

FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



ALESSANDRO LOURENÇO JANUÁRIO
CIRURGIÃO DENTISTA

**AVALIAÇÃO DA ESPESSURA E CONTAMINANTES DA
CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO DE DIFERENTES
MARCAS COMERCIAIS DE IMPLANTES DENTAIS
OSSEOINTEGRÁVEIS. ANÁLISE POR
ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADA
POR RAIOS-X (XPS).**

*Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de
Piracicaba - UNICAMP, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em Clínica
Odontológica, Área de Periodontia.*

PIRACICABA

- 2001 -

i



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTR
SECÃO CIRCULAN

696811008

**FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
- UNICAMP -**

**ALESSANDRO LOURENÇO JANUÁRIO
CIRURGIÃO DENTISTA**

**AVALIAÇÃO DA ESPESSURA E CONTAMINANTES DA
CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO DE DIFERENTES MARCAS
COMERCIAIS DE IMPLANTES DENTAIS
OSSEOINTEGRÁVEIS. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE
FOTOELÉTRONS EXCITADA POR RAIOS-X (XPS).**

*Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de
Piracicaba - UNICAMP, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Clínica Odontológica,
Área de Periodontia.*

Orientador: Prof. Dr. Francisco Humberto Nociti Junior

Banca: Prof. Dr. Enilson Antônio Sallum

Prof. Dr. Fernando Renó de Lima

Prof. Dr. José Eduardo César Sampaio

Prof. Dr. Sergio de Toledo

Suplentes: Richard Landers

Silvana Pereira Barros

Este exemplar foi devidamente corrigido,
de acordo com a Resolução CPG-036/83
CPG, 11/10/01

Assinatura do Orientador

PIRACICABA

- 2001-

Ficha Catalográfica

J268a Januário, Alessandro Lourenço.
Avaliação da espessura e contaminantes da camada de óxido de titânio de diferentes marcas comerciais de implantes dentais osseointegráveis. Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-x (XPS). / Alessandro Lourenço Januário. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2001.
ix, 67f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Francisco Humberto Nociti Junior
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Implantes dentários endoósseos. 2. Espectrometria. 3. Superfície química. I. Nociti Junior, Francisco Humberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marilene Girello CRB/8-6159, da Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida mãe, verdadeira mestra,
exemplo de vida e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. **Francisco Humberto Nociti Júnior**, pela confiança, paciência, competência e segura orientação a mim dedicada, que possibilitaram a execução deste trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas, representada pelo seu Magnífico Reitor Prof. Dr. Hermano M. F. Tavares.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, representada pelo seu digníssimo Diretor Prof. Dr. Antônio Wilson Sallum.

À Profa. Dra. Altair A. Del Bel Cury, coordenadora de Pós-Graduação da FOP-UNICAMP e Profa. Dra. Brenda Paula F. A. Gomes, coordenadora do curso de Pós-Graduação em Clínica Odontológica da FOP-UNICAMP.

Ao Prof. Dr. **Richard Landers**, do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, Departamento de Física Aplicada, por sua receptividade e principalmente pela grande colaboração e desprendimento dispensados a este trabalho.

Às Empresas Nobel Biocare do Brasil, Conexão, AS Technology e Napio, que gentilmente nos cederam os implantes utilizados nesta pesquisa.

Aos professores da área de Periodontia da FOP-UNICAMP: Prof. Dr. Antônio Wilson Sallum, Prof. Dr. Sergio de Toledo, Prof. Dr. Antônio Fernando Martorelli de Lima e Prof. Dr. Enilson Antônio Sallum.

A minha irmã Simone, à Daniela e a meu pai, pelo carinho, companheirismo e compreensão a mim dispensados.

Aos grandes amigos, Robert Carvalho, Vicente de Paulo A. Saboia, Julio Cesar Joly, Wagner Vaz Cardozo, Jean de Pinho Mendes e Daniela B. Palioto, que sempre me incentivaram nesta caminhada.

Aos funcionários da FOP, principalmente a Eliete, sempre disposta a nos ajudar.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Periodontia.

Em fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADO !!!

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULOS | P |
| RESUMO | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| INTRODUÇÃO | 4 |
| REVISÃO DA LITERATURA | 7 |
| I. IMPLANTES DENTAIS OSSEOINTEGRADOS | 7 |
| II. TITÂNIO | 17 |
| III. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE IMPLANTES POR ESPECTROSCOPIA | 22 |
| PROPOSIÇÃO | 31 |
| MATERIAL E MÉTODOS | 32 |
| I. SELEÇÃO DO MATERIAL | 32 |
| II. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE | 33 |
| III. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO | 35 |
| IV. DETERMINAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA CAMADA DE ÓXIDO | 39 |
| RESULTADOS | 40 |
| I. ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO | 40 |
| II. COMPOSIÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO | 40 |
| DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 47 |
| CONCLUSÃO | 59 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 60 |

RESUMO

A proposta deste trabalho foi identificar e quantificar os elementos químicos presentes na camada de óxido de titânio, bem como sua espessura, em cinco marcas de implantes dentais osseointegráveis disponíveis no mercado. Foram utilizados dois implantes de 3,75 x 10 mm das seguintes marcas comerciais: Nobel Biocare (grupo A), 3I (grupo B), Conexão (grupo C), AS Thecnology (grupo D) e três implantes Napio (grupo E). Os implantes esterelizados pelos fabricantes foram removidos de suas embalagens originais e imediatamente submetidos a análise por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS). As amostras relativas aos implantes do grupo A e do grupo E apresentaram maiores espessuras, com média de $14,8 \pm 2,96$ e $11,0 \pm 3,0$ nm respectivamente. Os demais implantes, grupo B, grupo C e grupo D mostraram espessuras muito semelhantes, com média de $6,3 \pm 0,49$; $6,0 \pm 0,14$ e $6,3 \pm 0,35$ nm respectivamente. As análises realizadas mostraram a presença de Ti e O em todos implantes analisados. Em termos de contaminantes, os implantes do grupo A apresentaram apenas carbono, sendo que na superfície dos implantes dos grupos B, C, D e E também observou-se a presença de contaminantes inorgânicos. Os resultados obtidos, sob as condições experimentais apresentadas, mostraram que as amostras relativas aos implantes do grupo A, além de apresentarem o menor percentual de contaminantes orgânicos, não apresentaram nenhum tipo de contaminante inorgânico. As amostras relativas aos implantes do grupo B, apesar de terem apresentados as menores concentrações de

contaminantes inorgânicos, foram as que tiveram maior percentual de contaminantes orgânicos (carbono). As amostras relativas aos implantes do grupo E apresentaram a maior variação, em termos qualitativos, de contaminantes inorgânicos.

Palavras Chaves: Implantes dentais, espessura da camada de óxido de titânio, contaminantes orgânicos e inorgânicos, espectroscopia.

ABSTRACT

The aim of present study was to evaluate the presence of chemical elements as well as the thickness of titanium oxide layer from five dental implants. Eleven titanium implants (3.75 x 10 mm) were obtained from their respective suppliers and randomly distributed into five groups: group A: Nobel Biocare (n=2), group B: 3I (n=2), group C: Conexão (n=2), group D: AS Technology (n=2) and group E: Napio Implant System (n=3). The implants were analyzed by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The mean thickness of the titanium oxide layer for group E and A was 11.0 ($\pm 3,0$) and 14.8 ($\pm 2,96$) nm, respectively. The results for groups B, C and D were 6.3 ($\pm 0,49$); 6.0 ($\pm 0,14$) and 6.3 ($\pm 0,35$)nm, respectively. The chemical analysis showed the presence of Ti and O in all samples. Regarding the contamination of titanium oxide layer, the implants from group A revealed only carbon, while the implants from groups B, C, D and E showed the presence of inorganic contaminants as well. It can be concluded that: 1) implants from group A presented the smallest percentage of organic contaminants and no inorganic contaminants; 2) implants from group B presented the smallest inorganic contaminants percentage, but had the highest organic contaminants percentage and 3) the implants from group E presented the biggest variation of the inorganic contaminants.

Key Words: dental implants, titanium oxide thickness layer, organic and inorganic contaminants, spectroscopy analysis.

INTRODUÇÃO

A ausência total ou parcial de dentes é um problema que deve ser corrigido ou amenizado. O uso de próteses dentais suportadas por implantes osseointegrados é, na atualidade, uma alternativa no que diz respeito a reabilitação de pacientes edêntulos totais ou parciais, podendo devolver satisfatoriamente função e estética aos mesmos (ADELL *et al.* 1981; ALBREKTSSON *et al.* 1988; BRÄNEMARK *et al.* 1969; 1977; 1985; 1987).

BRÄNEMARK *et al.* (1985), definiram osseointegração como uma conexão direta, estrutural, funcional e ordenada entre o tecido ósseo e a superfície de um implante submetido a carga. ALBREKTSSON & SENNERBY (1990), microscopicamente, definiram osseointegração como sendo uma interface onde há contato direto entre tecido ósseo e a superfície do implante sem a interposição de tecido mole, com um implante em plena função, possibilitando resultados clínicos previsíveis.

Osseointegração pode ser comparada ao processo de cura óssea após uma fratura, onde os fragmentos são unidos e o reparo ocorre sem a interposição de tecido fibroso ou fibrocartilagenoso. A principal diferença é que na osseointegração não ocorre união entre superfícies ósseas, mas a adaptação do tecido ósseo à superfície do implante. Desta forma, fatores relativos ao implante são extremamente importantes e devem ser considerados e estudados para o melhor entendimento do processo de integração entre o osso e o implante

(KASEMO 1983; KASEMO & LAUSMA 1988; PARR *et al.* 1985; SCHROEDER *et al.* 1996b; SMITH *et al.* 1991).

Apesar da relevante importância das características macroscópicas dos implantes, tais como forma, rugosidade e tratamento da superfície, as propriedades físico-químicas de sua superfície, são, sem dúvida alguma, o fator mais importante para a osseointegração, visto que tais características determinarão a biocompatibilidade do material (SCHROEDER *et al.* 1996a).

A biocompatibilidade do implante depende, fundamentalmente, do tipo de material e das características microestruturais de sua superfície externa (SCHROEDER *et al.* 1996a). Devido às suas características, tais como, alta reatividade, a qual confere resistência à corrosão, inércia aos tecidos, e resistência mecânica para suporte de cargas, o titânio e algumas de suas ligas vêm sendo considerados os materiais ideais para confecção de implantes odontológicos (SCHROEDER *et al.* 1996b).

Métodos de análise, incluindo espectroscopia, têm sido utilizados para avaliar a composição química da superfície de implantes dentais osseointegráveis (NASCENTE 1998). Em função das ligas utilizadas, dos processos de manufaturamento, limpeza, esterilização e embalagem dos implantes, diversos pesquisadores têm relatado grande variação na espessura e nos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na superfície desses implantes, que de alguma forma poderiam alterar o processo de osseointegração (BINON *et al.* 1992; KASEMO 1983; KASEMO & LAUSMA 1988; OLEFJORD & HANSSON 1993).

Este trabalho tem como objetivo analisar qualitativamente e quantitativamente, a composição química, bem como a espessura da camada de óxido de titânio de diferentes marcas de implantes dentais osseointegráveis disponíveis no mercado.

REVISÃO DE LITERATURA

I – Implantes dentais osseointegrados

A perda dental e suas conseqüências têm sido, há muito tempo, consideradas um grave problema. A busca de um substituto ideal para dentes naturais perdidos por análogos implantados diretamente em tecido ósseo, vem sendo buscada a muitos anos.

STROCK (1939), avaliou a substituição de dentes ausentes através da colocação de implantes de vitalium. Seu estudo foi realizado em cães e humanos. Concluiu que implantes dentais compostos pelo referido material e inseridos sob técnicas assépticas, apresentavam evidências de que poderiam sustentar próteses e substituir “temporariamente” dentes ausentes.

SULLIVAN (1952), indicava a colocação de implantes dentais como uma alternativa à utilização de próteses convencionais, afirmando que esta era uma técnica nova, merecendo conseqüente respeito e agradecimento por tudo o que se conseguisse.

HERSCHFUS (1959), observou, em mandíbulas de cães, 50% de sucesso após a colocação de implantes dentais subperiosteais compostos por vitalium.

HODOSH et al. (1967), confeccionaram réplicas dentais em material resinoso (metilmetacrilato) e inseriram após confecção de alvéolo artificial.

Resultados clínicos de até 12 meses foram observados e os implantes apresentavam-se relativamente estáveis.

BRANEMARK *et al.* (1969), estudando cinética vascular no mecanismo de reparação óssea em tíbia de coelhos, através de microcâmaras de titânio inseridas cirurgicamente, observaram ancoragem direta e bastante forte entre estas e o tecido ósseo. Após essas observações iniciais, sugeriram que dentes ausentes poderiam ser substituídos por implantes compostos de titânio, dando início a era da osseointegração.

A partir deste estudo inicial, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de aprimorar os conceitos inicialmente propostos (ADELL *et al.* 1981; ALBREKTSSON & JACOBSSON 1987; ALBREKTSSON *et al.* 1988; ALBREKTSSON & SENNERBY 1990; BRÄNEMARK *et al.* 1977; 1985; 1987; BUSER *et al.* 1991; HANSON *et al.* 1983; HOLMES & LOFTUS 1997; HUTON *et al.* 1995; JAFFIN & BERMAN 1991; JEMT & LEKHOLM 1995; STEENBERG 1989; ZARB & SCHMITT 1990). A osseointegração veio substituir o conceito existente até então, onde entre o tecido ósseo e o implante existia a formação de um tecido fibroso como um substituto para o ligamento periodontal. Essa integração é conhecida hoje como fibro-osseointegração (WEISS 1987). Entretanto ALBREKTSSON & JACOBSSON (1987), relataram a falta de previsibilidade para os implantes dentais que apresentam tecido conjuntivo indiferenciado interposto entre o implante e o tecido ósseo, ilustrando a ausência de resultados favoráveis com a utilização de implantes dentais fibro-

osseointegrados em estudos longitudinais. Em contrapartida, altas taxas de sucesso e uma ótima previsibilidade têm sido relatadas para as próteses retidas pelos implantes osseointegrados (ADELL *et al.* 1981; ALBREKTSSON & JACOBSSON 1987; ALBREKTSSON *et al.* 1988; ALBREKTSSON & SENNERBY 1990; BRÄNEMARK *et al.* 1977; 1985; 1987; BUSER *et al.* 1991; HANSSON *et al.* 1983; HOLMES & LOFTUS 1997; HUTON *et al.* 1995; JAFFIN & BERMAN 1991; JEMT & LEKHOLM 1995; STEENBERG 1989; ZARB & SCHMITT 1990).

Alguns fatores são determinantes para a obtenção de sucesso clínico dos implantes dentais osseointegrados: Fatores inerentes à técnica cirúrgica, ao paciente e fatores relativos ao material (implante).

BRANEMARK *et al.* (1969; 1977), utilizando cães, observaram a ausência de reações adversas frente a colocação de "aparelhos" de titânio através da gengiva e tecido ósseo e destacaram alguns cuidados para a obtenção de uma boa ancoragem óssea:

- Preparação cirúrgica atraumática dos tecidos moles e duros sob manutenção da cadeia asséptica e, um implante mecânica e quimicamente limpo;
- Um espaço de tempo no qual o implante permaneça isolado na cavidade bucal, no interior dos tecidos;
- Higiene oral para prevenir a inflamação gengival.

Além desses cuidados propostos inicialmente por BRANEMARK *et al.* (1969), em termos de técnica cirúrgica, o uso de brocas novas, perfuração com diâmetro progressivo em baixa rotação e abundante irrigação, impedindo que o

aquecimento ósseo atinja valores superiores a 47°C são extremamente importantes, visto que a geração de calor pode levar a uma necrose do tecido ósseo adjacente ao leito confeccionado além dos níveis mínimos, impedindo a ocorrência da osseointegração (ALBREKTSSON & JACOBSSON 1987; BRÄNEMARK 1987; ERIKSSON & ALBREKTSSON 1984; TEHEMAR 1999).

BRANEMARK *et al.* (1977), relataram, após 10 anos de acompanhamento de seus pacientes, que próteses totais suportadas por implantes dentais de titânio, poderiam apresentar estabilidade contínua em até 99% na mandíbula e 76% na maxila e, após procedimentos clínicos adicionais, os resultados eram de 100% para as próteses inferiores e 94% para as superiores.

ADELL *et al.* (1981), relataram o acompanhamento dos implantes dentais de titânio por 15 anos. No estudo, 130 mandíbulas e maxilas continham 895 implantes. Destes, 81% na maxila e 91% na mandíbula permaneciam estáveis e suportando próteses. Em 89% dos maxilares e 100% dos mandibulares as próteses permaneciam continuamente estáveis.

Em estudo multicêntrico, ALBREKTSSON *et al.* (1988) acompanharam por até oito anos, 8139 implantes osseointegrados, usando como critérios, ausência de mobilidade do implante, ausência de radiolucidez e perda óssea de menos 0,2 mm na região peri-implantar após o primeiro ano. Relataram sucesso de 98,94% na mandíbula e 92,95% na maxila, concluindo que, quando os implantes osseointegrados são inseridos, seguindo o protocolo sugerido por BRANEMARK *et al.* (1977), resultam em alto grau de sucesso clínico.

ZARB & SCHMITT (1990), relataram sucesso de 88,55% em 274 implantes osseointegrados, acompanhados por um período de quatro a nove anos após a cirurgia para colocação dos implantes dentais osseointegrados.

Em estudo retrospectivo, STEENBERG (1989) avaliou a possibilidade da utilização dos implantes dentais osseointegrados para as situações de edentulismo parcial. O autor relata taxas de sucesso de 87% e 92% na maxila e mandíbula respectivamente, o que, para ele, justificaria a utilização destes implantes em situações de edentulismo parcial.

NAERT *et al.* (1992) avaliaram 509 implantes dentais osseointegrados, sobre os quais, 217 próteses parciais foram planejadas. Para eles, os resultados encontrados encorajam o uso do sistema osseointegrado como mais uma opção para o tratamento do edentulismo parcial.

A sequência dos eventos que ocorrem no tecido ósseo após a colocação de implantes de titânio tem sido investigada (HANSSON 1983; ROBERTS 1988). Em geral, mostram que há formação de tecido ósseo imaturo (tipo entrelaçado) e sua substituição por tecido ósseo mais organizado e compacto (tipo lamelar), para suportar as cargas mastigatórias a eles submetidos. Em humanos, o início da substituição do tecido ósseo imaturo se dá por volta de 18 semanas, sendo completado o processo de maturação em aproximadamente 54 semanas (ROBERTS 1988). Pelo lado do implante, inicialmente existe um espaço com presença de fluidos (água, íons dissolvidos e biomoléculas), e uma zona de tecido inflamatório separando o implante de osso intacto. Grandes e rápidas mudanças ocorrem em nível molecular neste estágio, mas mudanças significativas

em nível macroscópico não podem ser observadas. Com o passar do tempo, células aproximam-se e reagem com a superfície do implante por interações moleculares. Dependendo da conduta celular, tecido normal ou alterado começam a se desenvolver. Em casos favoráveis, tecido normal é encontrado a uma distância de aproximadamente 10 nm da superfície do implante intermediado por uma matriz proteínácea. Para implantes com uma fina espessura da camada de óxido, esta espessura pode aumentar consideravelmente quando o implante entra em contato com o tecido ósseo no processo de osseointegração (KASEMO 1983).

O sucesso na osseointegração está intimamente ligada à quantidade e qualidade do tecido ósseo no leito receptor (JAFFIN & BERMAN 1991; JEMT & LEKHOLM 1995). Naturalmente, maior será a área de contato com tecido ósseo mineralizado quando o implante for colocado em área de melhor qualidade óssea (HAMMERLE & LANG 1994). A classificação proposta por LEKHOLM & ZARB (1985) tem sido aceita e utilizada como parâmetro para definição da qualidade óssea:

Tipo I: O tecido ósseo é quase completamente formado por osso cortical (compacto).

Tipo II: Uma porção espessa de osso cortical rodeia um núcleo de osso trabecular denso.

Tipo III: Uma fina camada de osso cortical rodeia um núcleo de osso trabecular denso e de dureza favorável.

Tipo IV: Uma fina camada de osso cortical rodeia um núcleo de osso trabecular de baixa densidade.

Estudos clínicos têm demonstrado que áreas as quais exibem pequena quantidade de osso cortical e uma grande quantidade de osso medular, como, por exemplo, região posterior da maxila, oferecem resultados mais pobres no processo de osseointegração do que áreas com presença de osso mais compacto e denso (HOLMES & LOFTUS 1997; HUTON *et al.* 1995; JAFFIN & BERMAN 1991; JEMT & LEKHOLM 1995;).

Em análise de cinco anos de acompanhamento, JAFFIN & BERMAN (1991), encontraram, em 949 implantes dentais osseointegrados, colocados em osso tipo I, II e III, que em apenas 3% não ocorreu osseointegração, ao passo que, de 105 implantes colocados em osso tipo IV, houve 35% de falha na osseointegração.

HUTTON *et al.* (1995), em estudo multicêntrico, avaliaram após acompanhamento de três anos, 510 implantes que suportavam “overdentures”. Houve falha em 27,6% das próteses colocadas na maxila e apenas 3,3% nas próteses sobre a mandíbula. Nas “overdentures” fabricadas para arcos com osso tipo IV, houve insucesso em 37,71% dos casos, contra 0,0%, 7,0% e 5,62% para arcos com osso tipo I, II e III respectivamente. Segundo esse estudo, pacientes que possuíam arcadas com tecido ósseo tipo IV, mostraram um risco maior de falha na osseointegração.

JEMT & LEKHOLM (1995), em acompanhamento de cinco anos, compararam os resultados clínicos de implantes dentais osseointegrados inseridos em maxilares com diferentes graus de reabsorção e qualidade óssea. No momento do segundo estágio cirúrgico, naqueles pacientes considerados com

menos reabsorção e melhor qualidade óssea, ocorreu 7,9% de falha na osseointegração, enquanto naqueles cujo grau de reabsorção e a qualidade óssea eram comprometedores, houve 28,8% de falha. Após a colocação das “overdentures” sobre os demais implantes, houve 3,0% e 18,9% de insucesso respectivamente, ao longo do experimento.

BERGENDAL & ENGQUIST (1998), em estudo longitudinal, avaliaram 18 “overdentures” implantossuportadas em maxila e 32 em mandíbula, usando um número reduzido de implantes (115). Os resultados mostraram 86% de sucesso clínico. O sucesso cumulativo após sete anos foi de 100% para mandíbula e 75,4% em maxila.

A identificação de um paciente de risco não deve estar baseada apenas na quantidade e qualidade óssea, visto que existem outros fatores inerentes ao paciente que podem comprometer o resultado final da osseointegração. Pacientes fumantes têm um risco 10% maior de falha na osseointegração (BAIN & MOY 1993; BAIN 1996). Da mesma forma, um paciente com bruxismo ou desordem oclusal grave pode vir a comprometer a reabilitação protética (RENOUARD & RANGERT 2001b). Não devemos utilizar implantes em pacientes jovens antes de seu completo crescimento, que ocorre aproximadamente aos 16 anos em meninas e 17 a 18 em meninos, podendo ser analisado através de uma radiografia do pulso. Por outro lado, não existe limite máximo de idade, entretanto, pacientes idosos freqüentemente apresentam algum tipo de problema em termos de saúde geral que podem contra-indicar a cirurgia (RENOUARD & RANGERT 2001a).

A forma, rugosidade e tipo de superfície (estrutura macroscópica) de implantes são situações importantes a serem analisadas. O formato de parafuso tem a vantagem de promover uma boa estabilidade inicial e promove uma maior área de contato entre o osso e o implante. Por outro lado, implantes cilíndricos podem ser mais favoráveis para áreas de osso com pior qualidade. Implantes com superfícies mais rugosas tem apresentado maior contato entre o osso e o implante, além de requererem mais força para quebra desta interface, apresentando melhores resultados clínicos, exceto em casos de reposição de dentes unitários (COCHRAN 1999).

As melhores superfícies documentadas na implantodontia são os implantes de superfície usinada lisa, superfície tratada com plasma “spray” de titânio (TPS) e revestidas com hidroxiapatita (HA), o qual confere maior rugosidade a superfície (SCHENK & BUSER1998).

BUSER *et al.* (1991), realizaram um estudo com o intuito de avaliar a influência de diferentes superfícies de implantes na osseointegração. Foram inseridos em tibia de porcos implantes de titânio comercialmente puro (Ti cp) com seis formas diferentes de tratamento de superfície: eletropolidos (E), jatos de areia com granulação média + ácido (SMP), jato de areia com granulação grande (SL), jato de areia com granulação grande + ácido (SLA), plasma de Ti (TPS) e plasma de hidroxiapatita (HA). Todos os implantes apresentavam histologicamente contato direto com osso, sendo observado para o grupo E e SMP valores entre 20% e 25% de osseointegração; Para o grupo SL o valor médio era de 30% a 35% de osseointegração, TPS 40 %, SLA 50 a 60% e HA 60 a 70%, porém no último

grupo apareciam sinais de reabsorção. Os resultados levam a crer que tratamento com jato de areia, ataque ácido e cobertura com HA, que promovem maior rugosidade da superfície, parecem ser mais promissores para tratamentos superficiais de implantes.

MICHAELS *et al.* (1989), compararam a adesão celular sobre superfícies lisas de titânio obtidas após polimento com pasta de diamante com implantes de superfícies rugosas obtidas através de polimento e jateamento com óxido de alumínio. Fibroblastos e osteoblastos foram incubados sobre as superfícies por duas horas. A porcentagem de células não aderidas foram quantificadas. Nos primeiros quinze minutos a adesão dos fibroblastos foi mais alta para as superfícies lisas, mas após duas horas a adesão foi a mesma para ambas as superfícies. Nas culturas de osteoblastos nos primeiros quinze minutos a adesão celular foi a mesma (30%) para ambas as superfícies, porém após duas horas as superfícies rugosas mostraram $63 \pm 3\%$, enquanto que as superfícies lisas mostraram $47 \pm 3\%$ de adesão. Segundo os autores, em função dos resultados obtidos, a fabricação de implantes com superfície rugosa poderia influenciar o resultado final da osseointegração.

Os implantes lisos têm mostrado aumento nas falhas para implantes curtos e inseridos em sítios ósseos de pobre densidade. Atenção tem sido dada a melhorar a ancoragem óssea através do tratamento de superfície, tais como o TPS (plasma "spray" de titânio) e superfícies revestidas com Hidroxiapatita. Superfícies tratadas oferecem uma significativa melhora na ancoragem óssea do

que superfície maquinada lisa, porém superfícies de implantes modificadas e mais rugosas, uma vez expostas ao meio bucal e ao acúmulo de placa bacteriana, favorecem o desenvolvimento da doença perimplantar e o sucesso no tratamento é mais difícil que nas superfícies lisas (SCHENK & BUSER1998).

Diferentemente da idéia inicial de BRANEMARK *et al.* (1985) onde existia uma conexão direta entre osso e implante, e contrastando com a idéia de que a interface é uma simples linha divisória entre o implante e o osso, ALBREKTSSON & JACOBSSON (1987) não consideram a zona de interface um limite distinto entre o implante e o osso, mas como uma área com algumas centenas de Angstrons de espessura, no caso do titânio comercialmente puro 200 a 400 Ångstrons, a qual contém larga variedade de moléculas e estruturas, caracterizando uma área de interações entre implante e tecido.

A resposta do tecido na interface depende principalmente das condições superficiais do implante, como tipo, pureza e propriedades do material (BINON *et al.* 1992; BUSER *et al.* 1991; COCHRAN 1999; KASEMO 1983; KASEMO & LAUSMAA), sendo o titânio o material mais utilizado na confecção de implantes dentais osseointegrados. Desta forma, discorreremos sobre tal material.

II – Titânio

LEMONS (1990) descreveu que existem basicamente três tipos diferentes de biomateriais para implantes dentais: metais e ligas metálicas, cerâmicos e polímeros. O sucesso a longo prazo dos implantes dentais osseointegrados requer características fundamentais, tais como:

biocompatibilidade, dureza, resistência à corrosão, ao desgaste e à fratura (PARR *et al.* 1985). Por suas características, o titânio e suas ligas são os materiais de escolha para implantes dentais endósseos.

O titânio existe como elemento puro listado na tabela periódica com número atômico 22 e peso atômico de 47,9; e é o nono elemento mais abundante na natureza. O titânio pode ser utilizado em sua forma pura (Ti cp) titânio comercialmente puro, ou associado a outros elementos. Segundo a Sociedade Americana para Testes de Materiais (1991), o Ti cp possui quatro graus, sendo o grau I o mais puro. Quanto mais puro menor será sua resistência mecânica à torção, e maior seu alongamento. A associação de ligas pode aumentar a solubilidade, havendo liberação de substâncias indesejáveis ao organismo, como chumbo, níquel e cromo. A adição de quantidades de elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio e ferro podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas do Ti cp. A maioria dos produtos cirúrgicos de titânio disponíveis comercialmente, são encontrados traços destes elementos (PARR *et al.* 1985).

As ligas de titânio usadas em odontologia são de três formas: alfa, beta e alfa-beta. Esses tipos se originam quando o titânio puro é aquecido e misturado com elementos como alumínio e vanádio em certas concentrações e depois resfriados. Esses elementos atuam como estabilizadores da condição da fase. O Alumínio tem sido chamado de estabilizador da fase alfa aumentando a resistência e diminuindo o peso da liga. Já o Vanádio estabiliza a fase beta. O Alumínio e o vanádio são incluídos nas ligas de titânio à diversas temperaturas as quais ocorre

a transformação alfa-beta, onde as formas alfa e beta podem existir (PARR *et al.* 1985):

As ligas mais comumente usadas para implantes dentais são as variedades de alfa-beta, destas a mais comum contém 6% de alumínio e 4% de vanádio (Ti-6Al-4V). Após tratamento de calor essas ligas apresentam propriedades físicas e mecânicas mais favoráveis, tornando-se excelentes materiais para implantes. Elas são leves, fortes e altamente resistentes à corrosão e à fadiga. Embora sejam mais duras que o osso, seu módulo de elasticidade (16,5) é mais próximo ao do osso (2,4) que outros metais, com exceção do Ti puro (15,0) (PARR *et al.* 1985).

A biocompatibilidade do implante depende, fundamentalmente, do tipo de material e das características microestruturais da sua superfície externa (SCHROEDER 1996b). O titânio é um dos metais mais reativos da natureza, isso significa que em contato com ar, água ou qualquer outro eletrólito um óxido é formado espontaneamente na superfície do metal. Na usinagem do titânio há a absorção de moléculas de O₂, as quais se dissociam, e após cerca de 10 nanosegundos, há a formação da primeira monocamada de oxigênio, que se transforma em óxido em alguns milissegundos. O Ti puro, teoricamente, pode formar vários óxidos, entre eles TiO, TiO₂ e Ti₂O₃. Destes o TiO₂ é o mais estável. Assim, dificilmente, haverá contato entre o titânio metálico e o corpo do hospedeiro, mas ocorrerá contato com a camada de óxido de titânio. A camada de óxido forma um filme denso que protege o metal de ataques químicos (corrosão), incluindo a agressão de fluidos do corpo. Logo, em termos de biocompatibilidade

as propriedades do óxido são mais importantes que a do metal (SCHROEDER 1996b).

A interação superfície-tecido é determinada pela camada de óxido e não pelo metal em si. O óxido de titânio não comporta-se simplesmente de forma passiva no tecido produzindo ótima camada que oferece boa resistência a corrosão, e embora as condições para produzir ótima camada de óxido necessite de melhores entendimentos, a camada de óxido também parece permitir uma deposição direta de fluidos fisiológicos, proteínas de tecidos duros e moles junto a superfície do metal (LAUTENSCHLAGER & MONAGHAN 1994).

O titânio é inerte no tecido. A camada de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel; nenhum íon solta-se deste filme e reage com moléculas orgânicas (SCHROEDER 1996b). A espessura, composição e microestrutura do óxido dependerá da pressão, velocidade de usinagem, procedimentos de limpeza e esterilização. A lavagem e o processo de esterilização por vapor incrementam o crescimento da camada de óxido, assim como a incorporação de radicais hidroxila (BINON *et al.* 1992).

HANSSON *et al.* (1983), analisaram implantes de titânio que tinham sido removidos de pacientes após a implantação de 6 meses a 1 ano. Os implantes estavam aderidos firmemente ao osso. Amostras descalcificadas foram estudadas por microscopia eletrônica. Feixes de colágeno não foram encontrados em distância menores que 1 a 3 nm em relação ao osso, no entanto foram observados filamentos de colágeno arranjados perpendicularmente a superfície do implante. Segundo KASEMO (1983), as primeiras camadas de biomoléculas que

se unem ao óxido da superfície ainda não foram identificadas. Há vários tipos de união pelas quais as biomoléculas podem aderir-se a superfície do implante. Em grande número, mas fracas, têm-se as forças de Van der Waals e em pequena quantidade, mas fortes, ocorrem união química através de ligações iônicas e covalentes. Há uma contínua troca de biomoléculas que se aderem à superfície do óxido, a presença de moléculas de água é importante na modificação da força de união e na estabilidade das uniões. A variação na microestrutura local ao longo da superfície do implante representa um aspecto de forças para os quais diferentes biomoléculas terão amplas e diferentes afinidades. A espessura da camada de óxido aumenta muito mais rápido quando o implante entra em contato com o vapor da esterilização e quando em contato com o osso do que quando este é deixado ao ar.

A energia superficial do óxido do metal limpo é alta, Isto pode ser vantajoso em termos de adsorção de moléculas e desta forma melhorar a adesão celular (BAIER & MEYER 1983). A contaminação da superfície por componentes orgânicos e inorgânicos, pode diminuir a energia superficial e isto pode interferir na adesão entre o implante e o osso (KASEMO 1983). A presença de contaminantes na superfície do implante pode invalidar a utilização do implante.

O Titânio apresenta boas propriedades mecânicas. É, mesmo sob forma delgada, resistente e maleável, conferindo bom suporte de carga (SCHROEDER 1996b).

III – Análise de superfície de implantes por espectroscopia.

Existem atualmente um grande número de técnicas para análise e caracterização de superfícies que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material analisado (NASCENTE 1998).

KLAUBER *et al.* (1990), utilizando métodos de espectroscopia (ESCA e AES) avaliaram a superfície e mediram a espessura da camada de óxido de seis marcas de implantes disponíveis comercialmente nos Estados Unidos: 1) Core-Vent (USA), 2) Screw-Vent (Encino / California / USA), 3) Osseodent (Encino / California / USA), 4) Steri-oss (California / USA), 5) IMZ (Mannheim / Alemanha) e 6) Nobelbiocare (Gotenburgo / Suécia). Foram encontrados em todos implantes analisados, variados níveis de C e Na e em algumas amostras encontrou-se N, F, Mg, Si, Cl, Ca, Mn, Sn e Ag. Os implantes 4, 5 e 6 apresentaram baixos níveis de contaminantes inorgânicos, além de baixos níveis de contaminantes orgânicos numa única subcamada, enquanto que os implantes 1,2 e 3 apresentaram alto nível de contaminação. Os autores sugeriram que a presença de carbono nos implantes 1, 2 e 3 seja em decorrência do manuseio antes da embalagem, e alguns contaminantes inorgânicos podem ser resultado da incorporação de sais no processo de lavagem. Nos implantes 1, 2 e 6 foram encontradas as menores espessuras na camada de óxido em torno de 2nm, os implantes 3 e 4 apresentaram 3,4 nm e os implantes 5 apresentaram 10,7 nm de espessura.

SUNNY & SHARMA (1991), ao analisar a superfície de placas de titânio com a superfície de óxido alteradas por anodização em diferentes voltagens,

obtiveram espessuras de 26,6 nm, 40,8 nm e 128,6 nm. As amostras foram imersas em albumina a 25% mg, gamaglobulina a 15% mg e fibrinogênio a 7,5% mg. Os resultados mostraram que as superfícies com camadas de óxidos mais espessas apresentaram maior interação com proteínas.

KULIRALO *et al.* (1991) estudaram a superfície de implantes IMZ (Mannheim / Alemanha), que foram divididos em três grupos: implantes não implantados e estéreis de fábrica; implantes não implantados, mas entraram em contato com as mãos e implantes implantados por um ano e removidos. No primeiro grupo observou-se TiO_2 , C e O, no segundo grupo não foi encontrado TiO_2 , em função da contaminação com as mãos e no terceiro grupo observou-se presença de Ca e diminuição da rugosidade superficial e da camada de óxido.

DAMEN *et al.* (1991) mediram a precipitação de fosfato de cálcio pelo TiO_2 e por pó de titânio em soluções supersaturadas de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e fosfato de potássio (KH_2PO_2). O resultado mostrou que tanto o pó quanto o óxido promovem precipitação de Ca, no entanto os óxidos conseguem precipitação em menos tempo. Os autores sugeriram que a camada de óxido que recobre os implantes de titânio também possa induzir a precipitação de cálcio ao redor desses implantes, e que inibidores do crescimento dessa camada, por exemplo, contaminantes poderiam interferir nesse processo.

APARÍCIO & OLLIVÉ (1992) avaliaram e compararam a composição, topografia e espessura da camada de óxido de implantes que nunca haviam sido implantados (02 - controle) com implantes que foram implantados e falharam (11 -

teste). Todos os implantes analisados eram da Nobel Biocare (Gotenburgo / Suécia). A análise incluiu microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersa por raios X (EDS) e espectroscopia de elétrons de Auger (AES). Todos os implantes passaram pelo mesmo processo de esterilização, exceto pelo fato de que nos implantes que falharam na osseointegração foram retirados os resíduos macroscópios. A microscopia eletrônica de varredura não mostrou diferenças nas superfícies dos implantes do grupo teste e do controle. A espectroscopia eletrônica de Auger revelou uma considerável porcentagem de C e Si na camada mais externa dos implantes controle, o que pode ser atribuído a manipulação e limpeza inadequadas. Quanto a camada de óxido formada sobre os implantes, não houve diferenças entre as amostras, as quais apresentaram espessuras próximas a 10 nm.

BINON *et al.* (1992) avaliaram a superfície de quatro implantes de quatro marcas disponíveis comercialmente: Nobel Biocare (Gotenburgo / Suécia Swede-Vent (Encino / California / USA), Osseodent (Palo Alto / California / USA) e 3I (West Palm Beach / Florida / USA). Para tal análise foi utilizada a Espectroscopia de Energia Dispersa por Raios X (EDS) e Espectroscopia Eletrônica Auger (AES). O implante Nobel Biocare mostrou presença do Ti, O, S, C e Ca na superfície. O espectro para o implante Osseodent continha Ti, O e pequenas quantidades de Si e S. O implante Swede-Vent mostra a presença de Si (na forma oxidada), talvez como resíduo do óleo da usinagem ou do material de polimento. Pequenas quantidades de Cl, F, Ca, e Na foram encontradas, possivelmente por causa de resíduos de sais provenientes da água. As amostras

dos implantes 3I, mostraram um espectro contendo Ca e P (estado oxidado) mas não Si. A conclusão deste trabalho é que uma superfície “limpa” é a superfície com apenas uma fina camada de óxido nativo presente. Os resultados deste trabalho demonstram que cada um dos implantes analisados mostrou algum grau de contaminação. Por ordem decrescente, as amostras mais “limpas” são Osseodent, Nobelpharma, 3I e Swede-Vent. Espessura da camada de óxido de titânio e presença de contaminantes dependem, em grande parte, das condições de manufaturamento. A fabricação no torno, a usinagem, velocidade e pressão de instrumentação, temperatura da superfície, exposição ao ar, lubrificantes, bem como procedimentos de limpeza e esterilização podem interferir na qualidade da superfície do implante. Porém, até o presente momento o significado clínico relativo a espessura e presença de contaminantes é desconhecido.

MACHNEE *et al.* (1993) avaliaram através de ESCA a composição e espessura da camada de óxido de discos de titânio que foram submetidos a quatro formas diferentes de limpeza superficial. Os resultados mostraram que a camada de óxido é formada basicamente de TiO_2 e que as quatro formas de procedimentos de limpeza têm a mesma influência sobre a superfície do titânio.

OLEFJORD & HANSSON (1993) analisaram a composição e espessura da camada de óxido de titânio de 04 marcas comerciais diferentes: Astra (Möln dal / Suécia), Nobel Biocare (Gotenburgo / Suécia), Screw-Vent (Encino / California / USA) e IMZ (Mannheim / Alemanha), os três primeiros estavam estéreis pelo fabricante e o último (IMZ) não estéril. O método de análise utilizado foi a espectroscopia foto-elétrica com Raio X (XPS) para análise química e mensuração

da espessura da camada de óxido e microscopia eletrônica de varredura para avaliação da topografia superficial. A camada de óxido predominante foi TiO_2 , porém os estados TiO e Ti_2O_3 também foram encontrados. A espessura da camada de óxido encontrada no implante IMZ foi de 3,4 nm e dos demais implantes foi de $4,6 \pm 0,4$ nm. As superfícies de todas as amostras apresentavam contaminantes orgânicos e inorgânicos: implante Astra: N e Cl; implante Nobel Biocare: Zn, Ca, N e Si; Screw-vent: F, Ca, Cl, N e Si; Implante IMZ: N, Ca, e Zn. Quanto ao significado da presença de contaminantes, os autores consideram os inorgânicos mais prejudiciais, que surgem durante o processo de produção e manuseio, pois podem catalizar a reação de oxigênio ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) e diluir o Titânio ($\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$).

LARSSON *et al.* (1994) estudaram a formação óssea ao redor de implantes com superfícies e espessuras da camada de óxido de titânio diferentes. Os implantes foram divididos em 4 grupos: 1- usinados, 2- eletropolidos, 3- eletropolidos e anodizados em 10 V e 4- eletropolidos e anodizados em 80 V. As superfícies foram analisadas através de espectroscopia eletrônica de Auger. Os resultados mostraram que Ti, O e C foram os principais elementos encontrados. Ca, S, Si, P, Cl e Na também foram encontrados em algumas amostras. O grupo 4 foi o que apresentou menor contaminação superficial em relação aos demais grupos. Em relação a espessura das camadas de óxido de titânio, o grupo 1 apresentou (4 nm), o 2 (4-5 nm), o 3 (21 nm) e o 4 (180 nm). Após a análise os implantes foram inseridos em tibia de coelhos que foram sacrificados após 7 e 12

semanas. Os resultados mostraram pouca variação na morfologia do osso formado ao redor dos implantes, e um alto grau de contato entre o osso e a superfície do implante foi encontrado em todos os grupos avaliados, sendo que o grupo 2 apresentou o menor grau de contato. Foi observado ainda, que o grupo 4 apresentou uma tendência de formação óssea mais rápida, porém sem diferenças estatisticamente significativas. Segundo os autores, a camada de óxido é benéfica para a aposição de osso, mas a espessura e a microestrutura podem ser menos importantes.

WALIVAARA *et al.* (1994) avaliaram *in vitro* a adsorção de proteínas e a ativação por contato ao titânio da coagulação com diferentes camadas de óxidos. Os resultados demonstraram que a espessura dos óxidos e a contaminação por carbono não interferiram na ativação por contato e na adsorção de proteínas.

LARSSON *et al.* (1996) realizaram um trabalho para avaliar a resposta tecidual frente a implantes com topografia de superfície e espessuras da camada de óxido diferentes. 96 implantes de titânio cp (3,75 x 4,0 mm) foram divididos em 4 grupos de 24 implantes cada: 1- implantes com superfície usinada (controle), 2- implantes com superfície usinada e oxidados por anodização (80 V em solução eletrolítica de ácido acético), 3- implantes com superfície eletropolida, 4- implantes com superfície eletropolida e anodizada. Após a preparação as amostras foram embaladas e esterilizadas em autoclave. Em seguida as amostras foram submetidas à espectroscopia eletrônica de Auger (AES) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise SEM mostrou que os implantes do grupo 1 e 2 apresentavam uma superfície muito semelhante, sendo esta rugosa. Os

eletropolidos (grupo 3) tinham uma superfície lisa e os eletropolidos e anodizados (grupo 4) intercalavam áreas rugosas com áreas lisas. Os resultados da AES mostraram grandes concentrações de Ti, O e C para todos os grupos, sendo que, além de Ti, O e C, no grupo 1 também foram encontrados Cl, Na e traços de Ca, S, P, Si e F; no grupo 2 foram encontrados Na e traços de Ca, S, P, Cl e Si; no grupo 3 traços de Ca, S, P, Cl e Si e no grupo 4 traços de S, Cl e Na. Em relação a espessura da camada de óxido, os implantes do grupo 1 apresentaram 3-5 nm, os do grupo 3 apresentaram 2-3 nm e os implantes do grupo 2 e 4 mostraram espessuras de 180-200 nm. Todas as amostras tiveram composição superficial relativamente similar. O principal contaminante foi o carbono, provavelmente, pela adsorção de hidrocarbonos dos solventes e pela exposição ao ar. Em seguida os implantes foram inseridos em tíbias de coelhos e foram sacrificados em três intervalos diferentes: 1, 3 e 6 semanas. Na primeira semana a quantidade de osso formada e quantidade de osso em contato com o titânio era maior nos implantes usinados. Na terceira semana o osso formado teve uma área de contato semelhante nos quatro grupos. Na sexta semana os implantes de todos os grupos apresentaram resultados semelhantes, exceto os do grupo 3 (eletropolidos), que apresentaram piores resultados tanto na área de osso em contato com a superfície quanto na formação de novo osso. A oxidação anódica na superfície eletropolida promoveu aumento na rugosidade e espessamento da camada de óxido, levando ao aumento da formação óssea. O aumento da camada de óxido em implantes usinados não teve efeito significativo na resposta óssea. Os autores

sugerem que a topografia da superfície e a espessura da camada de óxido influenciaram a resposta óssea junto ao implante de titânio.

NYGREN *et al.* (1997) avaliaram a reação do sangue frente ao titânio usando a seguinte metodologia: lâminas de titânio tiveram sua camada natural de óxido removidas com ácido fluorídrico. Em um grupo foi aplicado ácido nítrico por 1 hora para formar nova camada de TiO_2 , outro grupo foi submetido a ar quente à $700^\circ C$. A análise com AES, mostrou que as superfícies oxidadas com ácido nítrico mostrou C($20 \pm 2\%$), Ti ($21 \pm 2\%$), O ($57 \pm 6\%$) e F ($<2\%$). As superfícies submetidas ao calor mostrou C($14 \pm 2\%$), Ti ($21 \pm 2\%$), O ($66 \pm 2\%$). Neste trabalho foi observado que proteases séricas da coagulação e o sistema complemento são ativados em aproximadamente 5 segundos após o sangue entrar em contato com a superfície do TiO_2 . Este estudo mostra que o complexo biofilme de proteínas e células é formado em segundos. O biofilme pode conter proteínas que promovem adesão celular e mediadores que ativam as células.

HELSING (1997) analisou através de espectroscopia eletrônica Auger (AES) a superfície de quatro diferentes marcas comerciais de implante: Nobel Biocare (Gotenburgo / Suécia), 3I (west Palm Beach / Florida / USA) , Impl-Med (Florida / USA) e Restore (Minnesota / USA). Os resultados encontrados mostraram que Ti, O e C foram encontrados em maior escala em todas as amostras. Os implantes Nobel Biocare foram os que apresentaram maior pureza na superfície de óxido.

SAWASE *et al.* (1998) estudaram as características superficiais de três implantes comercialmente disponíveis: Nobel Biocare (superfície usinada lisa), IMZ e ITI (superfícies mais rugosas tratadas com plasma-spray). As análises foram realizadas através de espectroscopia eletrônica de Auger (AES) e espectroscopia eletrônica de Raio X (XPS). Nos implantes Nobel Biocare, titânio puro foi encontrado abaixo da camada de TiO_2 . Em contrapartida nos implantes IMZ e ITI, que são implantes coberto por plasma-spray de titânio, átomos de oxigênio foram encontrados consideravelmente abaixo da camada de TiO_2 . Em função dos resultados encontrados e visto que os implantes apresentam osseointegração semelhante, os autores sugeriram que cada implante reage de maneira diferente em relação ao osso vital.

PROPOSIÇÃO

O presente trabalho teve como objetivo analisar a composição química, bem como a espessura da camada de óxido de titânio de cinco diferentes marcas de implantes dentais osseointegráveis disponíveis no mercado, através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS).

MATERIAL E MÉTODOS

I - Seleção do Material:

Para a realização deste estudo foram utilizados 11 implantes usinados de superfície lisa e rosqueáveis de 05 marcas comerciais disponíveis no mercado, divididos em 5 grupos diferentes.

Grupo A - Dois implantes de 3,75 x 10 mm da Nobel Biocare[®] (Gotemburgo / Suécia);

Grupo B - Dois implantes de 3,75 x 10 mm da 3I[®] (West Palm Beach / Florida / EUA);

Grupo C - Dois implantes de 3,75 x 10 mm da Master[®] - Conexão (São Paulo / S.P. / Brasil);

Grupo D - Dois implantes de 3,75 x 10 mm da Tiumium Fix[®] - AS Technology (São José dos Campos / S.P. Brasil);

Grupo E – Três implantes de 3,75 x 10 mm da Napio[®] (Bauru / S.P. / Brasil).

Os implantes foram removidos de suas embalagens originais e imediatamente inseridos no espectrômetro para serem submetidos a análise de superfície para obtenção da espessura da camada de óxido de titânio e presença de contaminantes.

II - Análise de Superfície:

Para caracterizar a composição química bem como a espessura da camada de óxido de titânio que se forma ao redor dos implantes foi empregada a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS), podendo também ser denominado ESCA (“Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis”).

As análises por ESCA são realizadas em ambiente de ultra-alto vácuo ($10^{(-9)}$, $10^{(-10)}$ Torr) para evitar a contaminação pela atmosfera residual, onde uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar elétrons da amostra, que escapam com uma energia cinética (E_k). E_k é dada pela reação de Einstein, $E_k = hv - E_B$, onde E_B é a energia de ligação deste elétron em relação ao nível de vácuo e hv é a energia do fóton incidente (1486,6 eV no nosso caso). Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons ejetados possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos do fotoelétron nos “níveis de caroço” (níveis mais internos). A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata do pico indica o estado químico do átomo emissor (NASCENTE 1998).

As amostras foram submetidas para análises por espectroscopia de fotoelétrons que foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, no Departamento de Física Aplicada, e para tal foi usado um aparelho

analisador VSW HA 100 – VSW Scientific Instrument LTDA[®] (Manchester – Inglaterra), (figura 1) composto de:

- Analisador de energia de elétrons de alta resolução;
- Câmara de ultra-alto vácuo;
- Fonte de raios-X com anôdo duplo (Mg/Al);
- Canhão de elétrons;
- Canhão de íons para limpeza de amostras e perfilamento de composição com XPS ou AES;
- Dispositivo para inserção rápida de amostras para introdução da amostra da atmosfera para a câmara sem quebra de vácuo;

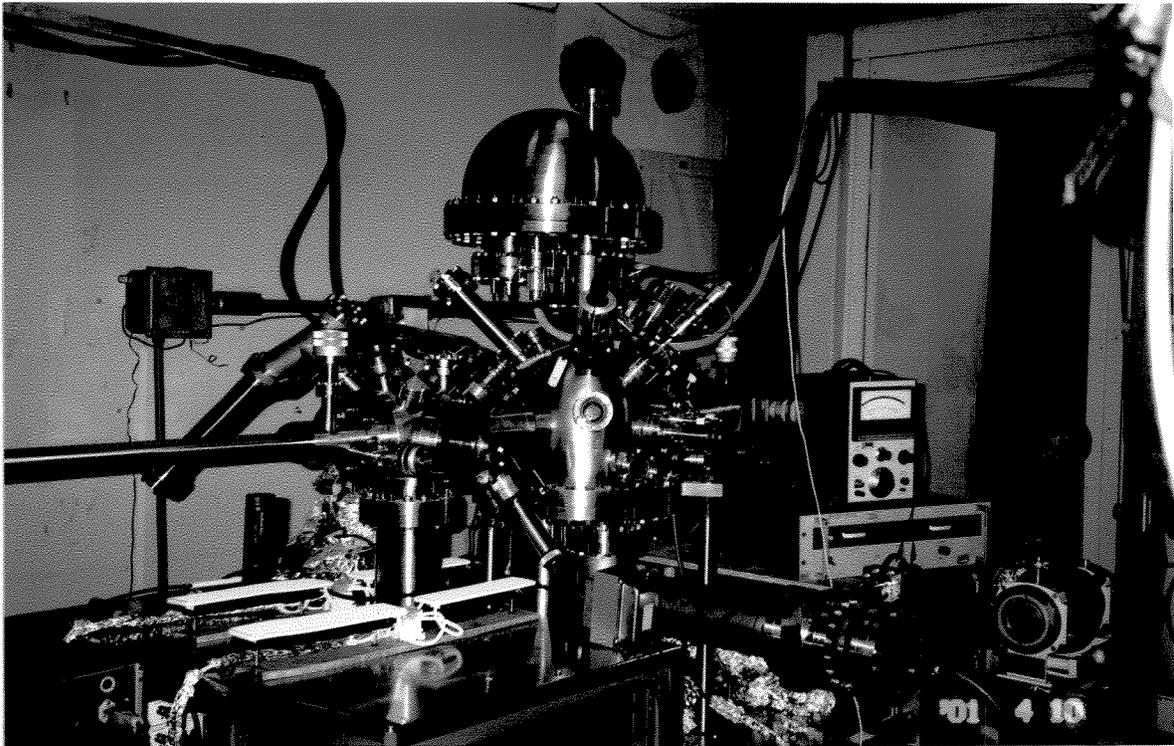


Figura 1: Espectrômetro de superfícies - Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de Campinas.

III - Determinação da Espessura da Camada de Óxido

Para se determinar a espessura da camada de óxido que recobre o implante usou-se a propriedade dos feixes de elétrons que têm sua intensidade atenuada exponencialmente ao atravessarem a matéria. No estudo de OLEFJORD & HANSSON (1993), foi mostrado que a intensidade do sinal correspondente ao óxido cresce com o aumento da espessura da camada segundo a relação:

$$I^{ox} = YD^{ox} \sin(\theta) \{1 - \exp[-a^{ox}/(\lambda^{ox} \sin(\theta))]\} \quad \text{equação 1}$$

e a intensidade correspondente ao metal decresce segundo a relação:

$$I^{met} = YD^{met} \sin(\theta) \{\exp[-a^{ox}/(\lambda^{met} \sin(\theta))]\} \quad \text{equação 2}$$

Onde I^{ox} e I^{met} são as intensidades dos fotoelétrons correspondentes à um mesmo nível eletrônico de um átomo de Ti na camada de óxido e no metal respectivamente, Y é uma constante que depende do material em estudo e do analisador que está sendo usado, D^{ox} e D^{met} a densidade do óxido e do metal, θ é o ângulo que o elétron emergente faz com a superfície do material analisado. λ^{ox} e λ^{met} são o livre caminho médio de um elétron cuja energia cinética é igual a $E_k = h\nu - E_B$ onde $h\nu$ e E_B já foram definidos anteriormente. A relação entre λ^{ox} , λ^{met} e a energia cinética do elétron é mostrada no gráfico 1.

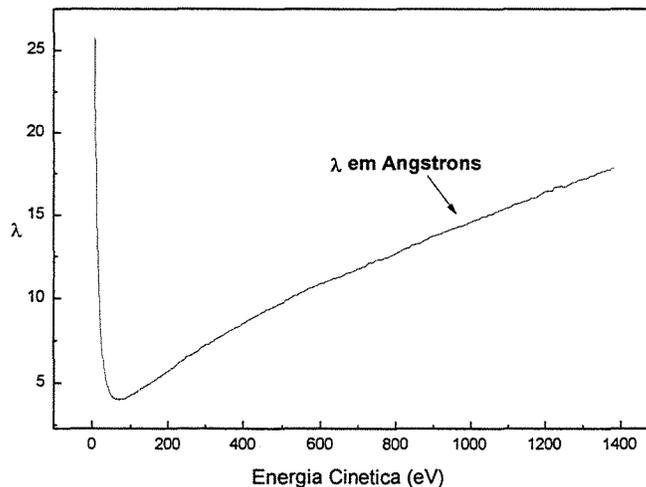


Gráfico 1 - Livre Caminho Médio em função da Energia Cinética (E_k)

Antes de determinar as intensidades I^{ox} e I^{met} é necessário estudar os vários componentes que estão presentes no espectro experimental da linha 2p do Ti que usamos na determinação da espessura da camada de óxido.

Primeiramente a linha 2p é composta por dois níveis, 2p_{1/2} e 2p_{3/2}, separados por 6,15eV (WAGNER *et al.* 1978), que serão excitados por Raio X característico do Al. Esta radiação possui uma linha principal em 1486,6eV e linhas secundárias em 1496,4eV, 1498,4eV, 1506,7eV, e 1510,0eV, portanto nosso espectro terá picos para cada um dos dois níveis e para cada energia dos fótons. Além disso o Ti pode ter três estados de oxidação, Ti₂O₃, TiO₂ e TiO, então o espectro completo será composto de quatro conjuntos de picos separados por energias conhecidas sobrepostas a um fundo de elétrons inelásticos (OLEFJORD & HANSSON 1993). Apresentamos, como ilustração, no gráfico 2, um espectro 2p do Ti.

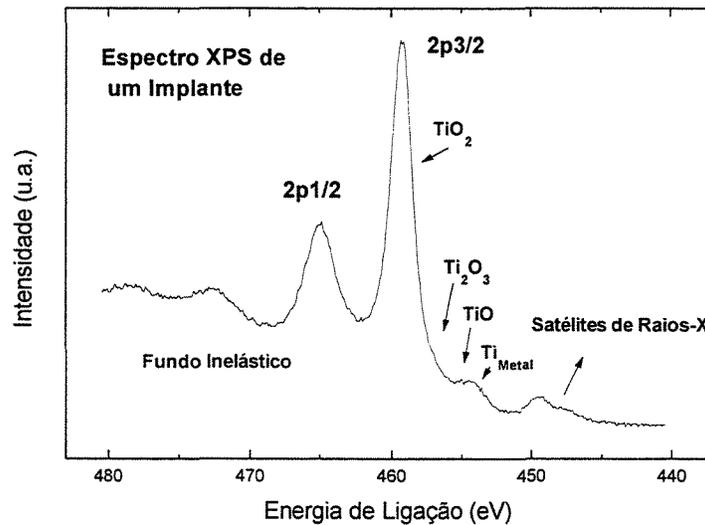


Gráfico 2 - Espectro XPS da linha 2p do Ti mostrando os principais componentes.

Antes de decompor o espectro para separar as várias componentes de interesse foram subtraídos as contribuições dos satélites de raios-X e do fundo inelástico (PROCTOR & SHERWOOD 1982). Utilizou-se então um programa de ajuste ("fitting") (Origin Microcal Software[®], inc. Northhamptom, USA), para minimizar a diferença entre o espectro experimental e o envelope gerado colocando uma curva gaussiana sobre cada componente esperada, ou seja um total de 8 picos, quatro 2p1/2 e quatro 2p3/2. Todos os parâmetros conhecidos como as separações entre picos, a relação entre a intensidade das componentes 2p1/2 e 2p3/2 foram fixados, além disso impusemos que a largura dos componentes 2p1/2 fossem iguais o mesmo acontecendo para os 2p3/2. O gráfico 3 mostra o resultado deste tratamento para a mesma amostra demonstrada no gráfico 2.

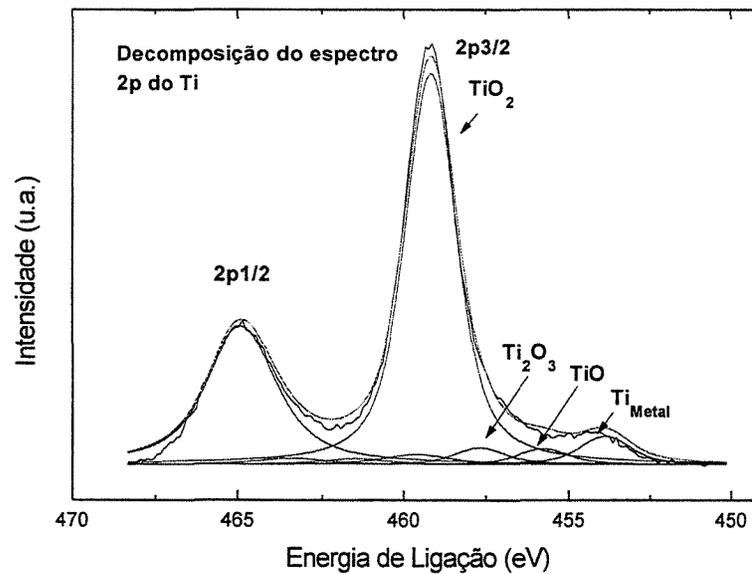


Gráfico 3 - Espectro XPS da linha 2p do Ti mostrando as contribuições dos diferentes estados de oxidação

As áreas correspondentes aos picos do TiO_2 e Ti_{Metal} correspondem a I^{ox} e I^{Met} respectivamente. Assumindo a aproximação de que $\lambda^{ox} = \lambda^{met}$, a espessura da camada de óxido vem obtido da fórmula (equações 1 e 2) OLEFJORD & HANSSON (1993):

$$a^{ox} = \lambda^{ox} \text{sen}(\theta) \ln[D^{met} I^{ox} / (D^{ox} I^{met})] \text{ equação 3.}$$

Os seguintes valores tem sido usado como parâmetro (OLEFJORD & HANSSON 1993).

$$D^{met} = 0,094 \text{ mol/cm}^3$$

$$D^{ox} = 0,053 \text{ mole/cm}^3$$

$$\lambda^{ox} = 1,7 \text{ nm}$$

$$\theta = \pi/2$$

IV - Determinação dos Contaminantes na Camada de Óxido.

A fim de não permitir a contaminação dos implantes os mesmos foram montados numa haste de ouro utilizando a própria embalagem do fabricante para manuseá-las.

A quantidade de um dado elemento na região superficial está diretamente relacionado a área do respectivo pico no espectro XPS através de relação apresentado na equação 4 (OLEFJORD & HANSSON 1993).

$$Q_i = I_i / [T(E_k) \cdot \lambda(E_k) \cdot \sigma_i] \quad \text{equação 4.}$$

onde:

I_i = área do pico correspondente ao elemento i

$T(E_k)$ = transmissão do analisador de elétrons para elétrons com energia cinética E_k . Onde $E_k = h\nu - E_B$

$\lambda(E_k)$ = caminho livre médio para elétrons com energia E_k .

σ_i = secção de choque para excitação de um fotoelétron correspondente ao pico em estudo (SCOFIELD 1976).

Para relacionarmos as quantidades de cada elemento presente é necessário calcular a concentração normalizada, ou seja:

$$C_i = 100 \frac{Q_i}{\sum_{j=1}^n [Q_j]} \quad j=1 \text{ até } n \text{ (n número de elementos), equação 5}$$

C_i = concentração em porcentagem atômica do elemento i .

Resultados

I – Espessura da Camada de Óxido de Titânio

Em relação à espessura da camada de óxido, os resultados estão apresentados no quadro 1. Os grupos A e E, apresentaram maiores espessuras nominais com média de 14,8 e 11,0 nm respectivamente. Os demais implantes, grupos B, C e D mostraram espessuras muito semelhantes, com média de 6,3; 6,0 e 6,3 nm respectivamente (Quadro 1).

Quadro 1- Espessuras nominais (nm) obtidas através de Espectroscopia de fotoelétrons excitada por Raios-X (XPS).

| Amostra | A | B | C | D | E |
|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 16,9 | 6,6 | 5,9 | 6,5 | 14,0 |
| 2 | 12,7 | 5,9 | 6,1 | 6,0 | 11,1 |
| 3 | | | | | 8,0 |
| Média | 14,8 ± 2,96 | 6,3 ± 0,49 | 6,0 ± 0,14 | 6,3 ± 0,35 | 11,0 ± 3,0 |

II – Composição da Camada de Óxido de Titânio

A composição da superfície externa dos implantes analisados foram identificados e quantificados através de varreduras detalhadas em torno dos picos de interesse, que podem ser observados nos gráficos de 4 a 8 e no quadro 2, nos quais são observados espectros de cada um dos implantes onde várias das impurezas detectadas têm picos característicos.

Deste conjunto de espectros podemos observar que em todos os implantes verificou-se a presença de Ti, O e C, além de Au que provém da haste de ouro para sustentar a amostra no analisador. Os implantes do grupo A (Nobel Biocare) (gráfico 4), além de apresentarem apenas os elementos supracitados,

também apresentaram as menores taxas de C em sua superfície e consequentemente maior quantidade de Ti e O, o que lhe confere maior pureza em relação aos demais (quadro 2). Os implantes do grupo C (Master- Conexão) (gráfico 6) e D (AS Technology) (gráfico 7) apresentaram também Si. Os implantes do grupo B (3I) mostraram como impurezas traços de Si e P (gráfico 5). Os Implantes do grupo E (Napio) (gráfico 8) mostraram além de Ti, O, e C; Al e Pb, e, curiosamente, apenas uma amostra apresentou Si e outra F. Os resultados destas análises estão apresentados no quadro 2.

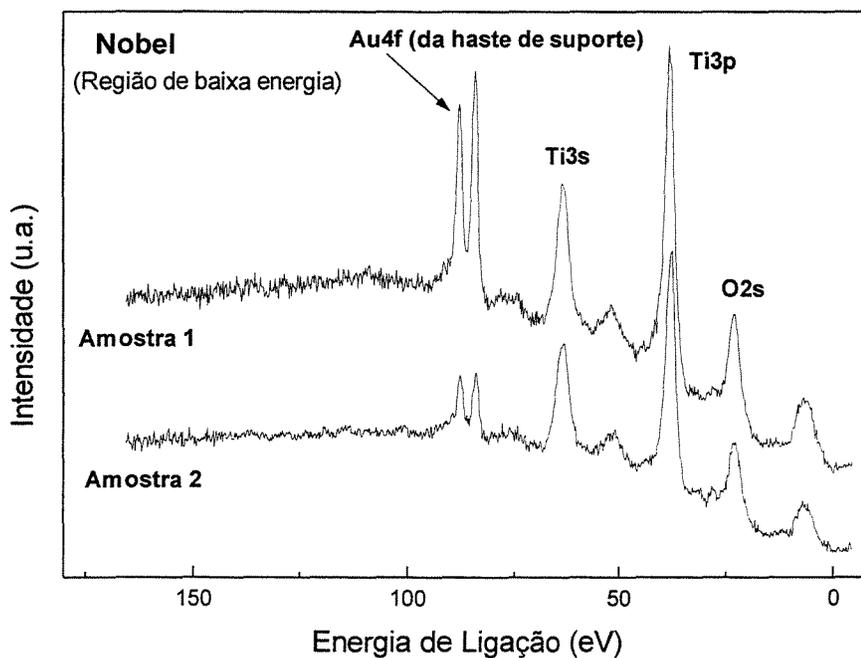


Gráfico 4 – Implantes do grupo A (Nobel Biocare), espectros muito parecidos e livres de contaminantes.

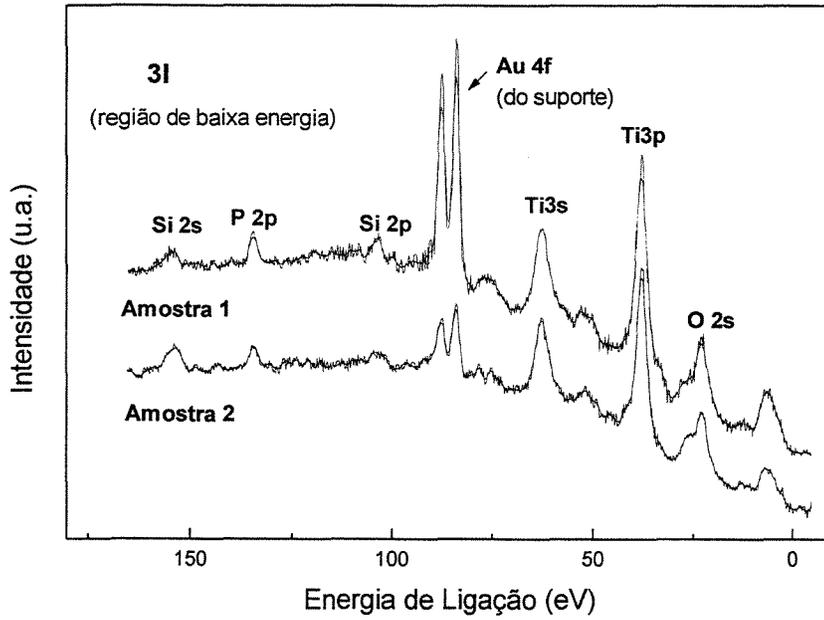


Gráfico 5 – Implantes do grupo B (3I), apresentam pequenas quantidades (traços) de Si e P como impurezas.

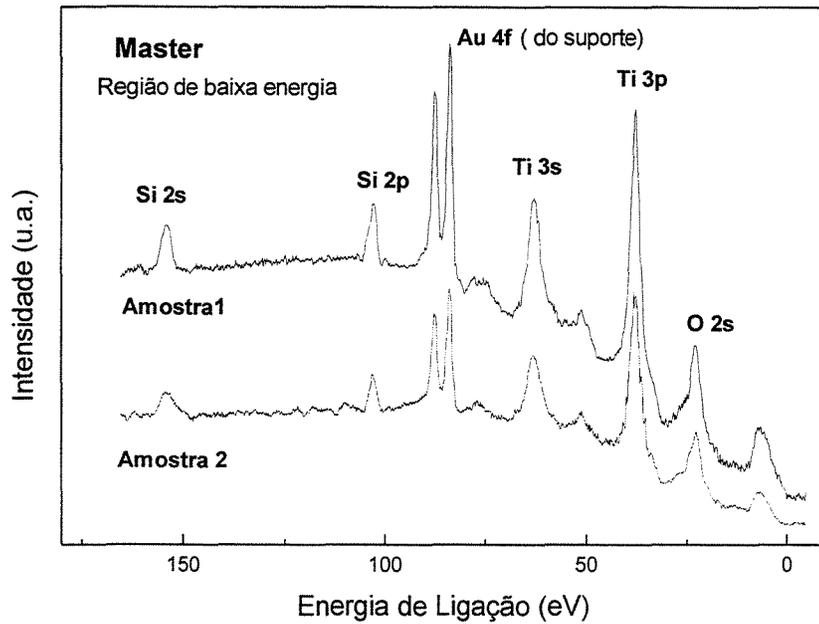


Gráfico 6 - Implantes do grupo C (Conexão), apresentando Si como impureza.

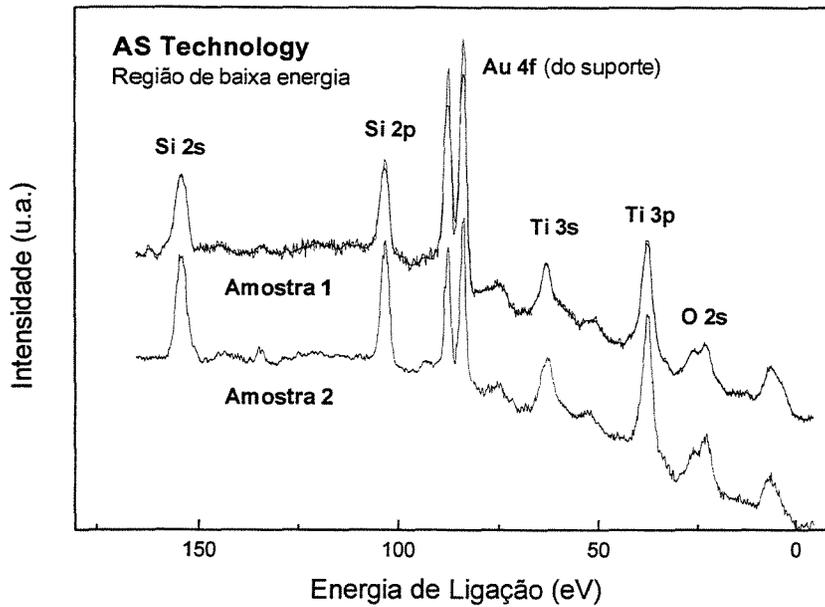


Gráfico 7 - Implantes do grupo D (AS Technology) apresentam Si como impureza.

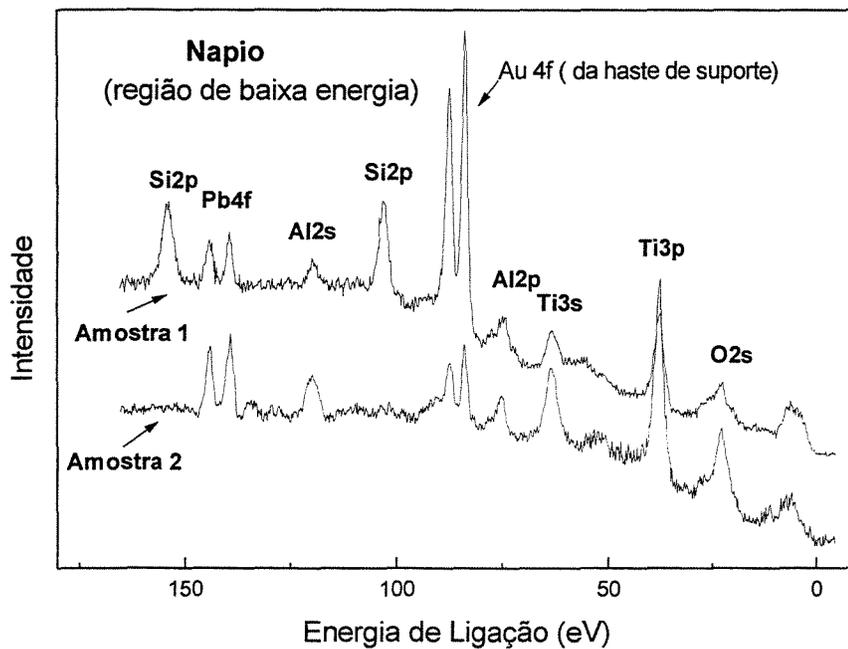


Gráfico 8 - Implantes do grupo E (Napio), mostrando a presença de Pb, Al e Si, além do Ti e O esperados. Curiosamente o Si está presente em apenas uma das amostras.

Os Gráficos de 9 a 13 mostram, como exemplo o detalhamento dos espectros dos elementos químicos presentes na superfície de uma amostra do grupo B (3I).

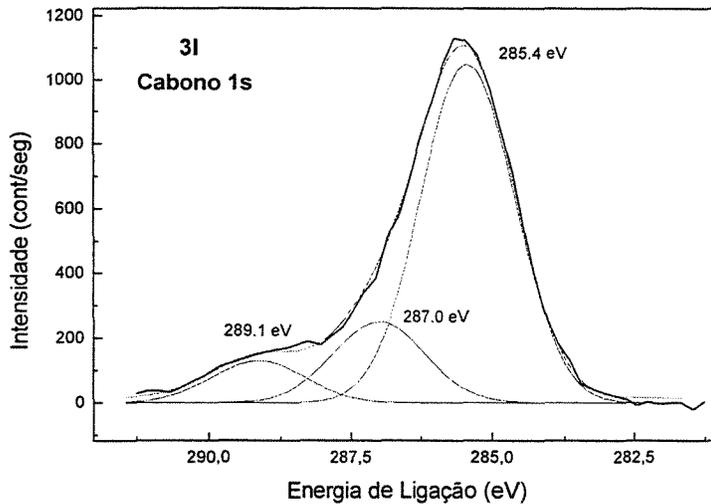


Gráfico 9 - Espectro detalhado do Carbono de uma amostra 3I (grupo B). Nota-se a presença de três tipos de ligação química, o pico maior em 285,4 eV seria de um hidrocarboneto e o em 287,0 eV devido ao C ligado a um grupo OH (OLEFJORD & HANSSON 1993).

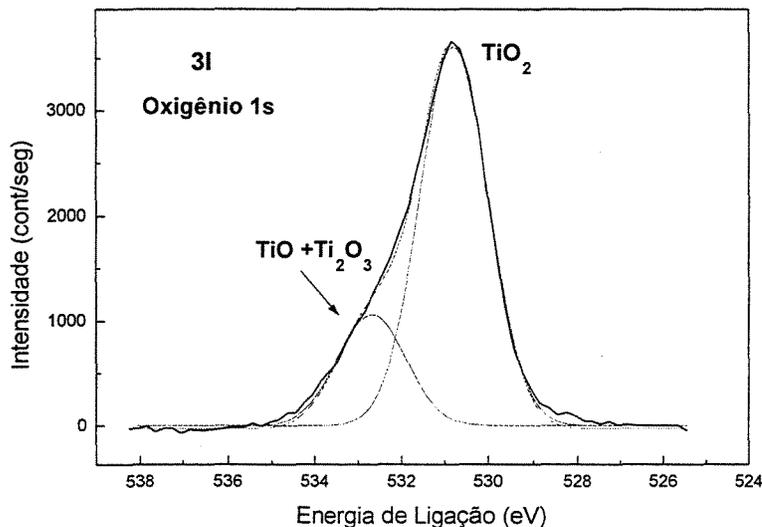


Gráfico 10 - Espectro detalhado do oxigênio numa amostra 3I (grupo B). As duas componentes estão identificadas na figura. Possivelmente parte do pico menor poderia ser atribuído ao oxigênio em grupos OH (OLEFJORD & HANSSON 1993).

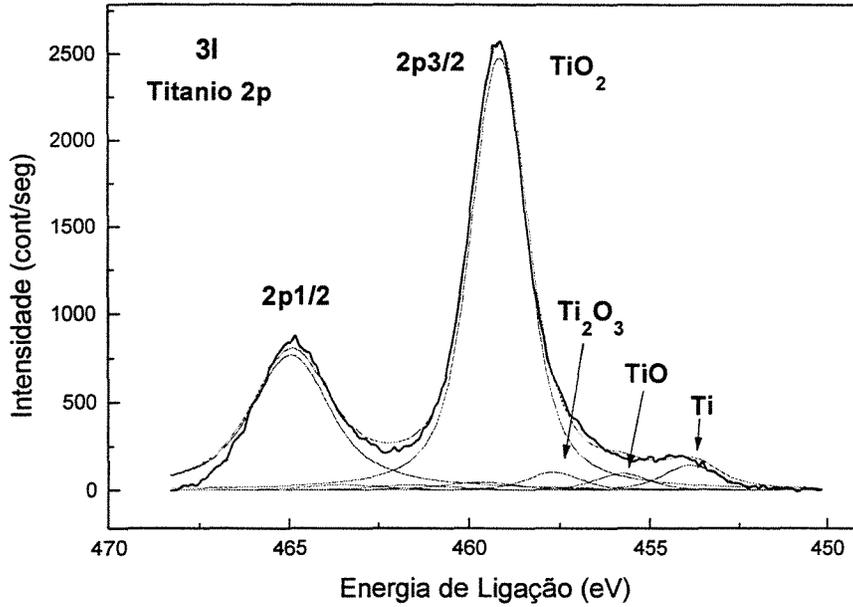


Gráfico 11 - Espectro detalhado do Titânio numa amostra 3I (grupo B). Nota-se a presença do titânio metálico e do óxido.

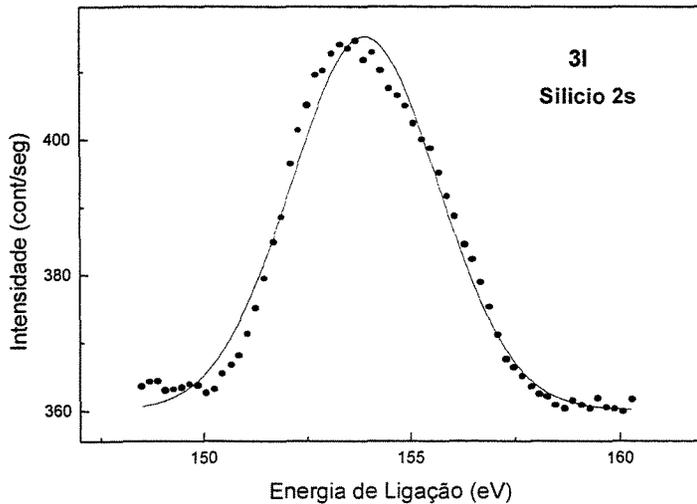


Gráfico 12 - Região do pico do Si retirado do Gráfico 5 (3I amostra 2), após um processo de alisamento ("smoothing") para retirar ruído. O resultado não é confiável e serve apenas para mostrar que a amostra contém traços de Si mas não é possível sua quantificação.

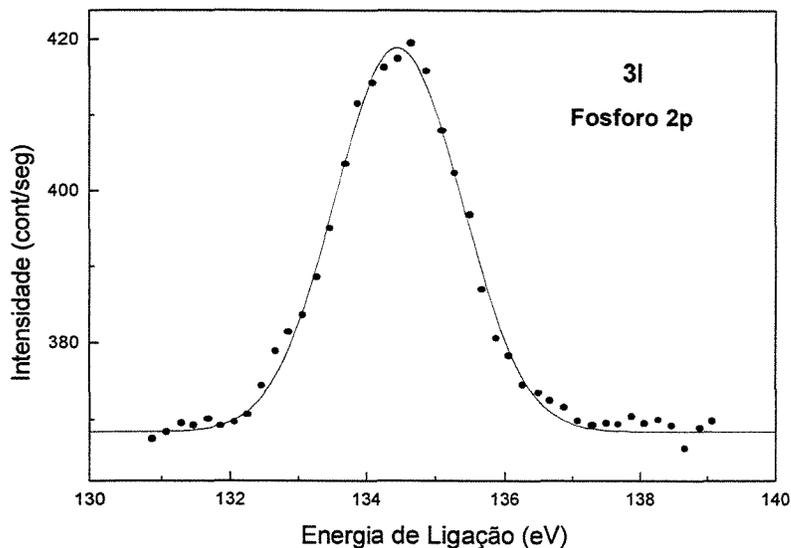


Gráfico 13 - Região do pico do P retirado do gráfico 5 (3I amostra 2) após um processo de alisamento (“smoothing”) para retirar ruído. O resultado não é confiável e serve apenas para mostrar que a amostra contém traços de P mas não é possível sua quantificação.

Quadro 2 – Composição química percentual da camada superficial de óxido de titânio dos implantes analisados.

| Amostra | Ti 2p3/2 | O 1s | C 1s | Pb 4f7/2 | P | Si 2p | Al | F 1s |
|---------|----------|------|------|----------|------|-------|-----|------|
| 1 (A) | 25,6 | 66,4 | 8,0 | | | | | |
| 2 (A) | 25,8 | 66,0 | 8,2 | | | | | |
| 1 (B) | 16,1 | 42,5 | 41,4 | | <0,1 | <0,1 | | |
| 2 (B) | 13,4 | 40,1 | 46,5 | | <0,1 | <0,1 | | |
| 1 (C) | 19,4 | 42,9 | 34,2 | | | 3,5 | | |
| 2 (C) | 15,6 | 39,1 | 41,4 | | | 3,9 | | |
| 1 (D) | 9,8 | 36,9 | 40,2 | | | 13,1 | | |
| 2 (D) | 9,8 | 35,1 | 43,6 | | | 11,5 | | |
| 1 (E) | 16,4 | 41,9 | 32,8 | 0,5 | | | 6,0 | 2,4 |
| 2 (E) | 12,7 | 46,4 | 33,9 | 0,4 | | | 6,6 | |
| 3 (E) | 5,5 | 27,6 | 53,3 | 0,2 | | 11,0 | 2,4 | |

DISCUSSÃO

A adequada resposta tecidual ao implante e conseqüente sucesso na osseointegração, envolve fatores inerentes ao hospedeiro, à técnica cirúrgica e ao implante propriamente dito. Em relação ao implante, aspectos relativos à composição da liga e à superfície são de extrema importância para o êxito da terapia, envolvendo fatores mecânicos, tais como tamanho, forma, topografia superficial, bem como fatores químicos e físicos associados a composição e estrutura da camada superficial do implante (SMITH *et al.* 1991).

O titânio é o material mais utilizado na confecção de implantes, dentre outros fatores, por ser um dos metais mais reativos da natureza, isso significa que em contato com ar, água ou qualquer outro eletrólito um óxido de titânio é formado espontaneamente na superfície do metal. Esse óxido é um dos mais resistentes, formando um filme denso que protege o metal de ataques químicos (corrosão), incluindo a agressão de fluidos do corpo. Logo, em termos de biocompatibilidade, as propriedades do óxido são mais importantes que a do metal (SCHROEDER 1996b). A interação superfície-tecido é determinada pela camada de óxido e não pelo metal em si (KASEMO & LAUSMAA 1988).

As propriedades da camada superficial do óxido formado sobre a superfície dos implantes, tais como espessura, composição e microestrutura do óxido dependerá da pressão, velocidade de usinagem, procedimentos de limpeza e esterilização (APARICIO & OLIVÉ 1992; BINON *et al.* 1992; KASEMO &

LAUSMAA 1988). SMITH *et al.* (1991) propuseram que a contaminação do óxido de titânio por componentes orgânicos e inorgânicos, pode diminuir a energia superficial e isto pode interferir na adesão entre o implante e o osso. A presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, na superfície de óxido do implante pode invalidar a utilização do implante (KASEMO 1983).

Esta pesquisa foi conduzida com o intuito de avaliar a possível presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos em cinco diferentes marcas de implantes disponíveis no mercado, além de avaliar a espessura da camada de óxido de titânio desses implantes, visto que uma série de trabalhos mostram a importância das características superficiais dos implantes (APARICIO & OLIVÉ 1992; KASEMO 1983; KASEMO & LAUSMAA 1988; LARSSON *et al.* 1994; 1996; OLEFJORD & HANSSON 1993).

Existem atualmente um grande número de técnicas de análise de superfícies que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material analisado (NASCENTE 1998). A escolha da técnica mais apropriada, depende do tipo de informação que é relevante ao objetivo do trabalho. No presente trabalho, dois tipos de informação são importantes: 1) como a osseointegração ocorre através da interação química entre o tecido ósseo e a superfície do implante, e se são os elétrons de valência dos átomos dessa superfície que estarão interagindo com o tecido ósseo, deveremos obter informações sobre quais são estes átomos e seus respectivos estados químicos. 2) Outra informação relevante é quanto a espessura da camada de óxido de Ti,

uma vez que é sabido que a integração só acontece na presença de tal camada, e a literatura tem relatado diferentes respostas teciduais frente a variação na espessura desta camada.

Técnicas tipo EDS (espectroscopia de energia dispersa por raios X) ou Microscópica Eletrônica de Varredura seriam, no nosso caso, inapropriadas, pois analisam uma camada com espessura em torno de 10.000 Å e enquanto os átomos de interesse estão todos na camada atômica mais externa que tem menos de 10 Å de espessura (NASCENTE 1998). Assim, dentro do objetivo proposto no presente trabalho, a técnica mais apropriada, capaz de fornecer o tipo de informação requerida é a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS), também conhecida por ESCA (Espectroscopia Eletrônica para Análise Química). Esta técnica analítica tem como elemento amostrador, fotoelétrons excitados por raios X, onde a energia cinética dos mesmos traz informações sobre o estado químico do átomo que deu origem ao fotoelétron (NASCENTE 1998). Adicionalmente, como estes elétrons têm baixa energia, conseguem percorrer uma distância muito pequena dentro de sólidos antes de interagirem inelasticamente com a matriz sólida, portanto os elétrons que conseguirem sair do sólido sem perder energia provém de uma camada muito fina, da ordem de no máximo algumas monocamadas atômicas, ou seja, só trazem informações sobre as últimas camadas atômicas. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez do XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, sendo hoje empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores, e

amostras biológicas, na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes) (NASCENTE 1998; KASEMO 1983; KASEMO & LAUSMAA 1988; SMITH *et al.* 1991).

Outra possibilidade seria a técnica de AES (Espectroscopia de Elétrons de Auger), porém é bastante sensível no sentido qualitativo e não quantitativo, ou seja, possibilita boa análise de quais elementos estão presentes porém é difícil determinar sua concentração, além de ser mais complicada tecnicamente (NASCENTE 1998).

É necessário saber que quando tentamos obter informações sobre a natureza e localização de um número muito pequeno de átomos como no presente trabalho, onde toda interação acontece com a última monocamada, existem limitações na precisão das informações que não dependem do aparelho usado na medida e sim da própria natureza do problema. Isto faz com que os resultados sejam apenas semi quantitativos.

Os implantes examinados eram implantes reais com formato cilíndrico com diâmetro de 3,75 mm apresentando topografia irregular em forma de rosca.

No modelo de placa plana todos os caminhos dos elétrons (linhas verticais) percorrem a mesma espessura de óxido, no implante a distância percorrida no óxido depende de onde originou o elétron. Vemos que para uma amostra cilíndrica, dependendo de onde o foto-elétron se origina, a camada de óxido que ele deverá atravessar para ser detectado poderá parecer ter diferentes espessuras sempre maiores que a real (figura 2), ou seja, os valores que obteremos comparados ao modelo de uma placa plana estará superestimado.

Como as amostras foram montadas exatamente com a mesma geometria em relação a fonte de raios-x e a mesma óptica de entrada do analisador de elétrons, este efeito será muito parecido para todas as amostras, permitindo estudos comparativos independentemente das dificuldades em se determinar com precisão a espessura exata de cada amostra.

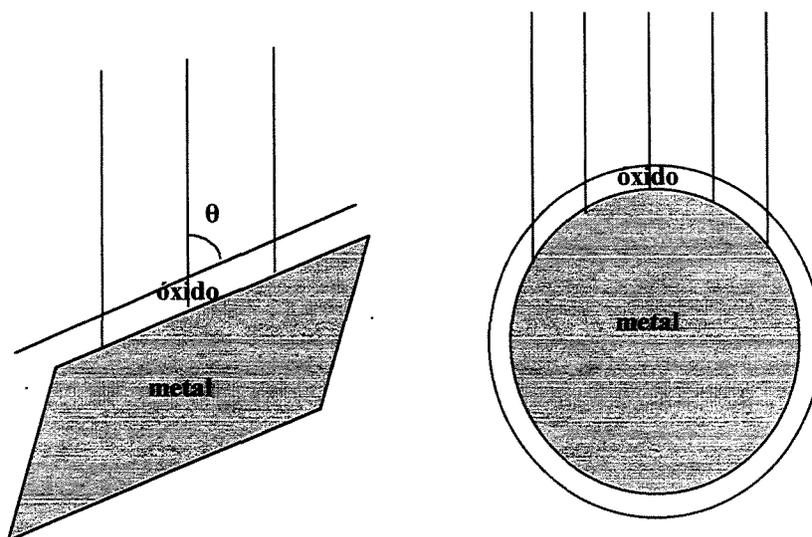


Figura 2 – comparação da incidência dos feixes de elétrons nos modelos de placa plana e parafuso.

O número de implantes na amostra ($n=2$) segue a metodologia proposta em outros trabalhos (APARICIO & OLIVÉ 1992; HELSING 1997; OLEFJORD & HANSSON 1993; SAWASE *et al.* 1998). Alguns trabalhos utilizam em sua metodologia grupos com maior número de amostras (LARSSON *et al.*

1994; 1996), o que não se aplica ao objetivo de nosso trabalho, pois a diferença entre cada amostra em relação as espessuras e aos contaminantes são muito pequenas. No caso dos implantes do grupo E (Napio) (quadro 2), foram utilizadas 03 amostras em função da diversidade de elementos encontrados. Os resultados sugerem um possível descontrole no manufaturamento dos implantes.

As espessuras das camadas de óxido pesquisadas em nosso experimento mostraram que os implantes do grupo A (Nobel Biocare) e grupo E (Napio) apresentaram maiores espessuras nominais, com média de $14,8 \pm 2,96$ e $11,0 \pm 3,0$ nm respectivamente. Os demais implantes, grupo B (3I), grupo C (Conexão) e grupo D (ASTechnology), mostraram espessuras muito semelhantes, com média de $6,3 \pm 0,49$; $6,0 \pm 0,14$ e $6,3 \pm 0,35$ nm respectivamente (quadro 1).

Em termos de espessura da camada de óxido, nossos resultados podem ser comparados a outros trabalhos, somente em relação aos implantes do grupo A (Nobel Biocare), visto que existem outros trabalhos descritos na literatura usando estes implantes (APARICIO & OLIVÉ 1992; OLEFJORD & HANSSON 1993; KLAUBER *et al.* 1990). KLAUBER *et al.* (1990) e OLEFJORD & HANSSON (1993), ao analisarem diversas marcas de implantes, encontraram para os implantes do mesmo fabricante dos aqui incluídos no grupo A (Nobel Biocare) espessura de 2,0 e 4,2 nm respectivamente, resultados estes, bem diferentes dos encontrados no presente trabalho que foi de $14,8 \pm 2,96$ nm de espessura. APARICIO & OLLIVE (1992), encontraram 10,0 nm de espessura, mostrando um valor bem mais próximo do encontrado em nosso experimento. A diversidade nos

resultados pode ser explicada pelo fato de que todas as análises apresentam uma margem de erro alta, porém a análise entre as amostras seguindo uma mesma metodologia é totalmente lícito. Em relação aos demais grupos avaliados, os resultados por nós encontrados não podem ser comparados a outros, pois não existem trabalhos com esta metodologia usando estes implantes.

O verdadeiro significado clínico da espessura da camada de óxido, até o presente momento é desconhecido, porém SUNNY & SHARMA (1991), ao analisar a superfície de placas de titânio com a superfície de óxido alteradas por anodização em diferentes voltagens, obtiveram espessuras de 26,6 nm; 40,8 nm e 128,6 nm. As amostras foram imersas em albumina a 25% mg, gamaglobulina a 15% mg e fibrinogênio a 7,5% mg. Os resultados mostraram que as superfícies com camadas de óxidos de Ti mais espessas apresentaram maior interação com proteínas. LARSSON *et al.* (1996), compararam a neoformação óssea em contato com o titânio em implantes com diferentes superfícies em relação a rugosidade e espessura da camada de óxido. Segundo os autores, tanto a topografia quanto a espessura do óxido influenciaram a resposta tecidual frente a colocação de implantes de titânio em tibia de coelhos. WALIVAARA *et al.* (1994), avaliaram *in vitro* a adsorção de proteínas e a ativação da coagulação por contato ao titânio com diferentes camadas de óxidos. Os resultados demonstraram que a espessura dos óxidos e a contaminação por carbono não interferiram na ativação por contato e na adsorção de proteínas.

Visto que o óxido de titânio formado ao redor dos implantes protege o metal de ataques químicos (corrosão), incluindo a agressão de fluidos do corpo, e

que uma camada de óxido mais espessa poderia apresentar maior interação com proteínas (LAUTENSCHLAGER & MONAGHAN 1993; SUNNY & SHARMA 1991), poderíamos imaginar extrapolações no sentido de que uma camada mais espessa poderia melhorar o processo de osseointegração e/ou a manutenção dos implantes ao longo dos anos.

Quanto a composição da camada de óxido de Titânio, no presente estudo, observou-se a presença marcante de Ti e O, demonstrando a clara presença de óxido de titânio na superfície dos implantes analisados (quadro 2). Em nosso trabalho foram encontrados três tipos diferentes de óxido em todos os espécimes (TiO_2 , TiO e Ti_2O_3), porém a forma TiO_2 foi muito mais abundante, o que é corroborado por OLEFJORD & HANSSON (1993), que encontraram o TiO_2 como a forma mais predominante na camada de óxido de titânio, porém os estados TiO e Ti_2O_3 também foram encontrados. Isto em função do TiO_2 ser a forma mais estável dos possíveis óxidos encontrados na superfície de implantes de titânio.

Além de Ti e O, em todas as amostras foi detectado a presença de C (quadro 2), o que é corroborado por outros estudos (APARICIO & OLIVÉ 1992; BINON *et al.* 1992; LARSSON *et al.* 1994; 1996; OLEFJORD & HANSSON 1993). No entanto a porcentagem de C, que apesar de sempre ser encontrado, significa a presença de contaminantes. No presente estudo, os implantes do grupo A (Nobel Biocare) mostrou-se em menor quantidade (aproximadamente 8%) que os demais implantes (grupos B, C, D, E) (aproximadamente 40%) (quadro 2).

Os implantes do grupo A (Nobel Biocare), além de apresentarem a menor quantidade de C (contaminante orgânico), não apresentaram nenhum contaminante inorgânico (quadro 2), o que não é corroborado por outros trabalhos que tiveram semelhante metodologia (APARICIO & OLIVÉ 1992; KLAUBER *et al.* 1990; OLEFJORD & HANSSON 1993), ou seja, quanto a ausência de contaminantes inorgânicos nos implantes do grupo A (Nobel Biocare), nenhum outro trabalho apresentou os mesmos resultados, porém em diversos estudos, os implantes Nobel Biocare apresentavam-se com menores quantidades de contaminantes que outros grupos analisados nos respectivos experimentos (APARICIO & OLIVÉ 1992; BINON 1992; KLAUBER *et al.* 1990; OLEFJORD & HANSSON 1993).

No presente estudo, os implantes do grupo B (3I) revelaram como impurezas inorgânicas, traços de Si e P (quadro 2). BINON *et al.* (1992), de maneira similar, revelaram a presença de P e Ca, porém a metodologia de análise desenvolvida naquele trabalho foi relativamente diferente da empregada no presente trabalho, visto que utilizaram a espectroscopia de energia dispersa por raios X (EDS) e espectroscopia eletrônica de Auger (AES). Outro aspecto relevante em relação aos implantes 3I, é o fato de terem apresentado os maiores índices de contaminantes orgânicos.

Em relação aos demais implantes do presente experimento: grupo C (Conexão) e grupo D (AS Technology), encontrou-se Si. Nos implantes do grupo E (Napio) encontrou-se Al e Pb, e, curiosamente, apenas uma amostra apresentou Si e outra F (quadro 2).

Segundo BAIER & MEYER (1983), a energia superficial do óxido do metal limpo (sem a presença de contaminantes) é alta, podendo ser vantajoso em termos de adsorção de moléculas e desta forma melhorar a adesão celular. A contaminação da superfície por componentes orgânicos e inorgânicos, pode diminuir a energia superficial e isto pode interferir na adesão entre o implante e o osso (KASEMO 1983).

DAMEN *et al.* (1991) avaliaram a precipitação de fosfato de cálcio na presença do TiO_2 . Os autores sugeriram que a camada de óxido que recobre os implantes de titânio também poderia induzir a precipitação de cálcio ao redor desses implantes, e que inibidores do crescimento dessa camada, por exemplo, contaminantes, poderiam interferir nesse processo. Segundo BINON *et al.* (1992), tanto a espessura da camada de óxido de titânio quanto a presença de contaminantes dependem, em grande parte, das condições de manufaturamento. A fabricação no torno, a usinagem, velocidade e pressão de instrumentação, temperatura da superfície, exposição ao ar, lubrificantes, procedimentos de limpeza e esterilização, bem como manipulação dos implantes com as mãos, podem interferir na qualidade da superfície do implante.

Impurezas orgânicas, em função do carbono ser hidrófobo, poderiam impedir a adesão de biomoléculas, fibroblastos e osteoblastos à superfície do material (BAIER & MEYER 1983; KASEMO & LAUSMAA 1988). Já a presença de impurezas inorgânicas, representadas pelos mais diferentes elementos químicos, poderiam funcionar como células eletrolíticas e interferir na união química na camada de biomoléculas existente entre o implante e o tecido ósseo (BAIER &

MEYER 1983; KASEMO & LAUSMAA 1988; OLEFJORD & HANSSON 1993), além de não estarem definidos ainda os limites normais e patológicos da presença destes elementos químicos, por exemplo, a presença de Pb (chumbo) em algumas amostras analisadas encontradas no presente trabalho. OLEFJORD & HANSSON (1993), consideram, quanto ao significado da presença de contaminantes, os inorgânicos mais prejudiciais, que surgem durante o processo de produção e manuseio. Talvez por estar sempre presente e pela deficiência no controle da presença de carbono, os autores tenham feito tal consideração.

Até o presente momento, o significado clínico relativo a espessura e presença de contaminantes na camada de óxido de titânio nos implantes osseointegráveis é desconhecido. Diversos trabalhos (BINON *et al.* 1992; HELSING 1997; MACHNEE *et al.* 1993; OLEFJORD & HANSSON 1993; SAWASE *et al.* 1985), inclusive o presente, mostraram a variação da espessura e dos contaminantes presentes na superfície dos implantes, dependendo do fabricante. As concentrações de contaminantes na superfície, bem como a reproductibilidade das condições químicas desta superfície podem ser um parâmetro de mensuração da qualidade na fabricação de implantes das diversas marcas comerciais disponíveis, visto que, desde a usinagem do titânio até a esterilização e embalagem, todos os cuidados são, muito provavelmente, fatores importantes para o sucesso da implantodontia, pois, possíveis falhas durante estes procedimentos poderiam, de alguma forma, interferir negativamente no processo de osseointegração.

Este trabalho abre uma linha de pesquisa, no sentido de tentar elucidar alguns questionamentos, tais como:

Qual a espessura ideal da camada de óxido para obtenção dos melhores resultados em termos de osseointegração?

Quais os possíveis meios de alterar a espessura da camada de óxido de titânio?

Quanto desfavorável é a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos para o resultado final da osseointegração?

Dessa forma, são necessários novos estudos com o objetivo de tentar responder estes e outros questionamentos.

CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, sob as condições experimentais apresentadas, conclui-se:

1. As amostras do grupo A (Nobel Biocare) apresentaram maiores espessuras da camada de óxido de titânio, seguido, em ordem decrescente, pelas amostras do Grupo E (Napio), B (3I), D (Titanium Fix) e grupo C (Master).
2. Os implantes do grupo A (Nobel Biocare) apresentaram a superfície da camada de óxido de titânio com ausência de contaminantes inorgânicos e a menor quantidade de contaminantes orgânicos em relação aos demais.
3. As amostras relativas aos implantes do grupo B (3I), apesar de terem apresentado mínimas concentrações de contaminantes inorgânicos, foram as que apresentaram maior percentual de contaminantes orgânicos.
4. As amostras relativas aos implantes do grupo E (Napio) apresentaram a maior variação, em termos qualitativos, de contaminantes inorgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- 1) ADELL, R. *et al.* A 15 year study of osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. **Int J Oral Surg**, Copenhagen, v.10, n.6, p.387-416, 1981.
- 2) ALBREKTSSON, T., JACOBSSON, M. Bone-metal interface in osseointegration. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.57, n.5, p.597-607, 1987.
- 3) ALBREKTSSON, T. *et al.* Osseointegrated oral Implants. A Swedish multicenter study of 8139 consecutively inserted Nobelpharma Implants. **J Periodontol**, Chicago, v.59, n.5, p.287-296, 1988.
- 4) ALBREKTSSON, T., SENNERBY, L. Direct bone anchorage of oral implants: clinical and experimental considerations of the concept of osseointegration. **Int J Prosthodont**, Carol Stream, v.3, n.1, p.30-41, 1990.
- 5) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard recommend practice for surface preparation and marking of metallic surgical implants.** Philadelphia, ATMS, 1976. (ASTM Standard F86)
- 6) APARICIO, C., OLIVÉ, J. Comparative surface microanalysis of failed Bränemark Implants. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.7, n.1, p.94-103, 1992.
- 7) BAIER, R.E., MEYER, A.E. Surface energetics and biological adhesion. In: MITTAL, K. L. **Phisicochemical Aspects of Polymer Surfaces**, New York, v.2, p.895, 1983.

* De acordo com a NBR-6023/89, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).
Abreviaturas de periódicos de conformidade com o "Medline".

- 8) BAIN, C.A., MOY, P.K. The association between the failure of dental implants and cigarette smoking. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.8, n.6, p.609-615, 1993.
- 9) BAIN, C.A. Smoking and implant failure: Benefits of a smoking cessation protocol. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.11, n.6, p.756-759, 1996.
- 10) BERGENDAL, T., ENGQUIST, B. Implants-supported overdentures. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.13, n.2, p.253-262, 1998.
- 11) BINON, P., WEIR, D., MARSHALL, S.J. Surface analysis of an original Brånemark implant and three related clones. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.7, n.2, p.168-175, 1992.
- 12) BRÄNEMARK, P.I. *et al.* Intra osseous anchorage of dental protheses. I- Experimental studies. **Scand J Plast Reconstr Surg**, Stockholm, v.3, n.2, p.81-100, 1969.
- 13) BRÄNEMARK, P.I. *et al.* Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10 year period. **Scand J Plast Reconstr Surg**, Stockholm, v.16, 1977. [Supplement].
- 14) BRÄNEMARK, P.I. *et al.* **Tissue-integrated protheses** : osseointegration in clinical dentistry. Chicago : Quintessence, 1985. 350p.
- 15) BRÄNEMARK, P.I. Introducion a la Oseointegration. In: BRÄNEMARK, P.I. ZARB, G.A., ALBREKTSSON, T. **Protesis Tejido-Integradas. La Oseointegración en la Odontologia Clínica**. Los Angeles, Quintessence, p.11-76. 1987.

- 16) BUSER, D. *et al.* Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants: a histomorfometric study in miniature pigs. **J Biomed Mater Res**, New York, v.25, n.7, p.889-902, 1991.
- 17) COCHRAN, D.L. A comparison of endosseous dental implant surfaces. **J Periodontol**, Chicago, v.70, n.12, p.1523-1539, 1999.
- 18) DAMEN, J.J.M., TEMCATE, J.M., ELLINGSEN, J.E. Induction of calcium phosphate precipitation by titanium dioxide. **J Dent Res**, Washington, v.70, n.10, p.1346-1349, 1991.
- 19) ERIKSSON, R.A., ALBREKTSSON, T. The effect of heat on bone regeneration: an experimental study in the rabbit using the bone growth chamber. **J Oral Maxillofac Surg**, Orlando, v.42, n.11, p.705-711, 1984.
- 20) HÄMMERLE, C.H.F, LANG, N.P. Tissue integration of oral implants. *In*: LANG, N.P., KARRING, T. (Eds.) **Proceedings of the first European Workshop on Periodontology**. London : Quintessence, 1994, p.297-316.
- 21) HANSSON, H.A., ALBREKTSSON, T., BRÄNEMARK, P.I. Structural aspects of the interface between tissue and titanium implants. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.50, n.1, p.108-113, 1983.
- 22) HELSING, M. Comparative surface analysis of four dental implant systems. **J Dent Ass South Afr**, Cape Yown, v.52, p.399-402, 1997.
- 23) HERSCHFUS, L. Evaluation of the present status of the implantodontics. **Oral Surg**, Saint Louis, v.12, p.800-813, 1959.
- 24) HODOSH, M., POVAR, M., SHKLAR, G. Plastic tooth implants with root channels and osseous bridges. **Oral Surg**, Saint Louis, v.24, p.831-836, 1967.

- 25) HOLMES, D.C., LOFTUS, J.T. Influence of bone quality on stress distribution for endosseous implants. **J Oral Implantol**, Abington, v.23, n.3, p.104-111, 1997.
- 26) HUTTON, J.E. *et al.* Factors related to success and failure rates at 3-years follow-up in a multicenter study of overdentures supported by Brånemark implants. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.10, n.1, p.33-42, 1995.
- 27) JAFFIN, R.A., BERMAN, C.L. The excessive loss of Brånemark fixtures in type IV bone: a five years analysis. **J Periodontol**, Chicago, v.62, n.1, p.2-4, 1991.
- 28) JEMT, T., LEKHOLM, U. Implants treatment in edentulous maxillae: a five year follow-up report on patients with different degrees of jaw resorption. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.10, n.3, p.303-310, 1995.
- 29) KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v. 2, n.2, p.69-75, 1983.
- 30) KASEMO, B., LAUSMAA, J. Biomaterial and implant surface: a surface science approach. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v. 3, n.4, p.247-259, 1988.
- 31) KLAUBER, C., LENZ, L., HENRY, P. Oxide thickness and surface contaminations of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.5, n.3, p.264-271, 1990.
- 32) KULIRALO, M. *et al.* Surface studies on titanium IMZ implants. **J Biol Buccale**, Paris, v.19, n.3, p.247-253, 1991.

- 33) LARSSON, C. *et al.* Bone response to surface modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and eletropolished implants with different oxide thickness. **Biomaterials**, Stoneham, v.17, n.6, p.605-616, 1996.
- 34) LARSSON, C. *et al.* Bone response to surface modified titanium implants: studies on electropolished implants with different oxide thickness and morfology. **Biomaterials**, Stoneham, v.15, n.13, p.1062-1074, 1994.
- 35) LAUTENSCHLAGER, E.P., MONAGHAN, P. Titanium and titanium alloys as dental materials. **Int Dent J**, London, v.43, n.3, p.245-253, 1993.
- 36) LEKHOLM, U., ZARB, G.A. Patient selection and preparation. *In*: BRÄNEMARK, P.I., ZARB, G.A., ALBREKTSSON T. (Eds.) **Tissue-integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry**. Chicago : Quintessence, 1985. p.199-209.
- 37) LEMONS, J.E. Dental implants biomaterials. **J Am Dent Assoc**, Chicago, v.121, n.6, p.716-719, 1990.
- 38) MACHNEE, C.H., *et al.* Identification of oxide layers of commercially pure titanium in response to cleaning procedure. **Int J Oral Maxillofac Implants**. Lombard, v.8, n.5, p.529-533, 1993.
- 39) MICHAELS, C.M. *et al.* Connective cell attachment to cpTi. **J Dent Res**, Washington, v.68, p.276, 1989. / abstract n. 759.
- 40) NAERT, I. *et.al.* A six year prosthodontic study of 509 consecutively inserted implants for the teratment of partial edentulism. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.67, n.2, p.236-245, 1992.

- 41) NASCENTE, P.A. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Rev Bras Aplicações Vácuo**, Rio de Janeiro, v.17, n.1, p.15-22, 1998.
- 42) NYGREN, H., TENGVALL, P., LUNDSTROM, I. The initial reactions of TiO_2 with blood. **J Biomed Mater Res.**, New York, v.34, n.4, p.487-492, 1997.
- 43) OLEFJORD, I., HANSSON, S. Surface analysis of four dental implants systems. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.8, n.1, p.32-40, 1993.
- 44) PARR, G.R., GARDNER, L.K., TOTH, R.W. Titanium: the mystery metal of implant dentistry. Dental materials aspects. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v. 54, n.3, p.410-414, 1985
- 45) PROCTOR, A., SHERWOOD, P.M.A. Data analysis techniques in X-Ray photoelectron Spectroscopy. **Anal Chem**, Washington, v.54, p.13, 1982.
- 46) RENOUEARD, F., RANGERT, B. **Fatores de Risco no Tratamento com Implantes**, São Paulo: Quintessence, p.13-28, 2001a.
- 47) RENOUEARD, F., RANGERT, B. **Fatores de Risco no Tratamento com Implantes**, São Paulo: Quintessence. p.47-49, 2001b.
- 48) ROBERTS, W.E. Bone tissue interface. **J dent Educ**, Washington, v.52, n.12, p.804-809, 1988.
- 49) SAWASE, T. *et al.* Spectroscopy studies of three osseointegrated implants. **J Dent**, Stoneham, v.26, n.2, p.119-124, 1998.
- 50) SCHENK, R.K., BUSER, D. Osseointegration: a reality. **Periodontol 2000**, Copenhagen, v.17, p.22-35. 1998.
- 51) SCHROEDER, A. *et al.* **Oral implantology: Basics**, ITI hollow cylinder sistem, New York : Thieme medical publishers, p.3, 1996a.

- 52) SCHROEDER, A. *et al.* **Oral implantology: Basics**, ITI hollow cylinder sistem, New York : Thieme medical publishers, p.37-58, 1996b.
- 53) SCOFIELD, J.H. Hartree Slater Subshell photoionization cross-section. **J Electron Spectrosc rel phenomena**, Amsterdam, v.8, p.129-137, 1976.
- 54) SMITH, D.C. *et al.* Dental implant materials. II. Preparative procedures and surface spectroscopic studies. **J Biomed Mater Res**, New York, v.25, n.5, p.1069-1084, 1991.
- 55) STEENBERG, V.D. A retrospective multicenter evaluation of the survival rate of osseointegrated fixtures supporting fixed partial protheses in the treatment of partial edentulism. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.61, n.2, p.217-223, 1989.
- 56) STROCK, A.E. Experimental work on a method for the replacement of missing teeth by direct implantation of a metal support into the alveolus. **Am J Orthod Oral Surg**, Saint Louis, v.25, p.467-472, 1939.
- 57) SULLIVAN, E.J. Fundamentals of the implant denture. **J. Prosth. Dent.**, Saint Louis, v.2, n.1, p.49-50, 1952.
- 58) SUNNY, M.C., SHARMA, C. P. Titanium protein interaction: changes with oxide layer thickness. **J. Biomater Appl.**, Lancaster, v.6, n.1, p.89-98, 1991.
- 59) TEHEMAR, S.H. Factors Afeecting Heat Generation During Implant Site Preparation: A Review of Biologic Observations and Futures considerations. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.14, n.1, p.127-136, 1999.

- 60) WAGNER, C.D., RIGGS, M., MOULDER, F., MUILENBERG, G.E. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. Eden Prairie Min: Perkin Elmer Corp., 1978.
- 61) WALIVAARA, C. *et al.* Titanium with diferent oxides: in vitro studies of protein adsortion and contact ativation. **Biomaterials**, Stoneham, v.15, n.10, p.827-834, 1994.
- 62) WEISS, C.M. A comparative analysis of fibro-osteal and osteal integration and other variables that affect long term bone maintenance around dental implants. **J Oral Impl**, Abington, v.13, n.3, p.467-487, 1987.
- 63) ZARB, G.A., SCHMITT, A. The longitudinal clinical effectiveness of osseointegrated dental implants: the Toronto study. Part I : Surgical results. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.63, n.4, p.451-457, 1990.