Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

Development of coatings to dental implants applications

Peterson de M. Batista[1], Henrique R. P. Cardoso[2], Luciana M. Rodrigues[3], Roberto M. Schroeder[4], Alexandre F. Galio[5], Iduvirges Lourdes Müller[6]

Abstract

Titanium and its alloys are used for the manufacture of dental implants due to its excellent biocompatibility, corrosion and mechanics resistance. The implants coatings can carry bioactive properties and form a surrounding layer that fortifies and promotes its union with the bone. The coatings containing active agents can be soluble in presence of physiological flows or can be slowly bio-digestible. The sol-gel technology can be used to produce coatings that contain some specific properties. It is purpose on this work a superficial treatment of Ti alloys for dental implants that confers both a high value on the metal roughness and a sol-gel coating that increase the integration of implant/bone interface. The development of a sol-gel coating synthesized by silane route without the metal superficial roughness shift that it makes possible the incorporation of drugs were studied. Also, the electrochemical evaluation of the behaviour of this coating in different electrolytes were studied. It was observed that the coating promotes the protection against the corrosion of the metal, which recovers the metallic surface forming a net and partially is degraded in presence of electrolytes that simulate corporal fluids.

Resumo

O titânio e suas ligas são empregados para a fabricação de implantes odontológicos devido à sua excelente biocompatibilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão. Revestimentos de implantes podem possuir propriedades bio-ativas e formar uma camada circundante que fortalece e acelera sua união com o tecido ósseo. A tecnologia de fabricação de revestimentos por sol-gel produz depósitos implantáveis dos agentes ativos solúveis em presença de fluxos fisiológicos ou que podem ser lentamente bio-digeríveis. Este trabalho propõe um tratamento superficial para amostras de ligas de Ti para implantes dentários que confira ao metal uma rugosidade que promova uma adequada integração implante/tecido ósseo. O desenvolvimento de um revestimento a base de silanos sintetizado por sol-gel que não altere significativamente a rugosidade da matriz metálica e que possibilite a futura incorporação de fármacos foi realizado. A avaliação eletroquímica do comportamento deste revestimento em diferentes meios que simulam soluções corpóreas foi utilizada. Foi constatado que o revestimento promove a proteção contra a corrosão do metal formando uma rede que é parcialmente degradada em presença de eletrólitos que simulam os fluxos corpóreos.

1 Iniciação científica acadêmico de Engenharia Metalúrgica - UFRGS
2 Iniciação científica acadêmico de Engenharia Metalúrgica - UFRGS
3 Drª. Eng. Química – UFRGS
4 Dr, Eng. Metalúrgico - UFRGS
5 Dr. Eng. Metalúrgico – UFMT
6 ,Profª. Drª. Eng. Eletricista - UFRGS

Palavras-chave: revestimento, implantes dentários, ensaios de corrosão, sol-gel.

Introdução

O emprego do titânio e suas ligas para a fabricação de implantes odontológicos é devido à sua excelente biocompatibilidade, resistência mecânica e à corrosão. A utilização de revestimentos com propriedades bio-ativas pode formar uma camada circundante que fortalece e acelera sua união com o tecido ósseo. A tecnologia de fabricação de revestimentos por sol-gel pode ser utilizada para formação, em tais camadas, de depósitos dos agentes ativos empregados utilizando-se de materiais solúveis em fluxos fisiológicos ou bio-digeríveis. Estes revestimentos podem também proporcionar uma liberação sustentável e/ou controlada do agente ativo quando estão implantados no corpo humano. São considerados agentes ativos os que são capazes de proporcionar um efeito terapêutico, fisiológico e/ou farmacológico direto ou indireto no organismo humano após a implantação.

Implantes são usualmente submetidos a condições de trabalho agressivas, como corrosão, atrito e cargas mecânicas (estáticas e dinâmicas). Falhas prematuras dos implantes metálicos são influenciadas por vários fatores como a seleção do material, forma de fabricação, procedimento médico de implantação, complicações pós-operatórias e uso indevido pelos pacientes. [(1)]

O titânio é utilizado pelo seu baixo peso, resistência à corrosão (oxidação, degradação e abrasão) e biocompatibilidade. [(2-4)] Ele é o material mais utilizado para a confecção dos implantes osseointegrados devido a sua ótima aceitação biológica pelo osso. O alto grau de biocompatibilidade é atribuído, em parte, à camada estável de óxido de titânio que facilita a deposição e adesão da matriz extracelular na interface osso-implante. A biocompatibilidade leva em consideração a resposta biológica ao implante, a bio-adesão (osseointegração) e a resposta imunológica, como alergias, toxicidade, mutagênese ou carcinogênese dos tecidos. [(5)]

A capacidade de proteção do titânio e suas ligas é atribuída ao poder desses metais formarem uma película superficial de óxido que possui uma espessura de 20 a 40nm, a qual possui grande aderência, baixa porosidade e impede o contato com o oxigênio. Entretanto, uma heterogeneidade química da superfície do implante pode mudar a resistência à corrosão no meio fisiológico. [(7)]

O titânio apresenta passividade na maioria dos meios, incluindo soluções contendo cloretos e sulfatos, como os fluidos do corpo humano, sucos de fruta e água do mar. Quando um implante apresenta corrosão, os produtos que são liberados podem estimular a formação de barreiras de contato com os tecidos, reduzindo o fluxo sangüíneo e induzindo a proliferação de bactérias. Além disso, a corrosão pode estar acompanhada da produção de íons de hidrogênio e consumo de oxigênio. A redução local do pH ou da concentração de oxigênio pode aumentar a produção de bactérias. [(8)]

Espera-se que o aumento da área superficial do implante aumente o número de sítios para as células se ligarem facilitando o crescimento dos tecidos e aumentando a estabilidade mecânica. O nível de rugosidade deve ser controlado porque as células necessitam de pontos de ancoragem na superfície do implante para iniciar a proliferação e garantir a biofixação.

Se a superfície possui rugosidade muito menor que o tamanho das células, poderá ocorrer a ausência dos sítios de fixação. Por outro lado, se o implante possuir grande número

de picos ou vales, mas, estes possuem superfícies lisas, as células, igualmente, não poderão fixar-se. O tipo ou grau ideal de rugosidade para uma ótima performance no osso é ainda investigada, mas estudos confirmam que uma superfície com rugosidade ao redor de 1,5µm possui a melhor fixação no osso. [9,10]

Pode-se desejar que os materiais do implante possuam também propriedades bio-ativas e que formem uma camada circundante que fortalece a união do tecido com o implante. Para os depósitos implantáveis dos agentes ativos, podem ser empregados materiais que são solúveis em presença de fluxos fisiológicos ou podem ser lentamente bio-digeríveis, como a tecnologia de fabricação de sol-gel. O processo da tecnologia sol-gel é extensamente aplicado para formar diversos tipos de redes de armazenamento, principalmente armazenamento de inibidores de corrosão. [11-13]

O "sol" pode ser entendido como uma dispersão de partículas coloidais em um líquido, e o termo "gel" pode denominar uma rede interconectada, rígida de poros de dimensões nanométricas e das cadeias poliméricas de dimensão média tipicamente maior que 1µm. Um processo sol/gel pode compreender uma mistura de precursores, isto é, componentes formadores do sol/gel, para formar um "sol" e agregando futuros aditivos ou materiais, bem como da aplicação do "sol" sobre um substrato na forma de um revestimento gelatinoso. Por esse processo que as partículas coloidais podem unir-se para converterem-se em uma rede tridimensional porosa. A cura do "gel" aumenta a sua resistência e o transforma em um material sólido seco e/ou desidratado, assim a estabilização química da rede de poros e a densificação do material formam as características necessárias para produzir estruturas com as desejadas propriedades físicas.

A aplicação do revestimento bio-ativo pode ser conveniente para a produção de implantes odontológicos para o fornecimento de fármacos em sua superfície, ou ainda, enxertos de sintéticos. [14,15] Trabalhos descrevem como ocorre a liberação controlada de moléculas biologicamente ativas. A velocidade desta liberação pode ser controlada por meio da microporosidade do revestimento de sol-gel com variações no conteúdo de água, adição de ácido e tempo de secagem e cura. [15-17]

Estes revestimentos podem apresentar reações de corrosão da superfície quando estão expostos aos fluxos corpóreos ou podem ser completamente bio-erodíveis ou solúveis em presença de fluxos fisiológicos.

Experimental

Tratamento superficial das amostras metálicas:

As amostras de liga de Ti foram cortadas com área geométrica de $8cm^2$ a partir de uma chapa. O tratamento superficial estudado compreende os processos de lixamento, eletropolimento e ataque químico. A análise química elementar das amostras foi realizada por espectrometria de raios-x por energia dispersiva (EDS) em sonda acoplada à microscópio eletrônico de varredura Jeol 5800. A rugosidade das amostras foi determinada em cada etapa da sua preparação em rugosímetro Instrutherm RP 100.

Para a etapa do lixamento foram testadas as lixas de granulometria #220, 320, 600 e 2000. O eletropolimento foi realizado empregando-se uma de solução de 60% H_2SO_4 / 30%

HF (24%) / 10% Glicerina, sendo testados os parâmetros de tempo de permanência da amostra no banho, agitação da solução, densidade de corrente aplicada e temperatura do banho. E o ataque químico foi realizado submetendo-se a amostra a duas diferentes soluções consecutivamente, sendo elas: 1º) HF (24%) e 2º) 1:2 em volume de H_2SO_4 / HCl, sendo testados os valores de temperatura e tempo de permanência da amostra em cada banho. Os melhores parâmetros foram determinados pela resposta do valor de rugosidade obtida na superfície da amostra.

Síntese do Revestimento:

Para a preparação dos filmes híbridos foram utilizadas duas soluções. A primeira (sol 1) foi obtida pela mistura de isopropóxido de titânio (IV) em acetoacetato de etila e água acidificada com HNO_3 (pH = 1). Essa solução foi agitada mecanicamente por 90min à temperatura ambiente. A segunda solução (sol 2) foi obtida pela combinação de GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano), etanol e água acidificada com HNO_3 (pH = 1). Essa mistura sofreu agitação magnética por 1h à temperatura ambiente.

Enfim, sol 1 e sol 2 foram misturadas, agitada por 1h e deixada em repouso por mais 1h. Ao final desse tempo foi realizada a deposição do filme sobre as amostras metálicas tratadas pela técnica de "dip-coating" com velocidade de imersão e retirada de 50mm/min e tempo de permanência na solução de 1min. A cura do revestimento foi efetuada em forno à temperatura de 120 ºC por 1h.

Avaliação Eletroquímica:

A avaliação do comportamento do revestimento foi realizada a temperatura ambiente em solução de Ringer pH = 2,5 para a simulação de processos infecciosos, [18] solução de NaCl 0,9% simulando solução fisiológica e solução de NaCl 5% representando um ambiente fortemente agressivo.

Para os testes foram utilizados ensaios de polarização potenciodinâmica e medidas do gradiente do potencial de corrosão, com o propósito de comparar o comportamento das amostras de ligas de Ti nu (após eletropolimento e/ou ataque químico) com as amostras recobertas. O potenciostato utilizado foi um PAR 273A empregando célula eletroquímica de três eletrodos. Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de Pt e como referência um eletrodo de calomelano saturado (SCE). A avaliação morfológica das amostras antes e após os testes foi realizada por MEV (microscopia eletrônica de varredura) em microscópio Jeol 5800 e por MFA (microscopia de força atômica) em microscópio Shimadzu.

Resultados e Discussão

Na **Tabela 1** é apresentada a composição química da amostra de liga de Ti empregada para o desenvolvimento deste trabalho analisada por EDS, trata-se da liga Ti6Al4V.

Tabela 1. Composição química da liga de Ti empregada por EDS (% peso).

Ti	Al	V
99,91	0,03	0,06

Primeiramente, a superfície das amostras foi lixada testando-se lixas de diferentes granulometrias, para se obter uma maior rugosidade ao fim do tratamento superficial. A cada etapa da preparação foi medido o valor da rugosidade e optou-se por usar a lixa #320 para o desenvolvimento desta pesquisa pois foi possível atingir um valor final de rugosidade acima de 1,5µm (indicado na literatura como valor próximo ao ideal para a ósseo-integração do implante) [9, 10] e mesmo com a aplicação do revestimento na amostra tratada, não houve grande variação no valor de rugosidade, como é visualizado na Figura 1.

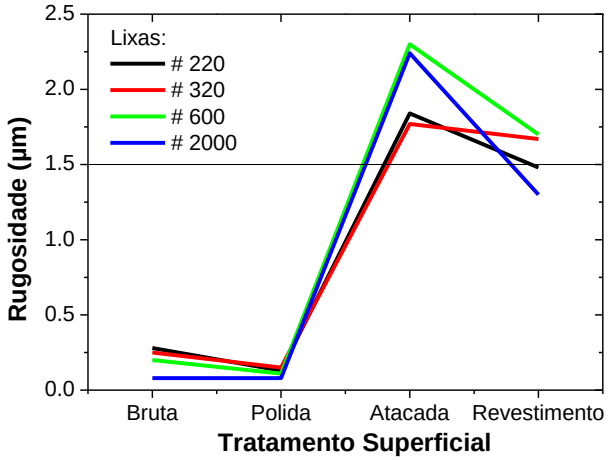

Figura. 1. Gráfico da influência da granulometria das lixas na rugosidade da superfície.

Em seguida ao lixamento, as amostras foram eletropolidas em solução de 60% H_2SO_4 / 30% HF / 10% Glicerina. Os melhores parâmetros para esta etapa foram a aplicação de uma densidade de corrente de 0,4A.cm^{-2} durante um tempo de 6min, sob agitação e temperatura controlada em cerca de 8ºC. Por fim, as amostras sofreram ataque químico primeiramente em HF (24%) por 2min e depois em uma solução de (1:2) em volume de H_2SO_4 / HCl por 5min a temperatura controlada de 70ºC.

A morfologia das amostras eletropolida e atacada quimicamente foi analisada por MFA e MEV como mostrado na Figura 2, sendo possível observar o contorno de grão do material.

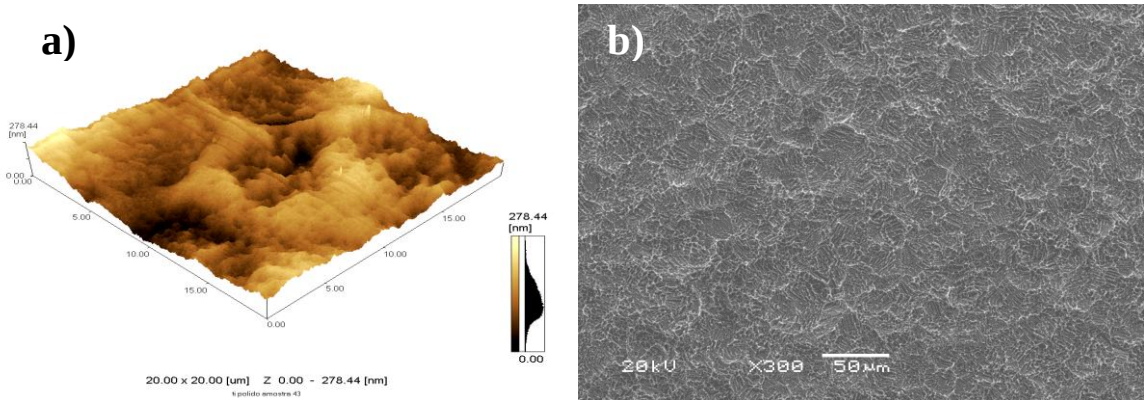

Figura 2. Morfologia de amostra (a) eletropolida analisada por MFA e (b) de amostra atacada quimicamente observada por MEV.

As amostras após o ataque químico foram recobertas por um revestimento fabricado por sol-gel. O revestimento caracteriza-se pela formação de redes na qual é possível a inserção de outras substâncias nos sítios vazios. A morfologia da amostra recoberta pode ser observada por imagem obtida por elétrons secundários (Figura 3.a) e sua composição química, por elétrons retroespalhados, onde os elementos mais leves apresentam-se escuros na imagem e os elementos mais pesados, são os claros (Figura 3.b).

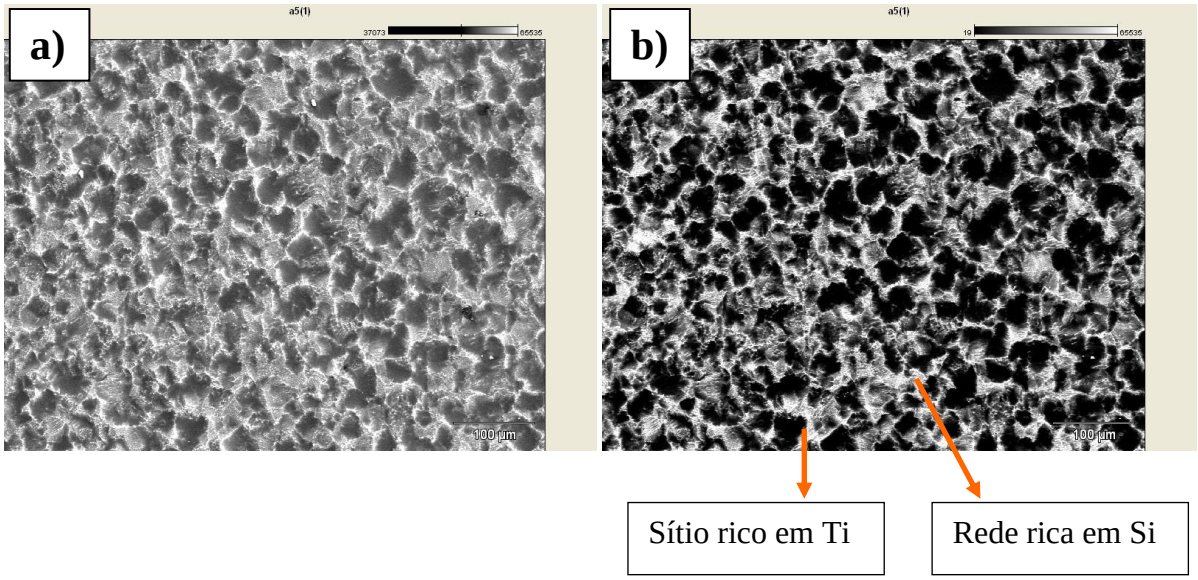

Figura 3. Morfologia da amostra com o revestimento por sol-gel obtida por imagem por (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.

As amostras recobertas pelo revestimento foram avaliadas eletroquimicamente por voltametria cíclica a 10 e 1mV.s^{-1} (Figuras 4 e 5) em três diferentes meios: solução de Ringer ácida (pH 2,5) para a simulação de processos inflamatórios, NaCl 0,9% para a simulação de soro fisiológico e NaCl 5% para a simulação de meios fortemente corrosivos.

Os experimentos por voltametria cíclica indicam que o revestimento em solução de Ringer ácida passiva o metal entre -0,5 a 1,37V (SCE) e diminui a densidade de corrente das reações em todo o intervalo de potencial analisado, comparando ao metal nu. Pode-se esperar, portanto, uma contribuição do revestimento na proteção contra a corrosão do implante na presença de quadro infeccioso.

O metal recoberto mantém sua passividade nos ambientes contendo íons Cl^- com relação ao metal nu entre cerca de -0,75 a 1V (SCE), à maior velocidade de varredura. À $1mV.s^{-1}$ as reações são mais promovidas no metal nu do que no metal recoberto e surgem correntes catódicas no início da varredura no sentido anódico.

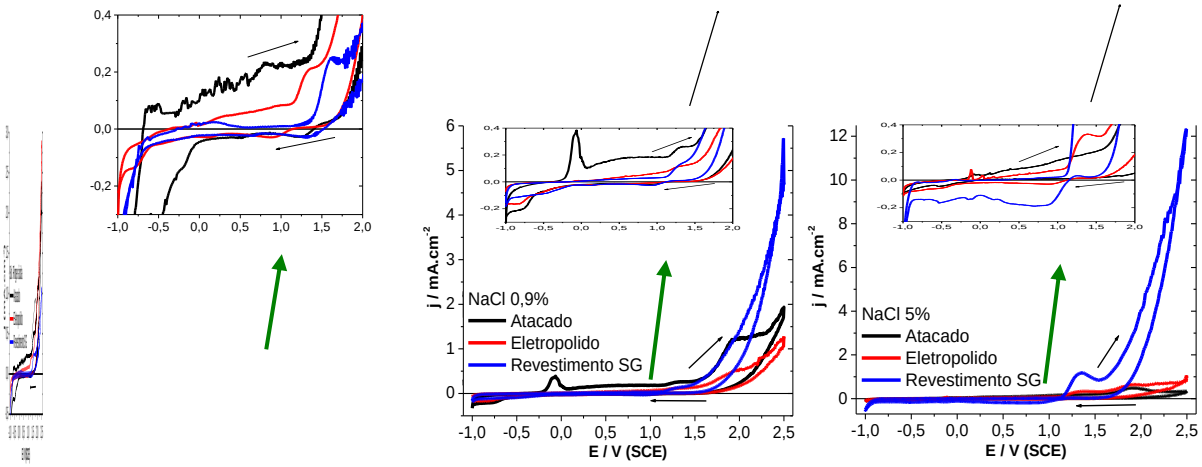

Figura 4. Voltamogramas a $10mV.s^{-1}$ medidos para as amostras atacadas quimicamente, eletropolidas e recobertas com o revestimento por sol-gel em (a) solução de Ringer ácida, (b) NaCl 0,9% e (c) NaCl 5%.

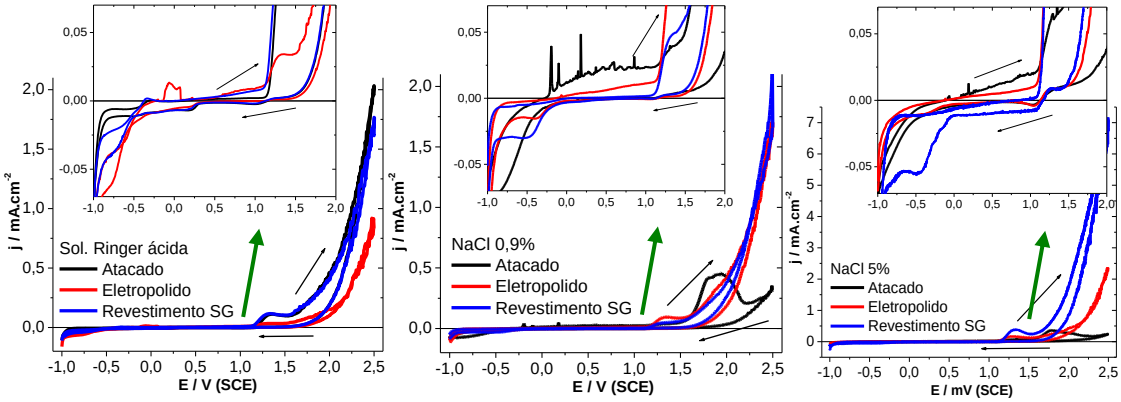

Figura 5. Voltamogramas a $1mV.s^{-1}$ medidos para as amostras atacadas quimicamente, eletropolidas e recobertas com o revestimento por sol-gel em (a) solução de Ringer ácida, (b) NaCl 0,9% e (c) NaCl 5%.

Foram também medidos os potenciais de corrosão com o tempo nos diferentes meios, como apresentado na Figura 6. Os testes eletroquímicos demonstram a influência de cada tipo de tratamento superficial da liga de Ti empregada nas diferentes soluções. É observado que a superfície mais rugosa tem dificultada a estabilização do potencial de corrosão. A amostra com o revestimento apresenta-se com o maior valor de potencial de corrosão nas

soluções de Ringer ácida e NaCl 5%, comparando-se ao metal nu. Este mesmo fato não é observado em NaCl 0,9%, provavelmente pelo fato do revestimento ser parcialmente degradado neste ambiente.

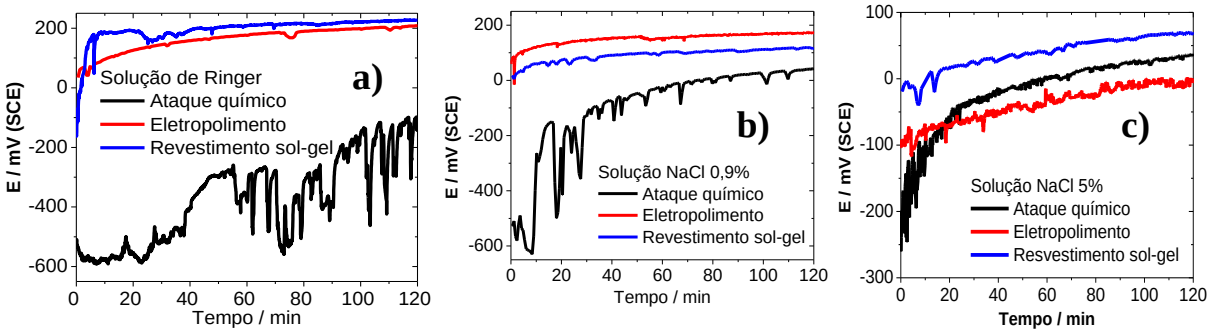

Figura 6. Potencial de corrosão com o tempo medido para as amostras atacadas quimicamente, eletropolidas e recobertas com o revestimento por sol-gel em (a) solução de Ringer ácida, (b) NaCl 0,9% e (c) NaCl 5%.

A morfologia das amostras após os testes eletroquímicos foi avaliada por MEV. A Figura 7 evidencia a degradação do revestimento em solução que simula o fluxo corpóreo.

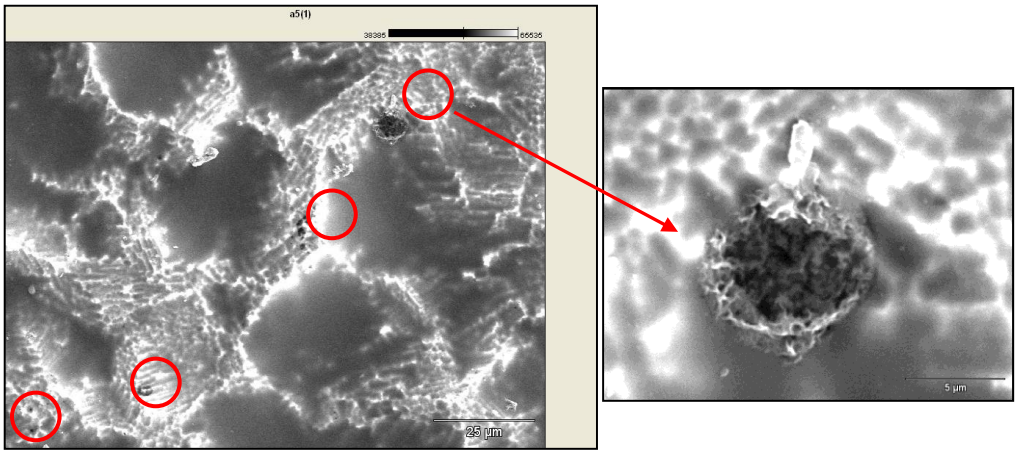

Figura 7. Morfologia do ataque ao revestimento por sol-gel em NaCl 0,9% voltametria a 10mV.s^{-1}.

Conclusões

O valor de rugosidade tomado como referência após o eletropolimento foi cerca de 0,09 µm atingindo-se com o ataque químico um acréscimo de aproximadamente 2 µm. É citado na literatura que valores acima de 1,5 µm são os recomendados para que o implante tenha uma boa adesão no tecido ósseo, portanto, o tratamento superficial aqui proposto tem mostrado-se eficiente e viável. Para o lixamento optou-se por lixa #320, pois obteve-se rugosidade acima de 1,5 µm após o ataque químico e com a aplicação do revestimento sobre a amostra este valor pouco se alterou. Portanto, a metodologia de tratamento superficial proposta foi indicada para a aplicação em implantes de liga de Ti.

Os testes eletroquímicos demonstram a influência de cada tipo de tratamento superficial da liga de Ti empregada em solução de Ringer ácida (pH 2,5) para a simulação de processos inflamatórios, NaCl 0,9% para a simulação de soro fisiológico e NaCl 5% para a simulação de meios fortemente corrosivos. Os experimentos por voltametria cíclica indicam que o revestimento em solução de Ringer ácida passiva o metal entre -0,7 a 1,37V (SCE) e diminui a densidade de corrente das reações em todo o intervalo de potencial analisado, comparando ao metal nu. Pode-se esperar, portanto, uma contribuição do revestimento na proteção contra a corrosão do metal neste ambiente. O revestimento é parcialmente erodível quando exposto ao fluxo corpóreo, como observado por MEV. E o metal recoberto mantém sua passividade nos ambientes contendo íons Cl^- com relação ao metal nu.

A metodologia de síntese do revestimento por sol-gel proposta foi indicada para aplicação em implantes de liga de Ti.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ZIMM Ind e com. de Mat. Biomédicos, FAPERGS e CNPq (proc.573259/2008-9 e 473397/2008-0), CME - UFRGS

Referências bibliográficas

1. AZEVEDO, C.R.F., HIPPERT, Jr. E. Failure analysis of surgical implants in Brazil. **Engineering Failure Analysis**, 9, p. 621-633, 2002.
2. FROES, F. H. The titanium image: facing the realities of life. **Int. JOM**, v. 52, n. 5, p.12, 2000.
3. FROES, F. H. The production of low-cost titanium powders. **Int. JOM**, p. 41-43, 1998.
4. MOXSON, V. S., SENKOV, O. N., FROES, F. H. Innovations in titanium powder processing. **Int. JOM**, v. 52, n. 5, p.24-26, 2000.
5. BREME, H. J., HELSEN, J. A. Selection of Materials; **Metals as Biomaterials**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 510p.
7. APARICIO, C., GIL, F. J., FONSECA, C., BARBOSA, M., PLANELL, J. A. Corrosion behavior of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications. **Biomaterials**, 24, p. 263-273, 2003.
8. ELIAS, C. N. **Implantes Osseointegráveis**: Conceitos de Engenharia. Apostila, UFF, 1999.
9. RONOLD, H. J., ELLINGSEN, J. A. Effect of micro-roughness produced by TiO_2 blasting-tensile of bone attachment by using coin-shaped implants. **Biomaterials**, 23, p. 4211-4219, 2002.
10. WENNERBERG, A. On surface roughness, implant incorporation. Department of Biomaterials / Handicap Research, Göteborg University, 1996.
11. GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., MULLER, I.L., FERREIRA, M.G.S. Evaluation of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings on AZ31B Magnesium Alloy. **Mat. Sci. Forum**, v. 587588, p. 390-394, 2008.
12. GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., FERREIRA, M.G.S. Novel hybrid solgel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, **Electrochim. Acta.** 53, p. 4778-4783, 2008.
13. GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., MULLER, I.L., FERREIRA, M.G.S. In:Proc. of the 7th Int. Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Tolouse; INP-SAIC INPACT, v.1, 2007, Argeles-sur-Mer, France, p.271.

14. GALIO, A.F., MULLER, I.L. **Active Coatings**: Examples and Applications, Recent Patents on Mech. Eng. 2008, 1, p. 68-71.
15. WEI, X., JIANG, C. **J. of Controlled Release**, 110, 522, 2006.
16. ZUSMAN, R., Zusman, I. **J. Biochem. Biophys. Methods**, 49, 175, 2001.
17. LOPEZ, T., QUINTANA, P., MARTINEZ, J. M., ESQUIVEL, D. **J. of Non-Crystalline Solids**, 353, 987, 2007.
18. SCHARNWEBER, D. Degradation (in vivo-in vitro corrosion); **Metals as Biomaterials**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 510p.