si corrono rischi, ma al di sopra è ininfluente la tensione, gli effetti dipendono solo dall'intensità. Con intensità maggiori a quelle specificate si producono nel corpo umano i seguenti effetti:

- Tetanizzazione muscolare: i muscoli sottoposti ad una corrente alternata, subiscono una sequenza di stimoli elettrici; non riuscendo a contrarsi e rilassarsi con la frequenza della corrente, i muscoli restano contratti permanentemente. Tale circostanza è particolarmente grave quando un oggetto in tensione viene impugnato volontariamente, poiché la tetanizzazione paralizza i muscoli impedendone il rilascio; la massima corrente per la quale si riesce a lasciare la presa viene chiamata corrente di rilascio e si aggira sui 10÷30 mA a f.i. (frequenza industriale). La contrazione muscolare smette quando finisce anche il passaggio della corrente.
- Blocco respiratorio: tetanizzazione dei muscoli respiratori quando il contatto interessa la regione toracico-polmonare. Comporta ipossia quindi danni al cervello dopo pochi minuti.
- Fibrillazione ventricolare: una corrente alternata sufficientemente elevata (> 50 mA) che interessa la regione toracica può provocare la perdita di coordinamento dei muscoli cardiaci, così il cuore non riesce più a pompare sangue causando ipossia e danni al cervello.
- Arresto cardiaco.
- Ustioni: dovuta ad elevati densità di corrente tra cute e conduttore in tensione, per effetto Joule, provoca elevate temperature per brevi periodi capaci di provocare gravi ustioni.

1. Limiti di corrente:

Si definisce soglia media di pericolosità:

$$I_p = I_0 + \frac{Q}{\Delta t} \quad (5.6.15)$$

dove con I_p : corrente pericolosa e Δt : tempo di permanenza; questa individua il limite al di sotto del quale la corrente è percepibile ma non pericolosa; al di sopra di esso la corrente deve considerarsi potenzialmente pericolosa.

I parametri dell'equazione si possono assumere, a frequenza industriale:

$$I_0 = 10 \div 30 \text{ mA} \quad Q = 10 \text{ mAs} \quad (5.6.16)$$

2. Limiti di tensione:

Il corpo umano presenta prevalentemente un comportamento resistivo: la tensione $U_p = R_u \cdot I_p$ che corrisponde alla corrente pericolosa è di difficile definizione perché la resistenza del corpo R_u può variare in un campo molto ampio, dipendendo da molteplici fattori quali i punti di contatto, l'estensione del contatto, la pressione, lo spessore della pelle e il suo grado di umidità. Si assume $R_u > 2000\Omega$, per questo motivo non vengono ritenute pericolose tensioni sinusoidali con valore efficace $U < 50V$ e tensioni continue con $U < 120V$, applicate per un tempo illimitato.

Una persona può venire a contatto con parti in tensione e quindi subire gli effetti del passaggio di corrente mediante contatto diretto oppure contatto indiretto. Quindi per evitare ciò si deve attuare delle contromisure imposte dalla norma vigente (norme CEI).

La protezione contro i contatti diretti si attuano prevenendo i contatti accidentali con le parti in tensione:

- isolamento delle parti attive con materiale isolante non removibile,
- involucri o barriere tali da impedire ogni contatto con le parti in tensione,
- ostacoli o distanziatori,
- interruttori differenziali ad alta sensibilità, con correnti differenziali di soglia di $I_s \leq 30 \text{ mA}$

La protezione contro i contatti indiretti si realizza nei seguenti modi:

- Messa a terra delle masse,
- Interruzione automatica dell'alimentazione tramite interruttori automatici,
- Doppio isolamento delle apparecchiature
- Separazione elettrica

Valori di corrente	Definizione	Effetti
1-3 mA	SOGLIA DI PERCEZIONE	Non si hanno rischi o pericoli per la salute.
3-10 mA	ELETTRIFICAZIONE	Produce una sensazione di formicolio più o meno forte e può provocare movimenti riflessi.
10 mA	TETANIZZAZIONE	Si hanno contrazioni muscolari. Se la parte in tensione è stata afferrata con la mano si può avere paralisi dei muscoli, rendendo difficile il distacco.
25 mA	DIFFICOLTÀ RESPIRATORIE	Si hanno a causa della contrazione di muscoli addetti alla respirazione e del passaggio di corrente per i centri nervosi che sovrintendono alla funzione respiratoria.
25-30 mA	ASFISSIA	La tetanizzazione dei muscoli della respirazione può essere tale da provocare la morte per asfissia.
60-75 mA	FIBRILLAZIONE	Se la corrente attraversa il cuore può alterarne il regolare funzionamento, provocando una contrazione irregolare e disordinata delle fibre cardiache che può portare alla morte.

6. Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato lo studio relativo alla prevenzione delle ustioni in chirurgia laparoscopica a seguito di ustioni accidentali, impreviste e pertanto fuori dal normale controllo del chirurgo in particolare è noto che le lesioni che possono verificarsi in chirurgia sono:

A) Lesione parziale in cui è possibile la guarigione salvo possibili aderenze o peritonite a distanza di tempo

B) A Tutto spessore, anche in questo caso è possibile la guarigione o la formazione di escara con caduta e guarigione oppure caduta e perforazione a distanza di tempo.

C) Se la lesione interessa un vaso si ha il sanguinamento.

Sono state esaminate diverse ipotesi e come primo passo è stato valutato l'isolamento elettrico tramite misura diretta della guaina responsabile di alcune ustioni.

Le misure sono state effettuate tramite appositi multimetri che però non hanno evidenziato perdite di corrente, pertanto l'attenzione è stata focalizzata su due aspetti, uno chimico riguardante il fenomeno di diffusione di corrente sulla superficie della guaina tramite liquidi biologici, l'altro di natura fisica consistente nell'effetto capacitivo, cioè nel trasferimento di energia elettrica tra due conduttori nonostante la presenza di un isolante e ciò è reso possibile dall'accumulo di carica elettrica sull'isolante che superato un certo valore (Rigidità dielettrica del materiale) comporta una conduzione di elettricità, pertanto se il campo elettrico supera tale valore, gli atomi o le molecole del materiale subiscono un processo di ionizzazione a valanga, che provoca un arco elettrico attraverso il materiale.

Lo studio che ha portato all'utilizzo di un filtro in grado di contrastare contemporaneamente questi due effetti è stato piuttosto lungo, inizialmente è stata formulata l'ipotesi della possibile presenza di lesioni microscopiche sulla guaina, non visibili ad occhio nudo e pertanto sono stati implementati come primo passo algoritmi matematici basati su operatori morfologici in grado di fornire particolari microscopici sullo stato della guaina ma le verifiche effettuate tramite l'infrarosso scelto perché consente un esame rapido non invasivo e non distruttivo sulle eventuali lesioni in corrispondenza delle quali, sullo schermo della termo camera si rilevano variazioni di colore. In particolare l'energia termica o infrarossa consiste in luce la cui lunghezza d'onda risulta troppo grande per essere individuata dall'occhio umano, si tratta della porzione dello spettro elettromagnetico che viene percepita come calore. A differenza della luce visibile, nel campo dell'infrarosso, tutti gli elementi con temperatura ad di sopra dello zero assoluto emettono calore. Questo esame però non ha confermato quanto ipotizzato con gli algoritmi matematici evidenziando inoltre un buon isolamento della guaina analizzata.

Accertata l'assenza di dispersione elettrica, l'attenzione è stata allora focalizzata sui fenomeni chimico fisici riguardanti la conduzione elettrica in soluzioni contenenti ioni come ad esempio il sangue e sul materiale plastico di cui è costituita la guaina.

Le misure di resistenza elettrica hanno messo in evidenza una, seppur bassa, conduzione elettrica del sangue che entrando in contatto con la punta elettrificata dello strumento e diffondendo per contatto con parte della guaina consente un trasferimento non desiderato di energia elettrica in siti limitrofi, soltanto a questo punto della ricerca è stata compresa la necessità di utilizzare una copertura per il ferro chirurgico non solo isolante ma anche adsorbente cioè in grado di indurre una separazione ionica all'interfase liquido-solido. Per quanto riguarda la scelta del materiale, sono state analizzate attentamente varie alternative, inizialmente sono state analizzati i materiali ceramici in quanto la recente creazione di materiali ceramici speciali ha permesso l'estensione di questa classe di materiali che un tempo erano confinati a siderurgia, metallurgia, ecc. a nuovi settori quali quello medico dove hanno rimpiazzato i materiali tradizionali. I materiali ceramici sono i più biocompatibili tra tutti i materiali impiantabili, possiedono ottime proprietà meccaniche e biochimiche come l'inerzia chimica verso i fluidi biologici, l'alta resistenza alla compressione e il ridotto coefficiente di attrito. Tuttavia l'eccessiva rigidità ha suggerito di indirizzare la ricerca del materiale verso i polimeri tra cui il polimetilmetacrilato (PMMA o plexiglass) che rappresenta una

possibile soluzione ma quello che risponde meglio allo studio in questione è il PTFE (teflon) che oltre ad avere le richieste caratteristiche adsorbenti presenta anche un valore di rigidità dielettrica piuttosto elevato (65 kV/mm) ed quindi è improbabile che possa produrre una scarica una costante dielettrica, cioè la capacità che ha un materiale isolante di immagazzinare energia, molto bassa (2.0). Le caratteristiche di questo materiale e delle sue forme espanse (gore-tex) consentono di contrastare l'effetto capacitivo in modo molto efficace nonché di ridurre notevolmente la conduzione elettrica dei liquidi biologici con i quali entra in contatto in quanto adsorbente. La ricerca ha condotto al deposito di una domanda di brevetto per invenzione industriale riportata integralmente nell'appendice 2.

Bibliografia

- 1) *Laparoscopic electro-surgical injuries: survey results and their implications.*
Surg Laparosc Endosc. 1995 Aug;5(4):311-7.
Tucker RD
- 2) *Cause and prevention of electro-surgical injuries in laparoscopy*
J Am Coll Surg. 1994 Aug;179(2):161-70. Review. Nduka CC, Super PA, Monson JR, Darzi AW.
- 3) *Unipolar electro-surgery in operative laparoscopy. Capacitance as a potential source of injury.*
J Reprod Med. 1995 Aug;40(8):549-52. Grosskinsky CM, Hulka JF.
- 4) *Flame burns during laparoscopic cholecystectomy: a hidden danger of diathermy?*
Int J Surg. 2007 Jun; 5(3):210-2. Epub 2006 Vijayaraghavan R, Chandrashekar R.
- 5) *Safety technologies for laparoscopic monopolar electro-surgery; devices for managing burn risks.*
Health Devices. 2005 Aug; 34(8):259-72. ECRI
- 6) *Conservative management of electrical burn injury of ureter secondary to laparoscopy.*
Urology. 1986 Jan; 27(1):60-2. Winslow PH, Kreger R, Ebbesson B, Oster E.
- 7) *How Safe is High-power ultrasonic dissection?*
Annals of surgery Vol 237 No 2 186-191
Tarek A. Eman, MB BCH, MCh and Alfred Cuschieri, Md, ChM, FRSE, FRCS
Complications and Recommended Practices for Electro-surgery in Laparoscopy (Review)
Ming-Ping Wu, MD, Tainan, Taiwan, Chau-Su Ou, MD, MPH, Seattle, Washington, Shwu-Ling Chen, MD,
Ernest Y.T. Yen, MD PhD, Tainan, Taiwan, Ron Rowbotham, Ms, Seattle, Washington
- 8) *Flame burns: a forgotten danger of diathermy?*
J.B. Webb S. Balaratnam A.J. Park
Surg J R Coll Surg Edinb Irel. 1 April 2003, 111-113
- 9) *Small bowel perforation from a thermal burn caused by contact with the end of a laparoscope during ovarian cystectomy*
Masayuki Ito, Tasuku Harada, Nobuhiro Yamauchi, Toshiyuki Tsudo, Masayoshi Mitzuta and NaoKI Terakawa
J. Obstet Gynaecol Res Vol 32 No 4: 4343-436 August 2006
- 10) *Active electrode monitoring*
How to prevent unintentional thermal injury associated with monopolar electro-surgery at laparoscopy
T.G. Vancaillie
Surgical Endoscopy 1998 12:1009-1012
- 11) *Gastrointestinal injuries during gynaecological laparoscopy*
Charles Chapron, Fabrice Pierre, Yahia Harchaoui, Sylvie Lacroix, Sandrine Béguin, Dennis Querleu, Jacques Lansac and Jean-Bernard Dubuisson
Human Reproduction vol 14 no 2 pp 333-337, 1999
- 12) *Port site electro-surgery (diathermy) burns during surgical laparoscopy*
P.D. Willson, J.D. van der Walt, D. Moxon, J. Roger
Surg Endoscopy (1997) 11: 653-654
- 13) *Laparoscopic bowel injury in an animal model*
A.El-Hakim, J.P. A.Aldana, K.Reddy, P.Singhal, B.R.Lee
Surgical Endoscopy (2005) 19: 484-487

- 14) *Laparoscopy Today*
 Chapter 3: *Safe Use of Monopolar Electrosurgical devices during Minimally Invasive Surgery*
 C.Randle Voyles, MD,MS,Robert D. Tucker Phd,MD
- 15) *Protecting patients from Laparoscopic Burns*
 Vanigie Tennis,RN,CNOR,CMSLO
Outpatient surgery Magazine, August 2004
- 16) *Electrophysical proprieties of elecrosurgery and capacitative induced current*
 G.Vilos,K.Latendresse,BS,Gan
The American Journal of surgery may 2001
- 17) "Laparoscopic Cryptorchidectomy using electrosurgical Instrument in Standing horses"
 M.HANRATH, D.RODGERSON (Veterinary surgery)
- 18) *Complications and Recommanded practices for electrosurgery in Laparoscopy (Review)*
 M-P.Wu, S-L Chen,E.Y.T.Yen, R.Rowbotham
The American journal of Surgery volume 179 january 2000.
- 19) *Minimizing patient risk during laparoscopic electrosurgery*
 G.J.Harrell, D.R.Kopps
Home Study ARON journal Program June 1998 Vol. 67, No 6
- 20) *Endoscopic electrode safety (Literature Review)*
 K.Hausner
- 21) *Energy sources in Laparoscopy and their optimal use*
 Rajeev Sinha Chapter 4 pag 26-39.
- 22) *R.Marcon Elementi di Elettromagnetismo CISU editore 1991*
- 23) *G.Barzilai Fondamenti di elettromagnetismo Edizioni scientifiche SIDEREA*
- 24) *Laparoscopic bowel injuris: incidence and clinical presentation*
 Jay T. Bishoff, Mohamad E. Allaf, Wim Kirkels, Robert G. Moore, Louis R. Kavoussi
 And Fritz Schroder [The journal of urology vol 887-880, march 1999]
- 25) *Digital image Processing, Concept, algorithms and scientific applications*
 Bernd Jahne Springer-Verlag
- 26) *Biomateriali C.Di Bello, Patron Editore*

Appendice 1

-Potenza massima taglio puro: 380W su 100 ohm (La potenza erogata in fase di taglio dipende dai modelli ma è compresa tra 50W e 400W circa)
-Potenza massima coagulazione: 350 W su 100 ohm (La potenza erogata in fase di coagulazione dipende dai modelli ed è in media di circa 350W per il monopolare mentre decisamente più bassa intorno agli 80W per i bipolari)
-Frequenza di lavoro: 500 KHz (la maggior parte degli elettrobisturi funzionano in range di frequenze comprese tra 300 e 500 KHz circa)
-Tensione durante la funzione di taglio alla potenza erogata di 350W: 2100V -Tensione durante la funzione di coagulo(bipolare) alla potenza erogata di 50W: 250V (N.B. I valori di tensione vanno intesi come valori medi e possono variare leggermente secondo i modelli)
-Corrente erogata: Ordine del mA
-Condizioni di utilizzo: Tensione di Ingresso 220V +-10% alla frequenza di 50Hz Tensione di Ingresso 110V +-10% alla frequenza di 60Hz

Tabella 1 (Dati di targa dei comuni elettrobisturi)

<i>Materiale</i>	<i>Rigidità dielettrica [kV/mm]</i>	<i>Costante dielettrica</i>
Aria	3	1,006
Acqua	15	81,07
Olio minerale	7,5-16	2,2-2,5
Olio per trasformatori	12-17	2-2,5
Bachelite	10	5,5-8,5
Carta comune	6	2
Carta paraffinata	40-50	2,5-4
Gomma naturale	15-40	2,2-2,5
Mica	50-100	6-8
Polietilene	50	2,3
Politetrafluoroetilene(Teflon)	65	2.0-2.1
Porcellana	12-30	4-7
Vetro	25-100	6-8

Tabella 2: Valori di rigidità dielettrica e costante dielettrica di alcuni materiali

PROSPETTO MODULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

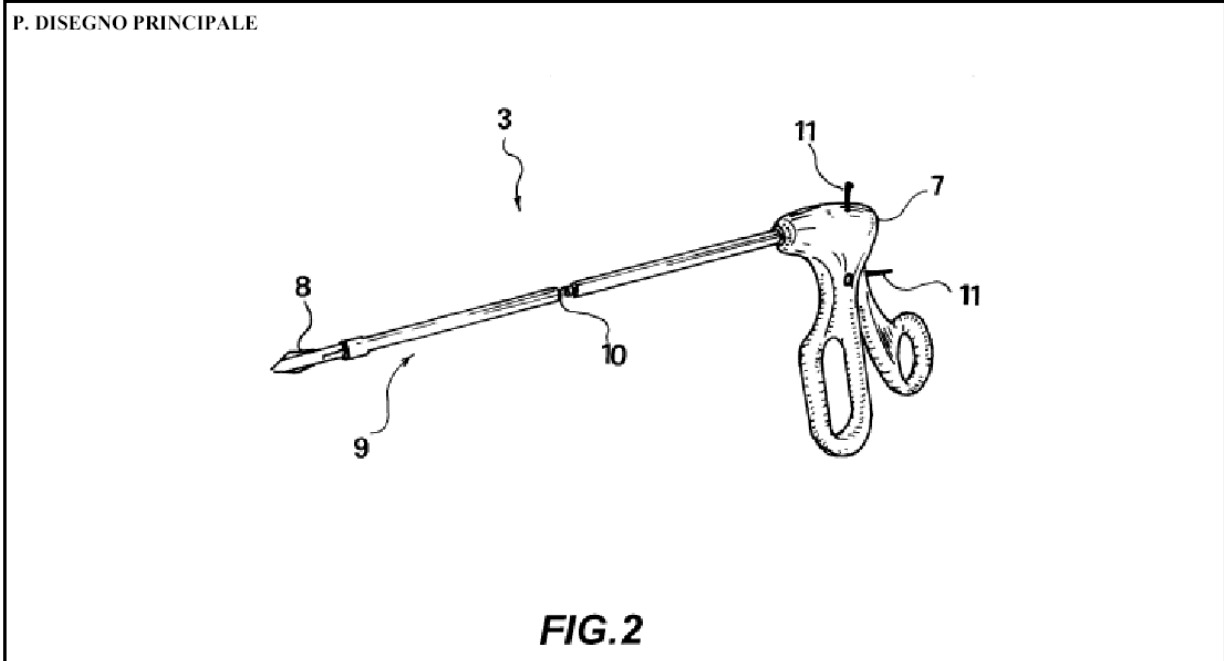
NUMERO DI DOMANDA:		DATA DI DEPOSITO:	11 aprile 2008
--------------------	--	-------------------	----------------

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO:
 - UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA TOR VERGATA - ROMA (ITALIA)

C. TITOLO
 Strumento chirurgico, in particolare per interventi in laparoscopia

E. CLASSE PROPOSTA	SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO

O. RIASSUNTO
 Uno strumento chirurgico (3), in particolare per interventi in laparoscopia, comprende, in corrispondenza della propria guaina di protezione (10), mezzi per indurre l'adsorbimento superficiale di ioni che permettono di ridurre significativamente le ustioni da dispersioni elettriche.



FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	Mario Leone (iscr. Albo n. 815BM) firma elettronica
-----------------------------	--

Descrizione per invenzione dal titolo:**Strumento chirurgico, in particolare per interventi in laparoscopia**

Titolare: UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA TORVERGATA

di nazionalità ITALIANA

con sede in ROMA (ITALIA)

Inventori designati:

Prof. Achille Lucio Gaspari

Dott. Nicola Di Lorenzo

Ing. Luca Iezzi

Domanda di deposito numero: RM2008A000195

Data di deposito: 11/04/2008

Descrizione

La presente invenzione ha come oggetto uno strumento chirurgico, in particolare per interventi in laparoscopia.

A titolo introduttivo e non limitativo, un'operazione in laparoscopia è descritta con riferimento alla figura 1, che illustra un intervento di tal tipo. La figura 2 illustra invece uno strumento chirurgico del tipo impiegato in laparoscopia.

La laparoscopia consiste sostanzialmente in una modalità di intervento chirurgico in cui non viene eseguita un'apertura a taglio per scoprire il campo operatorio, in particolare una laparotomia, ma vengono impiegati idonei mezzi illuminanti ed una videocamera 1, che è collegata ad un monitor 2, e sottili strumenti chirurgici 3, ad esempio pinze, forbici, elettrocoagulatori, suturatrici, porta-ago e così via che vengono

introdotti attraverso piccoli fori effettuati nella parete addominale.

Tale modalità richiede tipicamente l'introduzione nel cavo addominale di un gas inerte, solitamente anidride carbonica (CO₂), per rigonfiare l'addome in modo da creare uno spazio sufficiente per poter manovrare gli strumenti.

La videocamera 1 viene introdotta attraverso un'apposita incisione 4 in modo da permettere al chirurgo di osservare il campo operatorio attraverso detto monitor 2.

Vengono inoltre posizionati, attraverso la parete addominale, dispositivi detti trocar 5, che permettono di introdurre e di muovere la cannula 6 per l'immissione di gas, la videocamera 2, quest'ultima eventualmente integrata con la cannula 6, e detti strumenti chirurgici 3 i quali vengono comandati sotto controllo visivo.

Gli strumenti chirurgici 3 presentano un'estremità prossimale 7, che presenta mezzi per il comando ed il controllo dello strumento, ed un'estremità distale 8, che presenta invece il dispositivo chirurgico vero e proprio.

Uno strumento sempre impiegato è l'elettrocoagulatore con il quale si provoca un'emostasi mediante l'applicazione di calore ottenuto da un termo resistore disposto in corrispondenza dell'estremità distale 8, inserita nella cavità addominale.

Pertanto, tale dispositivo dovrà essere collegato attraverso appositi conduttori elettrici che sono inseriti nel corpo centrale 9 dello strumento 3, protetti da una guaina 10. Sull'estremità prossimale sono anche presenti i contatti elettrici 11 per l'alimentazione dello strumento 3.

Si intende comunque che questo è solo un esempio di strumento in

cui il corpo centrale è percorso da un conduttore di corrente.

L'esperienza d'uso ha mostrato la possibilità di infliggere ustioni in pazienti sottoposti ad interventi in laparoscopia.

Si è notato che tali ustioni, provocate dalla corrente elettrica, possono essere dovute a:

- coppia diretta, che si determina quando viene trasferita energia per mezzo di un contatto fisico tra due conduttori, questo effetto è generalmente imputato ad un errore del chirurgo;
- difetto di isolamento, imputabile ad un difetto dello strumento al di là del regolare controllo del chirurgo; e
- accoppiamento capacitivo, che è un meccanismo in base al quale la corrente elettrica indotta in un elettrodo produce una corrente nei pressi di conduttori vicini, nonostante la presenza di un isolamento intatto tra i due conduttori.

In particolare, il fenomeno dell'accoppiamento capacitivo avviene con tutti gli elettrobisturi monopolari ma fortunatamente le conseguenze negative sul paziente non sono sempre frequenti in quanto queste dipendono da quanta corrente viene trasferita e dalla sua intensità.

Si è potuto osservare che questo effetto aumenta con l'aumentare della tensione, infatti nella funzione di taglio, dove viene utilizzata una tensione più bassa rispetto alla funzione di coagulo, si ha un'incidenza di lesioni minore.

In tale ambito si colloca la presente invenzione, che ha per obiettivo la riduzione del rischio di ustioni dovute a fenomeni di dispersione elettrica durante interventi chirurgici eseguiti in laparoscopia.

Il problema tecnico sopra menzionato viene risolto da uno

strumento chirurgico come sopra specificato in cui, in corrispondenza di detta guaina, vengono previsti mezzi per indurre l'adsorbimento superficiale di ioni.

I suddetti mezzi per indurre l'adsorbimento superficiale di ioni comprendono, secondo un esempio di realizzazione della presente invenzione, l'utilizzo di una copertura sulla guaina, copertura realizzata in materiale adsorbente che permette, da un lato, l'addensamento di sostanza in corrispondenza della superficie di separazione tra le due fasi solida e liquida e, dall'altro, contrasta l'effetto capacitivo.

I fenomeni chimico-fisici coinvolti sono l'adsorbimento e l'incremento della rigidità dielettrica dovuta alla copertura in detto materiale, utilizzato rispetto ai materiali tradizionali.

Il principio chimico dell'adsorbimento è il fenomeno per cui, ponendo a contatto due fasi ad esempio solida e liquida, si ha l'addensamento di una sostanza presente in una fase sulla superficie di separazione fra le due fasi.

Per ciò che concerne la rigidità dielettrica, aumentando un campo elettrico tra due conduttori isolati oltre un certo limite, si ottiene ad un certo punto una scarica elettrica, evitabile solo aumentando fin dove possibile la rigidità dielettrica.

L'induzione dell'adsorbimento come sopra specificato ha la capacità di aumentare la rigidità dielettrica della guaina 10 a causa dell'accumulo ionico in corrispondenza della separazione tra le due fasi, che di fatto isola ciò che si trova all'interno della copertura in questione.

Per realizzare tale copertura è impiegabile un polimero purché anallergico, atossico e non biodegradabile in particolare con l'aumentare della temperatura che può essere provocato dal

passaggio di corrente.

Tra i polimeri adeguati a realizzare tale copertura, i polimeri preferiti sono il polimetilmetacrilato, comunemente chiamato plexiglass, che gode di buona inerzia chimica ed è sufficientemente adsorbente, e le poliolefine, che sono impiegate estensivamente nel campo dei biomateriali, nella fabbricazione di impianti ortopedici con superfici sottoposte a forti carichi, con una buona biocompatibilità, una notevole resistenza alle flessioni ripetute, un'ottima resistenza agli agenti chimici ambientali ed una buona permeabilità ai gas.

Tra le poliolefine, una soluzione preferita è rappresentata dal politetrafluoroetilene (PTFE o Teflon®).

Le caratteristiche principali del politetrafluoroetilene sono:

- c) la completa inerzia chimica, grazie alla quale esso non viene aggredito dalla quasi totalità dei composti chimici;
- d) la costante dielettrica molto bassa (ca. 2.0);
- e) le ottime qualità elettriche (circa 65 KV/mm di rigidità dielettrica);
- f) la completa insolubilità in acqua e in qualsiasi solvente organico;
- g) il costo relativamente basso (circa 90 €/Kg); e
- h) la sua accertata biocompatibilità.

Vantaggiosamente, può essere impiegata la struttura espansa del politetrafluoroetilene, nota con i marchi commerciali Impra®, Goretex®, Vitagraft®, che viene realizzata con un processo di stiramento ad alta temperatura che genera noduli di PTFE interconnessi con fibrille altamente orientate.

Il politetrafluoroetilene, in particolare nella sua versione espansa, è preferito anche per la sua composizione chimica formata

da atomi di fluoro e carbonio, che rendono particolarmente porosa la matrice e che sono in grado di adsorbire molecole e ioni presenti nei liquidi biologici.

Si intende che la presente invenzione riguarda in generale la riduzione dei rischi di ustioni dovuti sia a difetti di isolamento elettrico sia a fenomeni di trasporto ionico, sia all'effetto capacitivo, in tutti gli interventi chirurgici dove è necessario garantire un isolamento elettrico in un conduttore elettrico necessariamente immerso in o bagnato da liquidi organici.

Al sopra descritto strumento chirurgico un tecnico del ramo, allo scopo di soddisfare ulteriori e contingenti esigenze, potrà apportare numerose ulteriori modifiche e varianti, tutte peraltro comprese nell'ambito di protezione della presente invenzione, quale definito dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1. Strumento chirurgico (3), in particolare per interventi in laparoscopia, che comprende: un'estremità prossimale (7), che presenta mezzi per il comando ed il controllo dello strumento chirurgico (3); un'estremità prossimale (8), atta ad essere introdotta nel campo operatorio; ed un corpo centrale (9) che contiene conduttori elettrici protetti da una guaina (10), caratterizzato dal fatto di comprendere, in corrispondenza di detta guaina (10), mezzi per indurre l'adsorbimento superficiale di ioni.

2. Strumento chirurgico (3) secondo la rivendicazione 1, in cui i mezzi per indurre l'adsorbimento superficiale di ioni comprendono una copertura realizzata in materiale adsorbente.

3. Strumento chirurgico (3) secondo la rivendicazione 2, in cui detto materiale adsorbente è un materiale polimerico.

4. Strumento chirurgico (3) secondo la rivendicazione 3, in cui detto materiale adsorbente è selezionato in un gruppo che comprende polimetilmetacrilato e poliolefine.

5. Strumento chirurgico (3), secondo la rivendicazione 4, in cui detto materiale adsorbente è politetrafluoroetilene.

6. Strumento chirurgico (3) secondo la rivendicazione 5, in cui detta copertura è realizzata da una struttura espansa del politetrafluoroetilene.

p.p. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA TORVERGATA

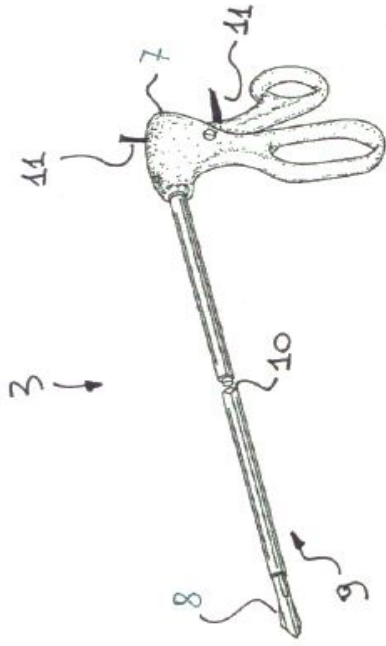


Fig. 2

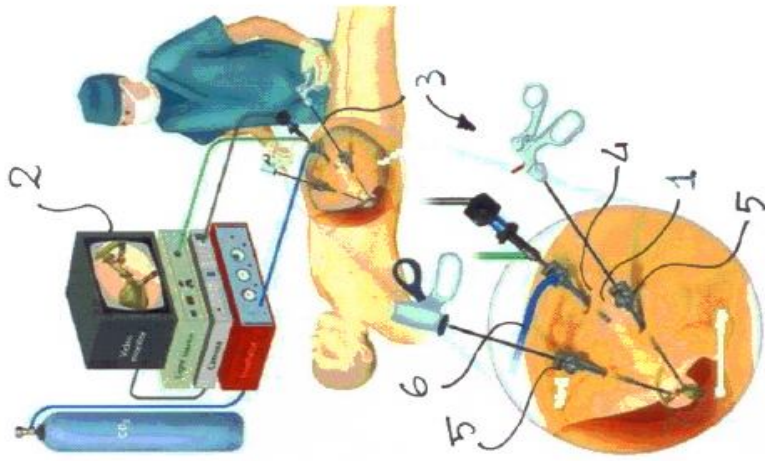


Fig. 1